



SÍNTESE DE CATALISADORES DE NÍQUEL E RÊNIO SUPORTADOS EM CARVÃO ATIVADO PARA A HIDROGENAÇÃO DO FURFURAL E DO ÁCIDO LEVULÍNICO

Claudio Roberto Almeida de Abreu

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadores: Fabio Souza Toniolo
Priscilla Magalhães de Souza

Rio de Janeiro
Fevereiro de 2020

SÍNTESE DE CATALISADORES DE NÍQUEL E RÊNIO SUPORTADOS EM CARVÃO
ATIVADO PARA A HIDROGENAÇÃO DO FURFURAL E DO ÁCIDO LEVULÍNICO

Claudio Roberto Almeida de Abreu

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA
QUÍMICA.

Orientadores: Fabio de Souza Toniolo
Priscilla Magalhães de Souza

Aprovada por: Prof. Fabio de Souza Toniolo
Dra. Priscilla Magalhães de Souza
Dra. Elise Mota Albuquerque
Prof. Thiago de Melo Lima

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL
FEVEREIRO DE 2020

Abreu, Claudio Roberto Almeida de.

Síntese de catalisadores de níquel e rênio suportados em carvão ativado para a hidrogenação do furfural e do ácido levulínico / Claudio Roberto Almeida de Abreu – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2020.

XIII, 90 p.: il. 29,7 cm.

Orientadores: Fábio Souza Toniolo

Priscilla Magalhães de Souza.

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Engenharia Química, 2020.

Referências Bibliográficas: p. 73-80.

1. Hidrogenação 2. Furfural 3. Álcool Furfurílico 4. Ácido Levulínico 5. Gama-valerolactona 6. Catalisadores Ni-Re. I. Toniolo, Fabio Souza *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título

Agradecimentos

Primeiramente, gostaria de agradecer a minha mãe, Ana Lucia, que sempre apoiou meus estudos independente das dificuldades encontradas. A meu namorado Lucas e aos meus amigos, especialmente ao Klinsmann, que sempre estiveram por perto nas horas difíceis para me dar apoio.

Agradeço a meus orientadores Fabio e Priscilla, por toda a dedicação e ensinamentos passados durante essa jornada. A todo o pessoal do Núcleo de Catálise (NUCAT), em especial ao Macarrão, a Dora e a Letícia, devido à grande ajuda recebida durante as práticas no laboratório.

A prof. Mariana, do Laboratório de Tecnologia de Hidrogênio (LabTech), e a prof. Claudia, do Laboratório de Análise de Aromas (Laroma), por autorizar uso de equipamentos em seus respectivos laboratórios.

Por fim, agradeço a CAPES pelo apoio financeiro, pelo qual se não houvesse, este trabalho não poderia existir.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M. Sc.)

SÍNTESE DE CATALISADORES DE NÍQUEL E RÊNIO SUPORTADOS EM CARVÃO ATIVADO PARA A HIDROGENAÇÃO DO FURFURAL E DO ÁCIDO LEVLÍNICO

Claudio Roberto Almeida de Abreu

Fevereiro/2020

Orientadores: Fabio de Souza Toniolo
Priscilla Magalhães de Souza

Programa: Engenharia Química

Este trabalho avaliou o desempenho de catalisadores de níquel e rênio suportados em carvão ativado na hidrogenação do furfural (FAL) a álcool furfurílico (FOL) e do ácido levulínico (AL) a γ -valerolactona (GVL). Os catalisadores foram sintetizados por co-impregnação ao ponto úmido visando obter teores nominais de 5% (m/m) Ni e 0; 0,5; 1; 2 ou 5% (m/m) Re. Para a caracterização dos materiais, utilizou-se as técnicas de fisissorção de N₂ a 77 K, difração de raios X, redução à temperatura programada, análise termogravimétrica, e quimissorção de CO. Os testes catalíticos foram conduzidos em um reator batelada a diferentes temperaturas (60-150 °C para o FAL e 60-120 °C para o AL) e pressões de H₂ (10-30 bar para o FAL e 20-40 bar para o AL) em fase aquosa. Evidenciou-se a formação de uma liga metálica Ni-Re, ao passo que a adição do Re diminuiu a redutibilidade do Ni. Verificou-se um aumento da dispersão metálica (10% para 18%) com o aumento do teor de Re, exceto para o teor de 5% de Re (8%). Na hidrogenação do FAL, os catalisadores com melhores desempenhos foram 5%Ni-5%Re/C₅₀₀ (conversão = 79%, seletividade = 91%) e 5%Ni-5%Re/C₃₅₀ (conversão = 85%, seletividade = 97%). Na hidrogenação do AL, esses catalisadores também apresentaram melhor desempenho (conversão = 72%, seletividade = 97%). A temperatura de calcinação mostrou-se um parâmetro importante para a estabilidade dos catalisadores: após quatro ciclos de reuso, o catalisador 5%Ni-5%Re/C₃₅₀ perdeu 60% de atividade na conversão do FAL e 53% na conversão do AL, enquanto o catalisador 5%Ni-5%Re/C₅₀₀ apresentou pouca perda de atividade (7% para o FAL e 4% para o AL).

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M. Sc.)

SYNTHESIS OF NICKEL AND RHENIUM CATALYSTS SUPPORTED IN ACTIVE CARBON FOR THE HYDROGENATION OF FURFURAL AND LEVULINIC ACID

Claudio Roberto Almeida de Abreu

February/2020

Advisors: Fabio de Souza Toniolo
Priscilla Magalhães de Souza

Department: Chemical Engineering

This work evaluated the performance of nickel and rhenium catalysts supported on activated carbon in the hydrogenation of furfural (FAL) to furfuryl alcohol (FOL) and from levulinic acid (AL) to γ -valerolactone (GVL). The catalysts were synthesized by wetness co-impregnation in order to obtain nominal content of 5% (w/w) Ni and 0; 0.5; 1; 2 or 5% (w/w) Re. For the characterization of the materials, it was used the techniques of physisorption of N₂ at 77 K, X-ray diffraction, programmed temperature reduction, thermogravimetric analysis, and CO chemisorption. The catalytic tests were conducted in a batch reactor at different temperatures (60-150 °C for FAL and 60-120 °C for AL) and H₂ pressures (10-30 bar for FAL and 20-40 bar for AL) in aqueous phase. The formation of a Ni-Re metal alloy was evidenced, since the addition of Re reduced the reducibility of Ni. There was an increase in metallic dispersion (10% to 18%) with an increase in the Re content, except for the 5% Re content (8%). In the hydrogenation of FAL, the catalysts with the best performances were 5%Ni-5%Re/C₅₀₀ (conversion = 79%, selectivity = 91%) and 5%Ni-5%Re/C₃₅₀ (conversion = 85%, selectivity = 97%). In the hydrogenation of AL, these catalysts also showed the best performance (conversion = 72%, selectivity = 97%). The calcination temperature proved to be an important parameter for the stability of the catalysts: after four reuse cycles, the catalyst 5%Ni-5%Re/C₃₅₀ lost 60% of its activity in the conversion of the FAL and 53% in the conversion of the AL, while the 5%Ni-5%Re/C₅₀₀ catalyst showed a little loss of its activity (7% for the FAL and 4% for the AL).

Índice

1	Introdução	1
2	Revisão Bibliográfica	3
2.1	Biomassa Lignocelulósica	3
2.2	Biorrefinarias	4
2.3	Furfural e Álcool Furfurílico	6
2.3.1	O Furfural	6
2.3.2	O Álcool Furfurílico	9
2.3.3	Reação de Hidrogenação de Furfural a Álcool Furfurílico	12
2.4	Ácido Levulínico e Gama-Valerolactona	16
2.4.1	O Ácido Levulínico	16
2.4.2	A Gama-Valerolactona	19
2.4.3	Reação de Hidrogenação do Ácido Levulínico a Gama-valerolactona	24
2.5	Catalisadores Bimetálicos de Níquel e Rênio	31
3	Objetivos	34
4	Materiais e Métodos	35
4.1	Materiais	35
4.1.1	Reagentes e Padrões	35
4.1.2	Gases	35
4.2	Metodologia Experimental	36
4.2.1	Preparação dos Catalisadores	36
4.2.2	Caracterização do suporte, precursores e catalisadores	37
4.2.2.1	Fisissorção de N ₂ a 77 K	37
4.2.2.2	Difração de Raios X	37
4.2.2.3	Análise Termogravimétrica	39
4.2.2.4	Redução à Temperatura Programada	39
4.2.2.5	Quimissorção de CO	41
4.2.3	Testes Catalíticos	42
4.2.3.1	Reações de Hidrogenação	42
4.2.3.2	Análises Cromatográficas	43
5	Resultados e Discussão	46
5.1	Caracterização do suporte e dos catalisadores	46
5.1.1	Propriedades texturais	46
5.1.2	Propriedades Estruturais	48

5.1.3	Análise Termogravimétrica	52
5.1.4	Redução à Temperatura Programada	57
5.1.5	Quimissorção de CO.....	59
5.2	Testes Catalíticos	60
5.2.1	Hidrogenação do Furfural	60
5.2.1.1	Influência do Teor Metálico	60
5.2.1.2	Influência da Temperatura e da Pressão Reacional	63
5.2.1.3	Teste de Estabilidade.....	66
5.2.2	Hidrogenação do Ácido Levulínico	67
5.2.2.1	Influência do Teor Metálico	67
5.2.2.2	Influência da Temperatura e da Pressão Reacional	69
5.2.2.3	Testes de Estabilidade.....	70
6	Conclusão	71
7	Sugestões para Trabalhos Futuros	72
8	Referências	73
	Apêndice A.....	81
	Apêndice B.....	90

Lista de Figuras

Figura 2.1. Composição principal da biomassa lignocelulósica (ZAMPIERI, 2011).....	3
Figura 2.2. Produtos potenciais obtidos em refinaria de material lignocelulósico (Adaptado de KAMM <i>et al.</i> , 2006).	5
Figura 2.3. Fórmula estrutural do furfural	7
Figura 2.4. Esquema simplificado da obtenção do furfural a partir da hemicelulose (YAN <i>et al.</i> , 2014).	8
Figura 2.5. Principais produtos obtidos a partir do furfural e suas aplicações (LUO <i>et al.</i> , 2019).	9
Figura 2.6. Fórmula estrutural do álcool furfurílico.	10
Figura 2.7. Reação de conversão do furfural a álcool furfurílico	11
Figura 2.9. Fórmula estrutural do ácido levulínico.....	16
Figura 2.10. Principais rotas de obtenção do ácido levulínico (Adaptado de ALONSO <i>et al.</i> , 2013).	17
Figura 2.11. Principais produtos obtidos a partir do AL e suas aplicações (Adaptado de RACKEMANN e DOHERTY, 2011).	18
Figura 2.12. Fórmula estrutural da γ -valerotactona	19
Figura 2.13. Principais produtos obtidos a partir da GVL (ALONSO <i>et al.</i> , 2013).....	20
Figura 2.14. Principais rotas de obtenção da GVL a partir do AL (Adaptado de AL-NAJI <i>et al.</i> , 2016).	22
Figura 4.1. Diagrama simplificado da unidade multipropósito.....	40
Figura 5.1. Isoterma de adsorção-dessorção de N ₂ do suporte	46
Figura 5.2. (a) Difratogramas de raios X dos precursores catalíticos calcinados e (b) Ampliação dos picos de Ni entre 35° e 55°	48
Figura 5.3. (a) Difratogramas de raios X dos catalisadores reduzidos e passivados e (b) Ampliação dos picos de Ni entre 35° e 55°	50
Figura 5.4. Perfil de perda de massa do suporte	52
Figura 5.5. Perfil de perda de massa do catalisador 5%Ni/C.....	53
Figura 5.6. Perfil de perda de massa do catalisador 5%Re/C.....	53
Figura 5.7. (a) Perfil de redução dos catalisadores sinal m/z= 18 (b) Perfil de redução dos catalisadores sinal m/z = 15.....	57
Figura 5.8. Formas preferencias de adsorção do FAL em diferentes metais (CHEN <i>et al.</i> , 2018).....	62
Figura A.1. Isoterma de adsorção-dessorção de N ₂ a 77 K do catalisador 5%Re/C ...	81
Figura A.2. Isoterma de adsorção-dessorção de N ₂ a 77 K do catalisador 5%Ni/C.....	81

Figura A.3. Isoterma de adsorção-dessorção de N ₂ a 77 K do catalisador 5%Ni-0,5%Re/C.....	82
Figura A.4. Isoterma de adsorção-dessorção de N ₂ a 77 K do catalisador 5%Ni-1%Re/C	82
Figura A.5. Isoterma de adsorção-dessorção de N ₂ a 77 K do catalisador 5%Ni-2%Re/C	83
Figura A.6. Isoterma de adsorção-dessorção de N ₂ a 77 K do catalisador 5%Ni-5%Re/C	83
Figura A.7. Perfil de perda de massa do catalisador 5%Ni-0,5%Re/C	84
Figura A.8. Perfil de perda de massa do catalisador 5%Ni-1%Re/C	84
Figura A.9. Perfil de perda de massa do catalisador 5%Ni-2%Re/C	85
Figura A.10. Perfil de perda de massa do catalisador 5%Ni-5%Re/C	85
Figura A.11. Isoterma de quimissorção do catalisador 5%Re/C	86
Figura A.12. Isoterma de quimissorção do catalisador 5%Ni/C	86
Figura A.13. Isoterma de quimissorção do catalisador 5%Ni-0,5%Re/C	87
Figura A.14. Isoterma de quimissorção do catalisador 5%Ni-1%Re/C	87
Figura A.15. Isoterma de quimissorção do catalisador 5%Ni-2%Re/C	88
Figura A.16. Isoterma de quimissorção do catalisador 5%Ni-5%Re/C ₅₀₀	88
Figura A.17. Isoterma de quimissorção do catalisador 5%Ni-5%Re/C ₃₅₀	89
Figura B.1. Cromatograma padrão do ácido levulínico e possíveis produtos	90
Figura B.2. Cromatograma padrão do furfural e possíveis produtos.....	90

Lista de Tabelas

Tabela 2.1. Principais propriedades do furfural (Adaptado de YAN <i>et al.</i> , 2014).....	7
Tabela 2.2. Principais propriedades do álcool furfurílico (Adaptado de YAN <i>et al.</i> , 2014).	10
Tabela 2.3. Resumo de trabalhos sobre hidrogenação do FAL a FOL	13
Tabela 2.4. Principais propriedades do ácido levulínico (Adaptado de YAN <i>et al.</i> , 2015)	16
Tabela 2.5. Principais propriedades da GVL (Adaptado de TANG <i>et al.</i> , 2014).	20
Tabela 2.6. Resumo de trabalhos sobre hidrogenação do AL a GVL com catalisadores a base de metais nobres.	25
Tabela 2.7. Resumo de trabalhos sobre hidrogenação do AL a GVL com catalisadores a base de metais não-nobres	28
Tabela 4.1. Reagentes e padrões utilizados	35
Tabela 4.2. Teores metálicos desejados	36
Tabela 5.1. Propriedades texturais do suporte e dos catalisadores.....	47
Tabela 5.2. Propriedades cristalográficas dos catalisadores reduzidos.....	51
Tabela 5.3. Percentual aproximado de perda de massa do.....	56
suporte e dos precursores catalíticos	56
Tabela 5.4. Deslocamento do pico principal de formação de água ($m/z = 18$)	58
Tabela 5.5. Dispersão metálica dos catalisadores	59
Tabela 5.6. Influência do teor metálico na conversão do FAL e na taxa de formação do FOL.....	60
Tabela 5.7. Balanço de carbono para a reação de hidrogenação do FAL.....	60
Tabela 5.8. Influência do teor metálico na distribuição dos principais produtos.	61
Tabela 5.9. Influência da temperatura na conversão do FAL e distribuição dos principais produtos.....	64
Tabela 5.10. Influência da pressão na conversão do FAL e distribuição dos principais produtos.....	65
Tabela 5.11. Conversão e seletividade a FOL durante 4 ciclos de reuso	66
Tabela 5.12. Influência do teor metálico na conversão, na taxa de formação da GVL e na distribuição dos principais produtos.....	67
Tabela 5.13. Influência da temperatura na conversão do AL e distribuição dos principais produtos.....	69
Tabela 5.14. Influência da pressão na conversão do AL e distribuição dos principais produtos.....	69
Tabela 5.15. Conversão e seletividade a GVL durante 4 ciclos de reuso.....	70

Lista de Equações

Equação 4.1	38
Equação 4.2	38
Equação 4.3	38
Equação 4.4	38
Equação 4.5	441
Equação 4.6	444
Equação 4.7	444
Equação 4.8	444
Equação 4.9	444
Equação 4.10	444

Lista de Abreviaturas e Símbolos

- 1,2-PDO – 1,2 Pentanodiol
1,5-PDO – 1,5-Pentanodiol
2-PrOH – 2-Propanol
3-PTOL – 3-Pentanol
AAL - α -Angélica Lactona
AF – Ácido fórmico
AL – Ácido levulínico
BAL - β -Angélica Lactona
BC = Balanço de carbono
BET – Braunauer, Emmet e Teller
BJH – Barret, Joyner e Halenda
CFC – Cúbica de face centrada
CG – Cromatógrafo a gás
CG-MS – Cromatógrafo a gás acoplado ao espectrômetro de massas
CPNA – Ciclopentanona
CPOL - Ciclopentanol
DRX – Difração de Raios X
EtOH - Etanol
FOL – Álcool furfurílico
FAL – Furfural
GVL – γ -Valerolactona
Hap - Hidroxiapatita
HC – Hexagonal compacta
MF – 2-Metil-furano
MPV – Meerwein-Ponndor-Varley
MTHF – 2-Metil-tetrahidrofurano
 S_{BET} – Área específica calculada através do método BET
TGA – Análise termogravimétrica
THF – Tetrahidrofurano
THFA – Álcool tetrahidrofurfurílico
TPR – Redução à temperatura programada
T.R. – Tempo de retenção
WHSV - Velocidade espacial mássica (*Weight hourly space velocity*)

1 Introdução

O petróleo e seus derivados ainda são a principal fonte de energia utilizada no planeta. No entanto, sabe-se que a queima de combustíveis fósseis causa fortes impactos ambientais, como o aumento do efeito estufa. Diferentes fontes de energia renovável são buscadas como fontes complementares aos combustíveis fósseis, como: energia solar, geotérmica, eólica, hídrica e biomassa. (WANG *et al.*, 2018).

A biomassa é considerada a fonte complementar mais promissora dos combustíveis fósseis, visto que além de produzir energia, é a única fonte renovável capaz de produzir produtos químicos. A biomassa lignocelulósica é definida como toda matéria orgânica proveniente de vegetais ou resíduos agroindustriais, e, é composta principalmente de celulose, hemicelulose e lignina (HAN *et al.*, 2019).

A transformação de biomassa em produtos químicos vem sendo foco de pesquisa nos últimos anos. Dentre os diversos derivados da biomassa lignocelulósica, pode-se destacar o furfural (FAL), que é obtido a partir da hemicelulose, e o ácido levulínico (AL), que pode ser obtido a partir da celulose e da hemicelulose. Essas moléculas podem ser convertidas, posteriormente, em uma vasta gama de produtos químicos de alto valor agregado (GONG *et al.*, 2018).

O álcool furfurílico (FOL) e a γ -valerolactona (GVL) são produtos obtidos através da hidrogenação do FAL e do AL, respectivamente. O FOL é amplamente utilizado para a produção de resinas furânicas devido a suas propriedades físico-químicas, além de ser um importante intermediário na síntese de diversos produtos químicos, tais como o álcool tetrahydrofurfurílico (THFA), 2-metil-furano (2-MF), 2-metil-tetrahydrofurano (MTHF), dentre outros (LUO *et al.*, 2019). Já a GVL, possui aplicações diretas como solvente verde e como aditivos para combustíveis, além de ser intermediária na obtenção de alcanos com até 27 carbonos em sua cadeia (AL-NAJI *et al.*, 2016).

Dentre os metais mais utilizados na hidrogenação do FAL e do AL, destacam-se Ru, Pd e Pt. Contudo, são metais nobres, e, por conta de sua escassez e alto custo, catalisadores alternativos são almejados. Catalisadores de níquel são conhecidos pela alta capacidade hidrogenante, abundância e baixo custo. Entretanto, esses apresentam alta desativação devido a problemas com lixiviação, sinterização e/ou deposição de coque (GUPTA *et al.*, 2018).

Catalisadores bimetálicos de Ni e Re foram utilizados em reações de diversas áreas, tais como: desoxigenação do m-cresol a tolueno (YANG *et al.*, 2017), aminação redutiva de monoetanolamina (MA *et al.*, 2018) metanação de CO₂ (YUAN *et al.*, 2018), reforma a vapor do metano (WANG *et al.*, (2009), e hidrogenólise de compostos como o glicerol, xilitol e sorbitol (XIA *et al.*, 2019). Foi observado que a adição de Re nos catalisadores de Ni é capaz de aumentar a dispersão metálica e melhorar a estabilidade do catalisador diminuindo a lixiviação do mesmo (XIA *et al.*, 2019). Entretanto, esse catalisador ainda não foi estudado para as reações de hidrogenação do FAL e do AL.

O suporte utilizado também apresenta forte influência em ambas as reações. Utilizar suportes com alta área específica é mais vantajoso para ambas as reações, já que esses suportes tendem a apresentar uma maior dispersão da fase metálica, que é a fase ativa dessas reações (NEMANASHI *et al.*, 2018). Além disso, a reação de hidrogenação do AL, pode ocorrer através de diferentes rotas a depender do tipo de catalisador envolvido: o uso de catalisadores ácidos leva a formação de intermediários mais estáveis, diminuindo, assim, a seletividade a GVL (AL-NAJI *et al.*, 2016). Já a hidrogenação do FAL é uma reação complexa devido a possibilidade de formação de diversos subprodutos: o uso de catalisadores ácidos leva a reações de desidratação, por exemplo, favorecendo a formação de produtos indesejados, diminuindo a seletividade ao FOL (LUO *et al.*, 2019).

Sendo assim, esse trabalho terá como objetivo sintetizar novos catalisadores bimetálicos à base de Níquel e Rênio suportados em carvão ativado para serem utilizados em reações de hidrogenação: conversão do furfural em álcool furfurílico e conversão do ácido levulínico em γ -valerolactona.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Biomassa Lignocelulósica

Define-se biomassa como toda matéria orgânica proveniente de fontes animais ou vegetais. Por ser um recurso natural e renovável, o uso de biomassa vem se mostrando uma alternativa cada vez mais viável para a substituição de combustíveis fósseis.

A biomassa lignocelulósica corresponde à matéria orgânica proveniente diretamente de fontes vegetais e resíduos agroindustriais. Os materiais lignocelulósicos são constituídos de estruturas duras e fibrosas, e, são compostos majoritariamente por celulose (carboidratos C6), hemicelulose (carboidratos C5 e C6) e lignina (compostos aromáticos) (HAN *et al.*, 2019). A Figura 2.1 ilustra a composição principal do material lignocelulósico. A proporção de cada constituinte pode variar de acordo com o tipo de biomassa e com a localização do cultivo ou época de colheita.

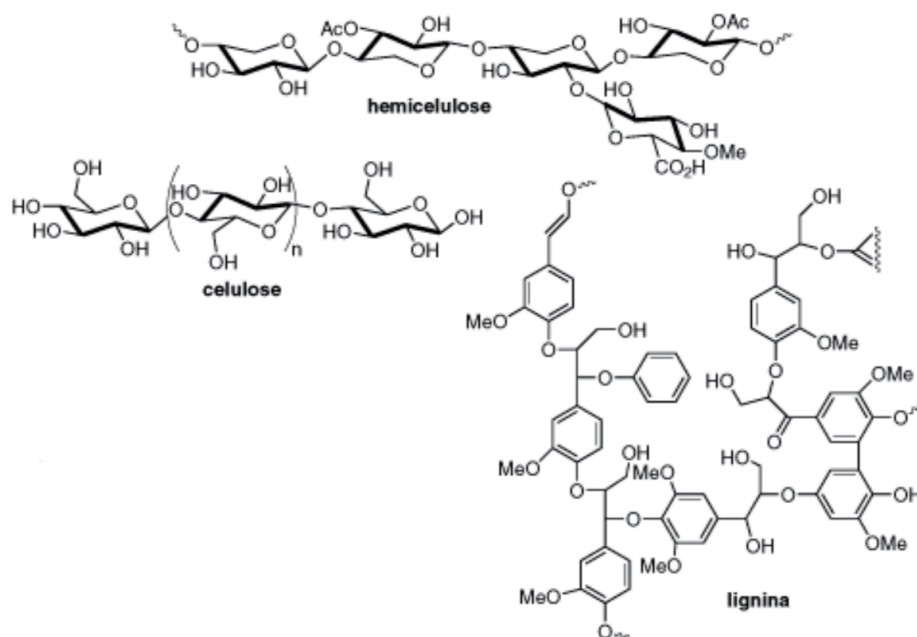


Figura 2.1. Composição principal da biomassa lignocelulósica (ZAMPIERI, 2011).

A celulose, classificada como um polissacarídeo ou carboidrato, corresponde a 40-60% (m/m) da biomassa lignocelulósica. É um polímero natural constituído apenas por um monômero, a glicose, que possui um anel de cinco átomos de carbonos e cinco grupamentos hidroxilas. Devido à presença desses grupamentos hidroxilas, cada anel é capaz de interagir entre si através de ligações de hidrogênio intra e intermoleculares, o que dão à celulose uma estrutura altamente cristalina, estabilidade química e grande resistência mecânica (DHYANI e BHASKAR, 2018).

Em contrapartida, a hemicelulose é um polímero amorfo complexo composto por diferentes monômeros, tais como hexoses (glicose, galactose, manose e ácido glucorônico) e pentoses (xilose e arabinose). Corresponde a 20-40% (m/m) da biomassa lignocelulósica. Enquanto a glicose apresenta uma estrutura cristalina resistente à hidrólise, a hemicelulose é facilmente hidrolisada por ácidos, bases ou enzimas (HAN *et al.*, 2019).

A lignina, por sua vez, é um polímero fenólico aromático, tridimensional e reticulado, que corresponde a 10-25% (m/m) da biomassa lignocelulósica. Desempenha um papel de ligação entre a celulose e a hemicelulose. O processamento da lignina é o mais difícil, devido a complexidade de sua estrutura fenólica (LEE *et al.*, 2019).

Além disso, dependendo da origem do vegetal, ainda podem ser encontrados, em pequenas quantidades, ácidos graxos, resinas, taninos, compostos nitrogenados e sais minerais de cálcio, potássio e magnésio na estrutura lignocelulósica (ZAMPIERI, 2011).

2.2 Biorrefinarias

A partir da biomassa lignocelulósica é possível obter produtos de interesse industrial com diversas aplicações, como ilustrado na Figura 2.2. Da fração lignina, pode-se obter produtos com aplicações na área de combustíveis, adesivos, aglutinantes, etc; da hemicelulose, pode-se obter estabilizantes, adesivos, emulsificantes e a xilose, capaz de gerar diversos produtos químicos, tais como nylons, resinas de furanos, etc; e da celulose, pode-se obter moléculas com aplicações na área de combustíveis, solventes, além de outras moléculas com aplicações na área de polímeros, solventes, lubrificantes, etc (KAMM *et al.*, 2006).

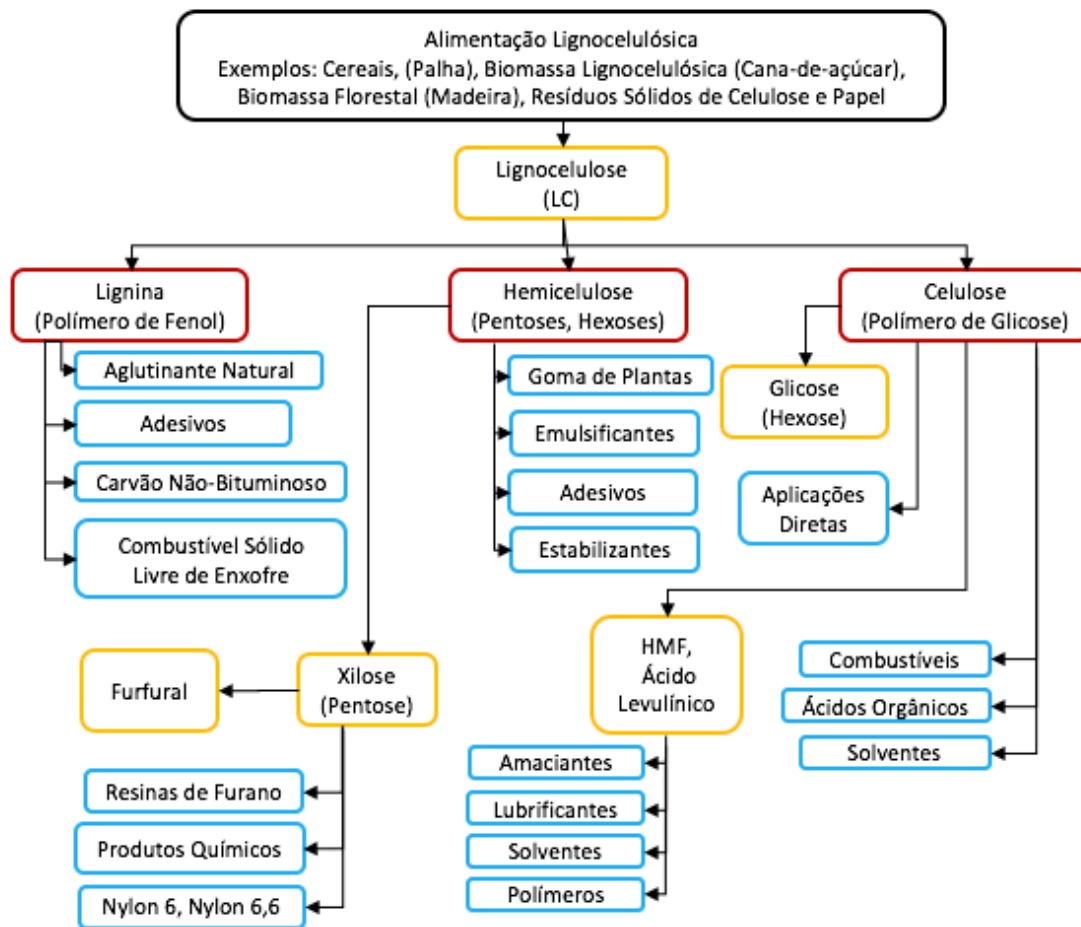


Figura 2.2. Produtos potenciais obtidos em refinaria de material lignocelulósico (Adaptado de KAMM *et al.*, 2006).

Uma biorrefinaria é um complexo industrial capaz de realizar um processamento sustentável de biomassa em uma grande variedade de produtos, tais como, alimentos, ração animal, químicos, materiais e bioenergia (biocombustíveis, eletricidade e calor). As biorrefinarias são capazes de converter uma grande variedade de matérias-primas, incluindo resíduos agrícolas, em diversos produtos, com maior eficiência energética e economia comparado aos processos tecnológicos convencionais (KAMM *et al.*, 2006).

O conceito de biorrefinaria está relacionado com o aproveitamento da biomassa de modo que se tenham cadeias de valor similares àsquelas dos derivados do petróleo. Entretanto, o aproveitamento da biomassa lignocelulósica é capaz de reduzir os impactos ambientais provenientes da disposição inadequada de resíduos agroindustriais, valorizando os recursos naturais e/ou culturas de determinada região (YAN *et al.*, 2015)

A conversão de biomassa pode ocorrer por duas principais vias: a rota termoquímica e a hidrolítica. A rota termoquímica engloba os processos de gaseificação (obtenção de gás de síntese), pirólise (obtenção de bio-óleo) e liquefação (obtenção de produtos liquefeitos). Já a rota hidrolítica, através de rotas bioquímicas ou catalíticas, é capaz de gerar biocombustíveis de segunda geração e moléculas plataforma, (CHEN *et al.*, 2018).

O processamento da biomassa lignocelulósica, geralmente, ocorre em duas etapas. A primeira consiste em um pré-tratamento da biomassa para separar suas três principais frações: celulose, hemicelulose e lignina. Já a segunda etapa, consiste em converter essas frações da biomassa nos produtos químicos de interesse (HUBER *et al.*, 2006).

Em 2004, o Departamento Norte-Americano de Energia listou 300 moléculas plataformas potenciais capazes de se tornar “blocos construtores” na indústria química, onde levou-se em conta os mercados potenciais de tais moléculas e de seus derivados, além da complexidade das técnicas de suas vias de síntese. Uma seleção prévia de 30 moléculas foi realizada incluindo o FAL entre elas. Na lista final, contendo a seleção de apenas 12 moléculas plataforma, encontra-se o AL. (BOZELL e PETERSEN, 2010).

A seguir, são apresentadas propriedades e aplicações gerais do furfural e do ácido levulínico, duas moléculas oriundas da biomassa lignocelulósica, cuja a conversão das mesmas pode resultar em uma grande variedade de produtos de interesse comercial. Dar-se-á destaque a produção de álcool furfurílico (FOL) e da γ -valerolactona (GVL), moléculas de grande interesse industrial, gerados a partir da hidrogenação catalítica destes compostos.

2.3 Furfural e Álcool Furfurílico

2.3.1 O Furfural

O furano-2-carbaldeído, conhecido comercialmente como furfural (FAL), é um composto orgânico aromático heterocíclico de fórmula molecular $C_5H_4O_2$. Possui odor característico de amêndoa e é solúvel em água e solventes orgânicos. Apresenta alta reatividade devido a presença de uma carbonila (grupo aldeídico) e da estrutura

do anel em sua cadeia. (LUO *et al.*, 2019). Sua fórmula estrutural é apresentada na Figura 2.3. As principais propriedades do FAL estão listadas na Tabela 2.1.

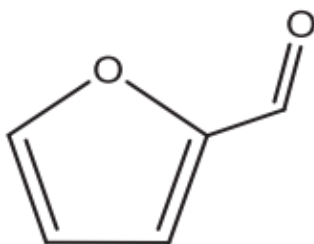


Figura 2.3. Fórmula estrutural do furfural

Tabela 2.1. Principais propriedades do furfural (Adaptado de YAN *et al.*, 2014).

Propriedade	Valor
Massa Molar	96,08 g mol ⁻¹
Densidade (25 °C)	1,16 g cm ⁻³
Ponto de Fusão	-36,5 °C
Ponto de Ebulição	161,7 °C
Solubilidade em H ₂ O	8,3 % m/m
Índice de Refração (20 °C)	1,5235
Calor de Vaporização (150 °C)	42,8 kJ mol ⁻¹

Não existe uma rota sintética disponível para a produção de furfural (MAMMAN *et al.*, 2008). O furfural é produzido exclusivamente a partir de pentoses derivadas da biomassa lignocelulósica, podendo ser obtido por processos constituídos de uma ou duas etapas.

No primeiro caso, a hemicelulose é hidrolisada a xilose em meio ácido e essa é prontamente desidratada ao furfural. Já no processamento em duas etapas, a hidrólise da hemicelulose ocorre em condições mais brandas seguida da desidratação da xilose. O processo em duas etapas apresenta como vantagem a maior produção de FAL (ESEYIN e STEELE, 2015). A Figura 2.4. ilustra as reações de obtenção do FAL a partir da hemicelulose.

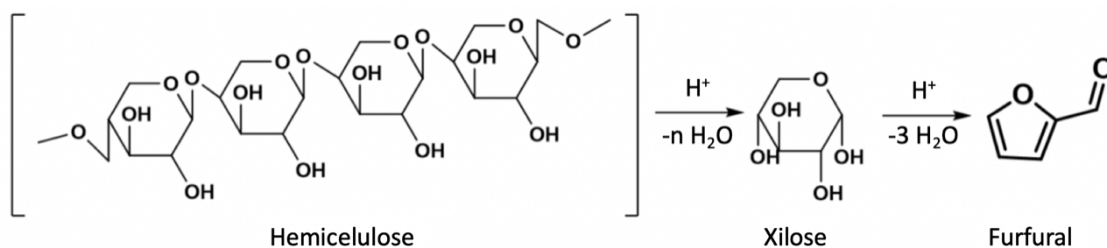


Figura 2.4. Esquema simplificado da obtenção do furfural a partir da hemicelulose (YAN *et al.*, 2014).

Embora a primeira unidade de produção comercial de FAL tenha sido implementada há quase 100 anos (1921, Estados Unidos pela empresa Quaker Oats), o rendimento atual de FAL nas unidades industriais ainda é baixo (~50%), devido a diversas reações paralelas (CHEN, 2018).

Em 2015, a capacidade de produção mundial de furfural foi de cerca de 300 mil toneladas por ano. Atualmente, a China é a maior produtora e exportadora mundial de FAL, em conjunto com a República Dominicana e a África do Sul. Estima-se que a China seja responsável por 80% da produção mundial de FAL e por 70% do consumo (MACHADO *et al.*, 2016). Atualmente, não há produção de FAL no Brasil, e, sua demanda no país visa atender basicamente processos de refino de óleos lubrificantes (BALTAR, 2014).

Devido a suas propriedades físicas, o FAL é considerado um solvente seletivo, pois é capaz de: remover aromáticos de óleos lubrificantes, melhorando a relação temperatura x viscosidade; remover aromáticos do diesel melhorando suas propriedades de ignição e sua capacidade de formar polímeros reticulados. Possui aplicações diretas quando usado como pesticida e fungicida, sendo utilizado no tratamento de sementes e plantas em crescimento contra fungos e nematoides (ZEITSCH, 2000).

Segundo BOZELL e PETERSEN (2010), o FAL é um dos químicos mais promissores para a produção de combustíveis e produtos químicos sustentáveis do século XXI. Sua aplicação é considerada uma alternativa na produção de plásticos, tintas e fertilizantes. Entretanto, a sua capacidade de produzir biocombustíveis é o que vem ganhando mais atenção nos últimos anos.

O FAL, atualmente, é a maneira mais viável de produzir compostos furânicos, como o FOL, furano, 2-metil-tetrahydrofurano (MTHF), 2-metil-furano (MF), dentre outros. Destes, destaca-se o FOL, já que cerca de 62% do FAL produzido mundialmente é convertido em FOL (YAN *et al.* 2014). A Figura 2.5. ilustra alguns dos principais produtos obtidos a partir do FAL.

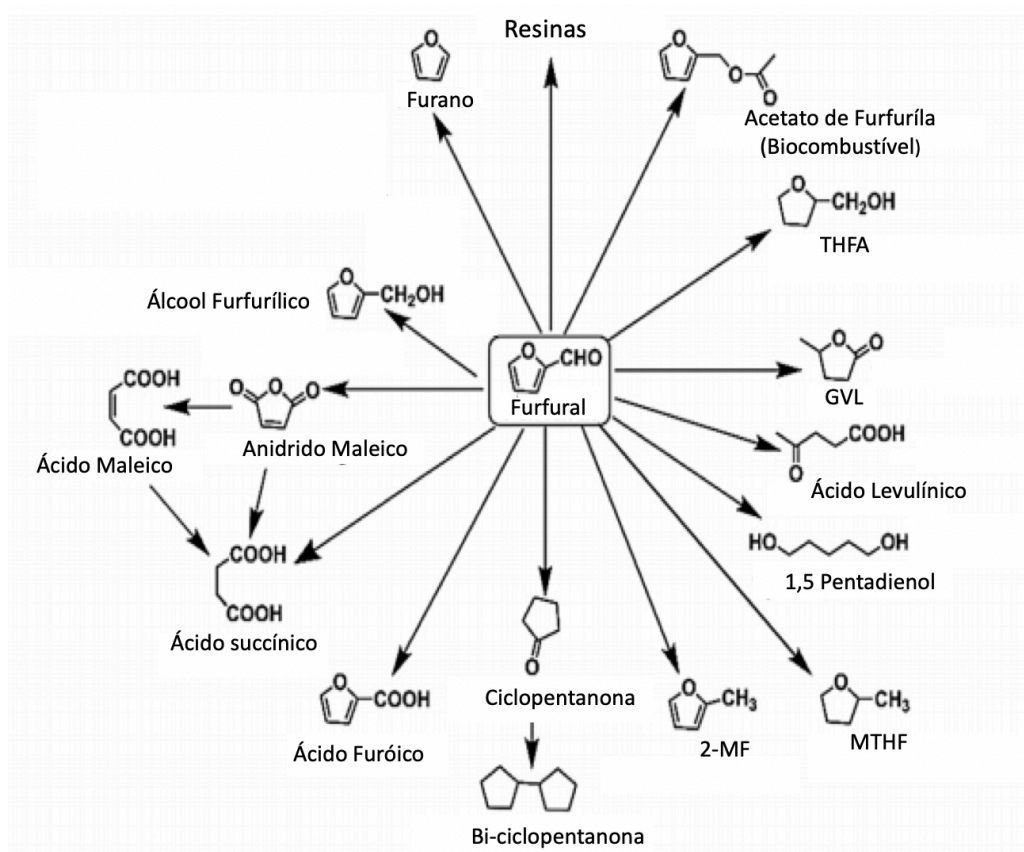


Figura 2.5. Principais produtos obtidos a partir do furfural e suas aplicações (LUO *et al.*, 2019).

2.3.2 O Álcool Furfurílico

O 2-furil-metanol, conhecido comercialmente como álcool furfurílico, é um composto orgânico incolor que contém um furano substituído com um grupamento hidroximetil, como mostrado na Figura 2.6. Apresenta fórmula molecular $C_5H_6O_2$ e é solúvel na maioria dos solventes orgânicos (YAN *et al.*, 2014). A Tabela 2.2 resume suas principais propriedades.

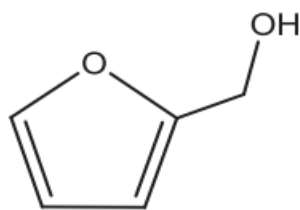


Figura 2.6. Fórmula estrutural do álcool furfurílico.

Tabela 2.2. Principais propriedades do álcool furfurílico (Adaptado de YAN *et al.*, 2014).

Propriedade	Valor
Massa Molar	98,10 g mol ⁻¹
Densidade (20 °C)	1,13 g cm ⁻³
Ponto de Fulgor	65 °C
Ponto de Ebulição	170 °C
Temperatura de Ignição	390 °C
Calor de Vaporização (150 °C)	64,4 kJ mol ⁻¹

Por volta dos anos 1990, a maior parte das indústrias de FOL na América do Norte, Europa e Japão encerraram suas atividades, devido à competitividade do baixo custo de produção de FOL na China. Atualmente, a China ainda lidera o mercado mundial de produção e consumo do FOL, sendo responsável por aproximadamente 60% da produção mundial em 2015 (IHS, 2016).

Cerca de 85% do FOL produzido mundialmente é utilizado para a produção de resinas furânicas (IHS, 2016). Devido às propriedades físico-químicas do FOL, essas resinas são termicamente estáveis e resistentes à ação de ácidos, álcalis e diversos solventes, e, por isso, são bastante utilizadas como revestimento para tubulações, fibras de vidro, componentes de aeronaves e peças automobilísticas (KAMM, GERHARDT e DAUTZENBERG, 2013). É utilizado na produção de resinas copoliméricas, espumas de baixo risco de incêndio, cimentos resistentes à corrosão, etc. O FOL ainda pode ser utilizado para a produção de aromatizantes, produtos farmacêuticos, pesticidas e solventes (SALNIKOVA *et al.*, 2019).

Além disso, o FOL é intermediário da síntese de uma vasta gama de produtos furânicos, dentre eles, o álcool tetrahydrofurfurílico (THFA), MTHF, 2-MF, compostos comumente utilizados como intermediários na indústria de biocombustíveis, defensivos agrícolas, revestimentos e produtos de limpeza e higiene (MALVEDA, 2011).

O FOL é obtido através da hidrogenação do FAL, na presença de um catalisador metálico, como mostrado na Figura 2.7. Essa reação pode ocorrer tanto em fase líquida, quanto em fase gasosa (YAN *et al.*, 2014).



Figura 2.7. Reação de conversão do furfural a álcool furfurílico

Durante a reação de hidrogenação do FAL uma grande quantidade de subprodutos pode ser formada. O produto obtido depende fortemente do tipo de catalisador a ser utilizado e das condições de reação: temperatura, pressão e concentração dos reagentes (LUO *et al.*, 2019). As possíveis reações primárias envolvem a redução da carbonila ou do anel furânico, enquanto as reações secundárias envolvem a hidrogenação não seletiva do anel, a descarbonilação e a hidrogenólise da ligação C-O.

Em geral, sabe-se que catalisadores metálicos favorecem as reações de hidrogenação, e que a presença de sítios ácidos promove reações indesejáveis de desidratação. Além disso, a seletividade a FOL é fortemente afetada pelo solvente utilizado, por exemplo, em meio alcoólico a diminuição da seletividade do FOL ocorre pela formação éteres. A Figura 2.8. ilustra os possíveis produtos obtidos a partir da hidrogenação do FAL.

A hidrogenação da carbonila do FAL gera o produto desejado, o FOL. Após a formação do FOL, caso ocorra a hidrogenação do anel, tem-se a formação do THFA. Tanto o FOL quanto o THFA podem sofrer desidratação, formando o MF e o MTHF, respectivamente. Além disso, o FOL e o THFA podem sofrer abertura de anel produzindo o 1,2-pentanodiol e o 1,5-pentanodiol. O FAL pode sofrer, também, uma reação de descarbonilação, gerando o furano, que ao ser hidrogenado, forma o THF. Além disso, o FAL pode ser hidrogenado e, em seguida, sofrer desidroxilação e, na presença de água e catalisadores ácidos, pode passar por uma série de reações, incluindo hidrogenação e rearranjo do anel, formando a ciclopentanona que, ao ser hidrogenada, forma o ciclopentanol (GUPTA *et al.*, 2019).

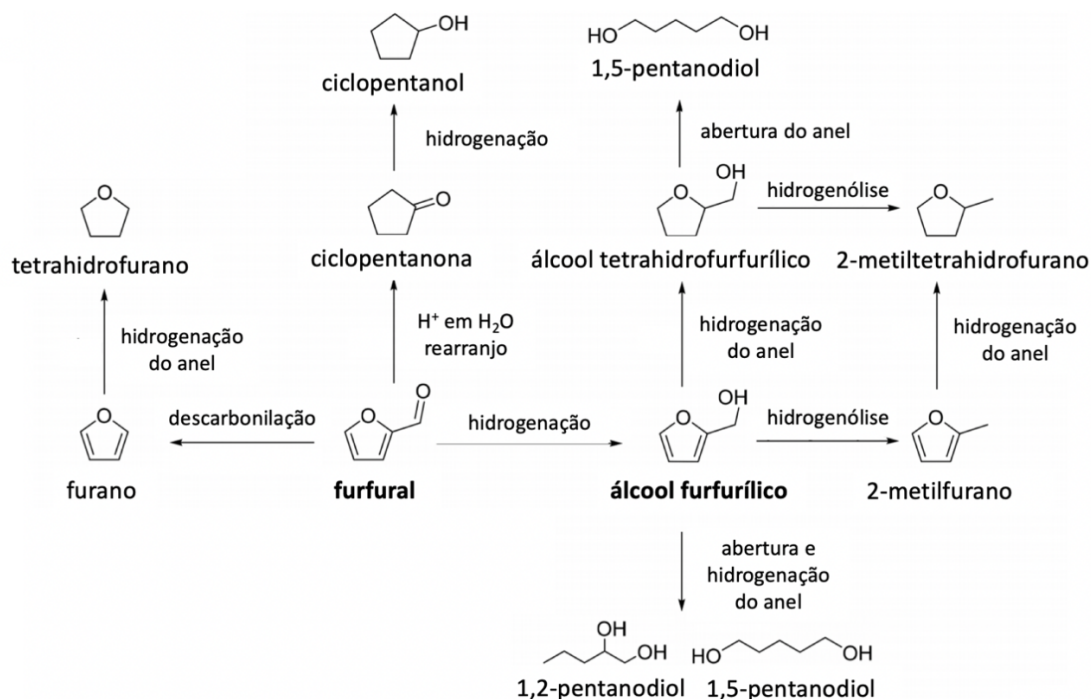


Figura 2.8. Possíveis produtos obtidos na hidrogenação do FAL (Adaptado de GUPTA *et al.*, 2019)

2.3.3 Reação de Hidrogenação de Furfural a Álcool Furfurílico

Industrialmente, é realizada via hidrogenação catalítica em fase líquida ou gasosa com emprego de catalisadores contendo cromo. Devido ao alto potencial cancerígeno do Cr, catalisadores a base de outros metais vem sendo cada vez mais buscados na literatura. Diferentes metais são empregados em reações de hidrogenação, dentre eles, destacam-se Pd, Ru, Pt, Rh, Cu e Ni (O'DRISCOLL *et al.*, 2017).

Diversos pesquisadores desenvolveram os mais variados sistemas catalíticos, com base em metais nobres, e não-nobres para essa síntese, como exemplificado na Tabela 2.6.

Tabela 2.3. Resumo de trabalhos sobre hidrogenação do FAL a FOL

Catalisador	T [°C]	P H ₂ [bar]	Tempo [h]	Solvente	Conversão [%]	Seletividade [%]	Referência
Ru/C					85	47	
RuSn _{0,4} /C	90	12,5	5	Água	95	90	MUSCI <i>et al.</i> , 2017
RuSn _{0,8} /C					90	62	
5% Pd/C					100	2	
3% Pd/C	180	20	5	2-PrOH	91	32	NGUYEN-HUY <i>et al.</i> , 2018
1% Pd/C					84	33	
0,5% Pd/C					35	30	
2% Pt/ SiO ₂					41	35	
2% Pd/ SiO ₂	100	20	5	EtOH	45	8	O'DRISCOLL <i>et al.</i> , 2017
2% Ni/ SiO ₂					29	5	
2% Cu/ SiO ₂					27	< 1	
ReO _x (1,4)/SiO ₂	200	40	4	Dodecano	63	40	TOLEDO <i>et al.</i> , 2019
ReO _x (1,4)/Al ₂ O ₃					55	35	
5% Ru/SiO ₂					20	100	
5% Ru/TiO ₂	20	10	5	Água	25	100	RAMIREZ-BARRIA <i>et al.</i> , 2018
5% Ru/Al ₂ O ₃					28	100	
5 % Ru/C					55	99	

MUSCI *et al.* (2017) realizaram um estudo sobre a reação de hidrogenação do FAL, em fase aquosa, com catalisadores bimetálicos de Ru e Sn suportados em carvão ativado, variando a razão molar de Sn/Ru de 0,1 a 0,8. Os testes catalíticos foram realizados em um reator batelada a 90 °C e 12,5 bar. Após 5 h de reação, observou-se que o catalisador monometálico de Ru apresentou alta conversão (85%), entretanto, baixa seletividade ao FOL (47%). Dentre os catalisadores bimetálicos, o RuSn_{0,4}/C apresentou maior conversão (95%) e seletividade a FOL (90%).

DONG *et al.* (2015) analisaram catalisadores de Cu suportados em diferentes materiais (SiO₂, Al₂O₃ e ZnO) na reação de hidrogenação do FAL em fase vapor em um reator contínuo. As condições de reação também foram analisadas. Concluiu-se que o uso de suportes ácidos levava a formação do 2-MF, enquanto o uso de um suporte de natureza neutra levava a formação do FOL. O uso de temperaturas mais elevadas também favorecia a formação do 2-MF. Ao utilizar um catalisador de Cu/SiO₂ nas condições de WHSV igual a 2,0 h⁻¹, temperatura igual a 140 °C, atingiu-se uma conversão de 76,8% e seletividade ao FOL de 82,1% e ao MF de 17,5%, e, ao aumentar a temperatura para 220 °C, a conversão aumentou para 100% e as seletividades para o FOL caiu para 14,4% e para o MF aumentou para 77,5%.

NGUYEN-HUY *et al.* (2018) estudaram o uso de nanopartículas de Pd suportadas em carvão ativado, variando o teor de Pd nos catalisadores. Os testes catalíticos foram realizados durante 5 h em um reator batelada, utilizando 2-PrOH como solvente e a uma temperatura e pressão de 180 °C e 20 bar, respectivamente. Observou-se que um tamanho menor de partícula aumentava a seletividade para a formação de FOL.

O'DRISCOLL *et al.* (2017) avaliaram o efeito de diferentes metais (Pt, Pd, Cu e Ni) suportados em SiO₂ para a conversão do FAL em FOL em meio alcoólico. Os testes reacionais foram realizados em um reator batelada a 100 °C e 20 bar durante 5 horas. Verificou-se que a Pt apresentou a maior seletividade (35%) ao FOL nas condições empregadas. A baixa seletividade pode ser explicada principalmente pelo uso do etanol como solvente, já que houve uma formação de subprodutos como o dietil acetal 2-furaldeído e o éter difurfurílico.

RAMIREZ-BARRIA *et al.* (2018) analisaram o uso de catalisadores de Ru suportados em diversos materiais (SiO₂, Al₂O₃, TiO₂ e carvão ativado). Os testes catalíticos foram realizados em um reator batelada em meio aquoso a uma pressão de

10 bar e uma temperatura de 20 °C por 5 horas. Observou-se uma maior conversão para o catalisador suportado em carvão ativado, o que pode ser explicado devido à maior área superficial e, conseqüentemente, maior dispersão metálica.

Da mesma forma, PARIKH *et al.* (2019) estudaram o efeito de diferentes suportes (SiC, Al₂O₃ e SiO₂) na reação de hidrogenação do FAL utilizando catalisadores bimetálicos de Ni e Co. O tamanho de cristalito médio encontrado nesses suportes foi de 5-8 nm para o SiO₂, 10-15 nm para Al₂O₃ e 25-30 nm para SiC. Como era esperado, a atividade foi correlacionada com esse fator da seguinte forma: SiO₂ > Al₂O₃ > SiC, mostrando, mais uma vez, que a reação é altamente dependente da dispersão metálica e, conseqüentemente, do tamanho de partícula.

DU *et al.* (2018) analisou diversas condições reacionais da reação de hidrogenação do FAL utilizando catalisadores de Cu e Pd suportados em carvão ativado utilizando ácido fórmico como fonte de hidrogênio. Os testes catalíticos foram realizados em um reator batelada a 170 °C durante 3 h na presença de diferentes solventes. Ao analisar o uso de diferentes solventes, percebeu-se que o uso de álcool levava a uma menor seletividade ao FOL devido à formação de subprodutos. Além disso, o uso de um catalisador bimetálico se mostrou promissor para essa reação, visto que a interação entre o Pd e o Cu diminuía a lixiviação de Cu.

TOLEDO *et al.* (2019) estudaram catalisadores de Re suportados em SiO₂ e Al₂O₃ na reação de hidrogenação do FAL em fase líquida. Os testes catalíticos foram realizados a 200 °C e 20 bar durante 4 h, utilizando dodecano como solvente. Dentre os principais produtos formados, obteve-se o FOL (produto majoritário) e o 2-MF. De acordo com o autor, a presença de ReO_x parcialmente reduzido contribuiu para a formação do 2-MF, devido a um aumento de acidez do catalisador causado pela acidez de Lewis do ReO_x.

Conforme pode ser visto na Tabela 2.3, a produção de álcool furfurílico a partir da hidrogenação do furfural vem sendo realizada empregando-se principalmente metais nobres tais como Pd, Pt e Ru e não nobres como Ni e Cu. Diversas condições experimentais foram exploradas (T = 20-200 °C, P = 10-40 bar, variados solventes e tempos de reação em torno de 4 e 5 h) sendo as condições reacionais mais brandas aplicadas a catalisadores de metais nobres.

2.4 Ácido Levulínico e Gama-Valerolactona

2.4.1 O Ácido Levulínico

O ácido 4-oxopentanóico, conhecido comercialmente como ácido levulínico, é um composto orgânico de fórmula molecular $C_5H_8O_3$, cuja fórmula estrutural está representada na Figura 2.9. Apresenta alta reatividade devido à presença de um grupamento carboxila e uma carbonila (grupamento cetônico) em sua cadeia, e, por isso, é classificado como um acetoácido. É um sólido cristalino a temperatura ambiente, solúvel em água e solventes orgânicos polares. As principais propriedades do AL estão listadas na Tabela 2.4 (YAN *et al.*, 2015).

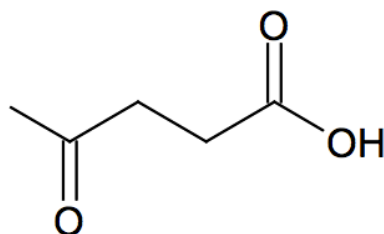


Figura 2.9. Fórmula estrutural do ácido levulínico.

Tabela 2.4. Principais propriedades do ácido levulínico (Adaptado de YAN *et al.*, 2015)

Propriedade	Valor
Massa Molar	116,11 g mol ⁻¹
Densidade	1,14 g cm ⁻³
Ponto de Fusão	37 °C
Ponto de Ebulição	246 °C
Índice de Refração (20 °C)	1,1447
Calor de Vaporização (150 °C)	0,58 kJ mol ⁻¹
Calor de Fusão	79,8 kJ mol ⁻¹
pKa	4,59

Geralmente, o AL é obtido através da hidrólise da celulose ou da hemicelulose, como ilustrado na Figura 2.10. A despolimerização da hemicelulose resulta em pentoses, sendo a xilose o principal produto. A xilose é desidratada, levando à formação do FAL, que ao ser hidrogenado gera o FOL. O FOL, finalmente, é hidrolisado, formando o AL (TANG *et al.*, 2014).

A despolimerização da celulose, que ocorre através de hidrólise ácida, leva à formação de hexoses, como a glicose. Em seguida, tem-se a isomerização da glicose para frutose, que, ao ser desidratada, forma o HMF. O HMF, por sua vez, é reidratado em meio ácido, gerando uma mistura equimolar de AL e ácido fórmico. (YAN *et al.*, 2015).

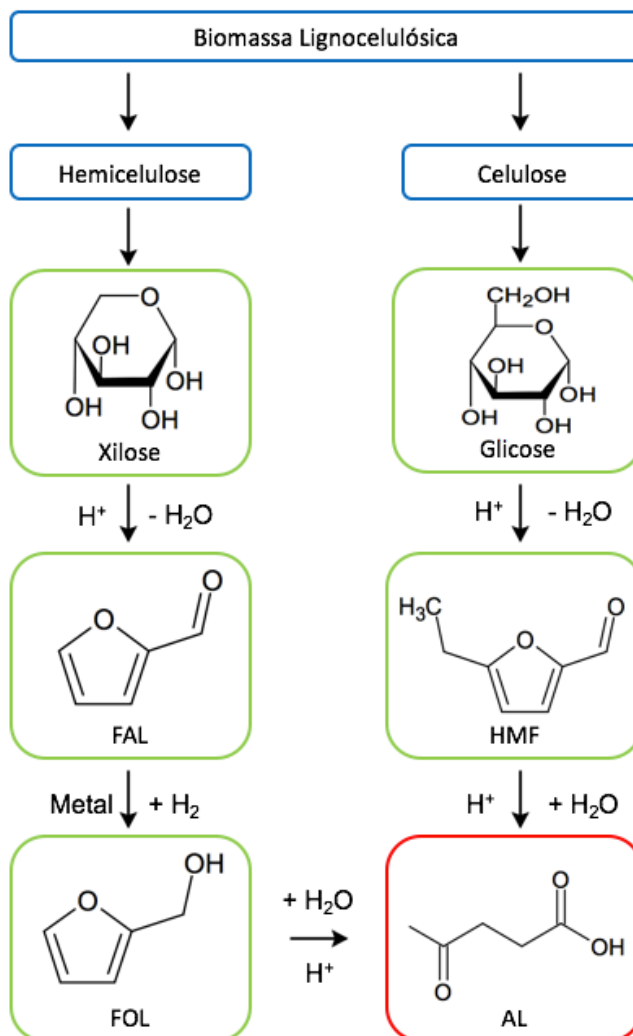


Figura 2.10. Principais rotas de obtenção do ácido levulínico (Adaptado de ALONSO *et al.*, 2013).

Devido a sua alta reatividade, o AL é de grande interesse industrial, capaz de dar origem a uma vasta gama de produtos químicos, como ilustrado na Figura 2.11. Encontra-se diversas aplicações para o AL, tais como fonte de resinas poliméricas, plastificantes, herbicidas, combustíveis, aditivos, corantes, indústria alimentícia e fármacos. (RACKEMANN e DOHERTY, 2011).

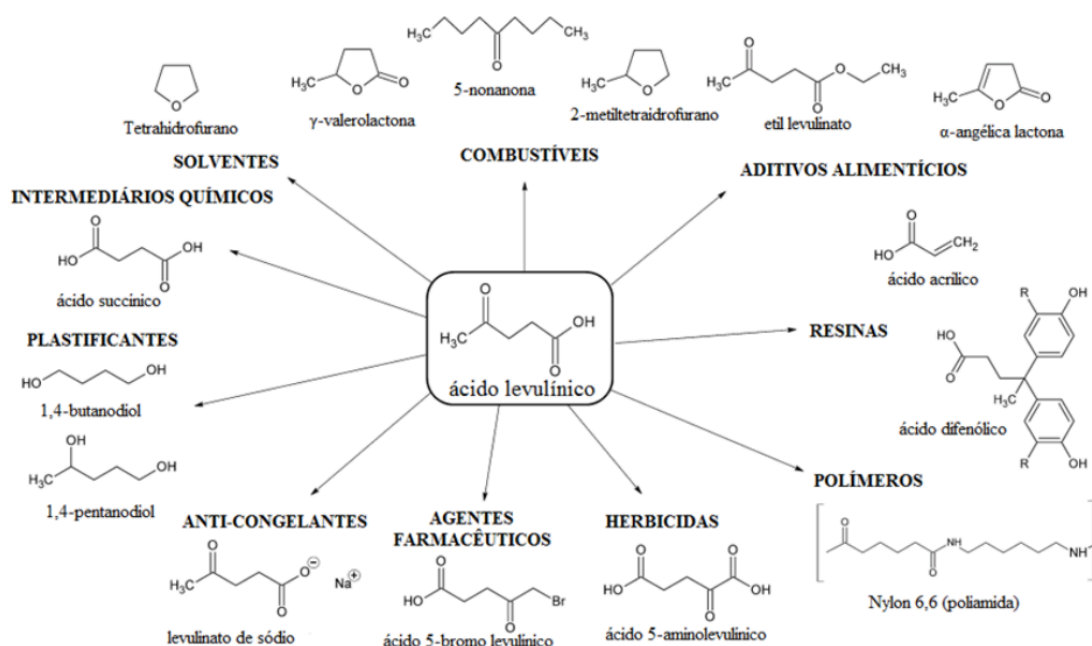


Figura 2.11. Principais produtos obtidos a partir do AL e suas aplicações (Adaptado de RACKEMANN e DOHERTY, 2011).

Derivados do AL como o MTHF, angélica lactonas, GVL, levulinato de etila, levulianto de butila e outros ésteres, são utilizados como aditivos para gasolina e diesel, a fim de melhorar seu desempenho. A GVL, por exemplo, quando misturada a gasolina, apresenta um desempenho semelhante à mistura gasolina/etanol, além de possuir uma menor pressão de vapor comparada ao etanol (HORVÁTH *et al.*, 2008).

Na indústria farmacêutica, destacam-se moléculas como o ácido delta-amino levulínico, que é utilizado como inseticida e herbicida e o sal de cálcio do AL, que pode ser utilizado no tratamento via intravenosa de tuberculose. Além de outros derivados heterocíclicos do AL que apresentam propriedades analgésicas (MORONE *et al.*, 2015).

A partir do AL, pode-se, ainda, produzir o ácido difenólico, que é utilizado na indústria de polímeros e outros produtos químicos, através da reação do AL com o fenol. Através de reações de oxidação, pode-se obter o ácido succínico, que é amplamente utilizado como aditivos alimentares e na indústria farmacêutica. Além disso, é possível obter outras moléculas plataformas como piridina, furfural e furanos a partir do AL (MORONE *et al.*, 2015).

Diversos trabalhos que estudam a conversão de AL em produtos de alto valor agregado podem ser encontrados na literatura: MANZER (2004) estudou a conversão do AL em α -metileno- γ -valerolactona, tendo a GVL como intermediário; GUO *et al.* (2019) avaliaram diversos catalisadores na conversão do AL a levulinato de etila; CARNEVALI *et al.* (2018) analisaram a conversão de AL a ácido succínico com o uso de peróxidos; SULTANA e FUJITANI (2017) estudaram o uso de AL como precursor de hidrocarbonetos BTX utilizando zeólitas como catalisador. Além disso, diversos autores têm estudado a hidrogenação do AL em GVL, foco deste trabalho.

2.4.2 A Gama-Valerolactona

A γ -valerolactona é um composto orgânico de fórmula molecular $C_5H_8O_2$, cuja fórmula estrutural está representada na Figura 2.12. É encontrada como um líquido incolor a temperatura ambiente e apresenta odor herbáceo. É um composto sustentável e promissor para a produção de outros produtos químicos, visto que a GVL é um produto obtido através de fontes renováveis que apresenta estabilidade química, biodegradabilidade e não-toxicidade (HORVÁTH *et al.*, 2008). A Tabela 2.5 apresenta as principais propriedades da GVL.

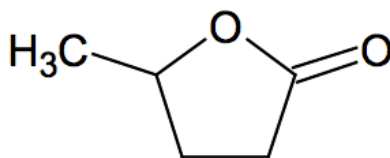


Figura 2.12. Fórmula estrutural da γ -valerolactona

Tabela 2.5. Principais propriedades da GVL (Adaptado de TANG *et al.*, 2014).

Propriedade	Valor
Massa Molar	100,12 g mol ⁻¹
Densidade	1,049 g cm ⁻³
Ponto de Fusão	-31 °C
Ponto de Ebulição	207 °C
Ponto de Fulgor	96 °C
Pressão de vapor (30 °C)	< 1 kPa
Pressão de vapor (70 °C)	2 kPa

Possui aplicações diretas quando usada como solvente verde na síntese de outros químicos e, é intermediário de diversos produtos na indústria de combustíveis e aditivos, polímeros e compostos de alto valor agregado, como ilustrado na Figura 2.13.

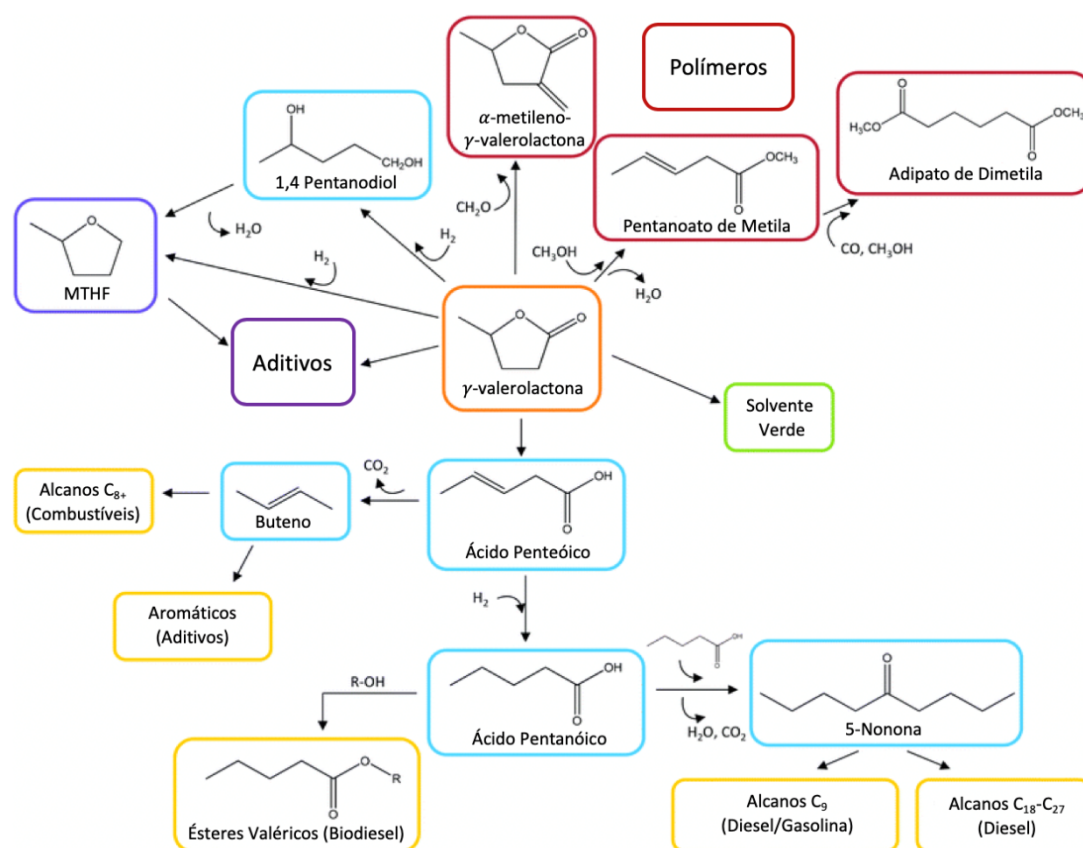


Figura 2.13. Principais produtos obtidos a partir da GVL (ALONSO *et al.*, 2013).

A partir da GVL, pode-se produzir muitos compostos de interesse na área de combustível. O MTHF, produzido a partir da hidrogenólise da GVL, é um biocombustível promissor, visto que pode ser adicionado à gasolina em até 70% e apresenta um número de octanagem de 87. Ésteres derivados do ácido valérico, possuem maior conteúdo energético quando comparado ao etanol e o butanol e maior polaridade em relação aos combustíveis convencionais. (ALONSO *et al.*, 2013).

Na indústria de polímeros, por exemplo, tem-se a produção de α -metileno- γ -valerolactona, um monômero acrílico capaz de aumentar a estabilidade térmica de alguns polímeros quando incorporado em sua estrutura (MANZER, 2004).

Assim como a conversão do FAL em FOL, a conversão do AL em GVL pode ocorrer em fase gasosa, líquida ou em meio supercrítico, com o uso de catalisadores homogêneos ou heterogêneos. Da mesma forma, a reação de hidrogenação do AL ocorrendo em fase líquida e com catalisadores heterogêneos tem sido apontada como mais vantajosa, já que em sistemas homogêneos há geração de uma alta quantidade de resíduos e há grande dificuldade de separação do catalisador do meio reacional, limitando sua aplicação em escala industrial (TANG *et al.*, 2014).

De acordo com a literatura, as três principais rotas de obtenção da GVL através do AL envolvem as reações de esterificação, hidrogenação e desidratação (AL-NAJI *et al.*, 2016), conforme exemplificado na Figura 2.14.

Em meio alcoólico e na presença de catalisadores ácidos, o AL pode sofrer esterificação. O éster formado, por sua vez, pode ser hidrogenado, regenerando o álcool previamente utilizado, e, formando a GVL. O AL pode, também, passar por uma reação de desidratação, na presença de catalisadores ácidos, para formar a α -angélica lactona (AAL), que pode sofrer isomerização para formar a β -angélica lactona (BAL) ou não. Ambas as lactonas formadas podem ser reduzidas para formar a GVL. Além disso, o AL pode ser reduzido para formar o ácido γ -hidroxivalérico, que, ao ser desidratado, forma a GVL. (AL-NAJI *et al.*, 2016).

É importante ressaltar que, assim como a redução do FAL, a redução do AL é possível somente com a presença de uma fonte de hidrogênio no meio reacional, seja pela decomposição do ácido fórmico, a partir de álcoois (reação de Meerwein-Ponndorf), ou, utilizando hidrogênio molecular.

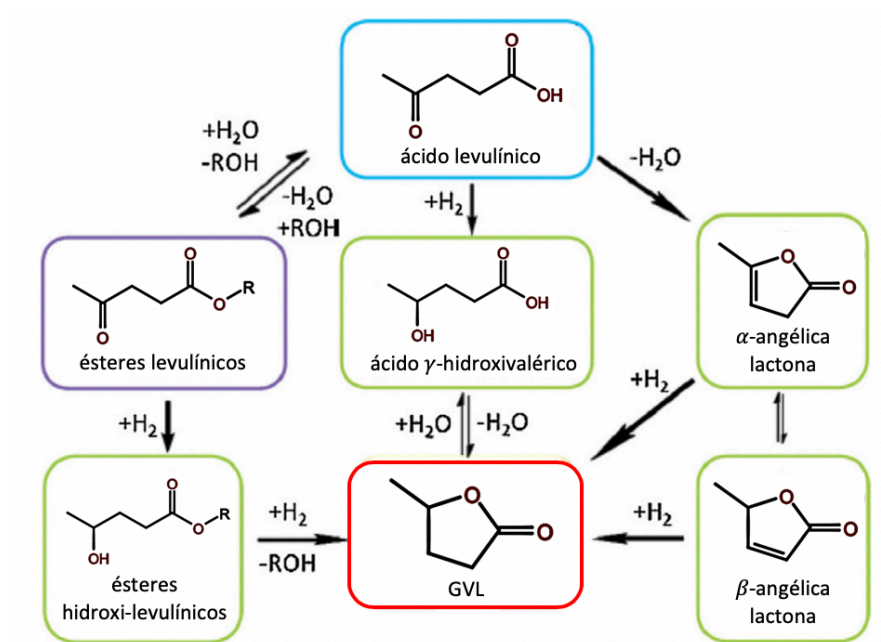


Figura 2.14. Principais rotas de obtenção da GVL a partir do AL (Adaptado de AL-NAJI *et al.*, 2016).

A reação pode ocorrer via transferência de hidrogênio. Aldeídos e cetonas podem ser reduzidos a álcoois através da redução de Meerwein-Ponndor-Varley (MPV). Neste caso, utiliza-se um álcool primário ou secundário como doador de hidrogênio para a reação, onde aldeídos e cetonas homólogas são formados, respectivamente. (WANG *et al.*, 2014). A vantagem de utilizar álcoois como fonte de hidrogênio é que por ser um solvente prótico, o álcool auxilia na doação de hidrogênio para a reação, entretanto, existe uma grande desvantagem, visto que dependendo das condições de temperatura e pressão, em meio alcoólico, o AL tende a formação de ésteres levulínicos e o FAL tende a formação de éteres.

Pode-se utilizar, também, ácido fórmico como fonte de hidrogênio para a reação. O uso do ácido fórmico é considerado uma fonte promissora, quando se trata da hidrogenação do AL, já que o ácido fórmico é formado em quantidades equimolares ao AL, quando obtido através da celulose. Assim, o hidrogênio necessário para a reação seria gerado *in situ* pela decomposição do ácido fórmico (YAN *et al.*, 2015). Entretanto, reações indesejadas, como reações de esterificação, diminuem a seletividade em relação a GVL.

Por último, pode-se utilizar hidrogênio molecular como fonte de hidrogênio para essa reação. Embora a produção mundial de H₂ seja dependente da reforma a vapor do metano, que é um processo de alto gasto energético e ambientalmente nocivo, o uso de H₂ como fonte de hidrogênio apresenta uma grande vantagem, a facilidade de separação do H₂ do meio reacional, e, por isso, ainda é a principal fonte de hidrogênio utilizada na literatura (TANG *et al.*, 2014).

As condições de reação interferem, fortemente, na rota a qual a reação se processará. O uso de temperaturas elevadas e catalisadores de natureza ácida, levam a desidratação do AL a AAL. Ao utilizar temperaturas moderadas e suportes de natureza neutra, a rota favorecida é a de formação do ácido γ -hidroxivalérico (SERRANO-RUIZ *et al.*, 2012).

A rota de conversão do AL está diretamente ligada com a fase na qual ela se processa. Segundo TANG *et al.* (2014), a hidrogenação em fase líquida, utilizando diversos catalisadores homogêneos e heterogêneos, leva à formação do ácido γ -hidroxivalérico, que, por ser um composto termicamente instável, é rapidamente convertido em GVL. Já a hidrogenação em fase gasosa, devido ao uso de altas temperaturas, o AL tende a formar a AAL através de uma reação de enolização, seguida de redução para formar a GVL.

É possível obter resultados interessantes em relação à conversão e seletividade quando a reação se processa em fase gasosa, entretanto, esse processo apresenta algumas desvantagens, por exemplo, o gasto energético é muito maior quando comparado à reação em fase líquida, visto que o AL apresenta alto ponto de ebulição (246 °C) (WRIGHT e PALKOVITS, 2012).

2.4.3 Reação de Hidrogenação do Ácido Levulínico a Gama-valerolactona

BRACA (1991) analisou a conversão do AL em GVL em um sistema homogêneo. A reação ocorreu a 150 °C e 100 bar em meio aquoso, utilizado iodocarbonil de rutênio ($\text{Ru}(\text{CO})_4\text{I}_2$) com HI ou NaI como co-catalisador. Uma conversão de 87% foi obtida com apenas 39,5 % de seletividade a GVL (apud YAN *et al.*, 2014).

Catalisadores homogêneos apresentam grandes vantagens devido à forte interação e à alta área de contato entre o substrato e o catalisador. Entretanto, a separação do catalisador é dificultada, o que aumenta o custo do processo. Os catalisadores heterogêneos podem ser separados do meio reacional com maior facilidade e, conseqüentemente, menor custo.

Sistemas catalíticos heterogêneos para a hidrogenação do AL começaram a ser estudados no início do século XX. Em 1930, SCHUETTE encontrou uma conversão a GVL de 87% após 44 horas de experimento a 3,0 bar e temperatura ambiente usando éter etílico como solvente, H_2 como fonte de hidrogênio e um catalisador de PtO_2 (apud TANG *et al.*, 2014). A partir de então, diversos pesquisadores desenvolveram os mais variados sistemas catalíticos, com base em metais nobres, para essa síntese, como exemplificado na Tabela 2.6.

Tabela 2.6. Resumo de trabalhos sobre hidrogenação do AL a GVL com catalisadores a base de metais nobres.

Catalisador	T [°C]	P H ₂ [bar]	Tempo [h]	Solvente	Conversão [%]	Seletividade [%]	Referência
5% Ir/C					95	40	
5% Rh/C					95	30	
5% Pd/C	150	55	2	Dioxano	90	30	MANZER, 2004
5% Ru/C					90	80	
5% Pt/C					80	15	
5% Ru/Hap					99	99	
5% Pt/Hap	70	50	4	Água	42	88	SUDHAKAR, 2014
5% Pd/Hap					26	90	
5% Ni/Hap					18	65	
5% Ru/TiO ₂					98	99	
5% Ru/SiO ₂	150	10	5	Dioxano	100	100	NEMANASHI <i>et al.</i> , 2018
5% Pt/TiO ₂					84	97	
5% Pt/SiO ₂					89	97	
5% Ru/TiO ₂	150	45	4	Dioxano	96	100	PISKUN <i>et al.</i> , 2018
5% Ru/TiO ₂				Água	86	92	
5% Ru/C	130	15	3	Dioxano	99	98	CHUANG <i>et al.</i> , 2018

MANZER (2004) realizou um *screening* de catalisadores contendo 5% (m/m) de diversos metais (Ir, Rh, Pd, Ru, Pt, Re e Ni) suportados em carvão ativado para a reação de hidrogenação do AL. As reações foram conduzidas em um reator batelada a 150 °C e 55 bar utilizando dioxano como solvente. Após 2 h, verificou-se que os catalisadores de Ir, Rh, Pd e Ru apresentaram uma conversão do AL acima de 90%, porém, apenas o Ru apresentou uma seletividade alta a GVL (80%), enquanto os demais catalisadores apresentaram seletividades abaixo de 50%. Ao aumentar o tempo reacional para 4 horas, foi possível obter uma conversão de 100% do AL com uma seletividade > 97% para a GVL com o catalisador a base de Ru.

SUDHAKAR (2014) verificou a atividade de catalisadores 5% (m/m) a base de Ru, Pt, Pd e Ni suportados em hidroxiapatita (Hap). Os testes catalíticos foram realizados em fase aquosa a 70 °C e 5,0 bar em um reator batelada. A atividade catalítica seguiu a seguinte ordem: Ru > Pt > Pd > Ni. Uma conversão de 99% e seletividade de 99% foram obtidas com o catalisador de Ru após 4 h. Identificou-se a formação de AAL e BAL, o que pode ser justificado pela acidez do catalisador proveniente da hidroxiapatita e de cloreto residual presente na superfície do catalisador. O Ru mostrou-se o mais seletivo a GVL.

NEMANASHI *et al.* (2018) utilizaram diversos catalisadores à base de Ru e Pt suportados em materiais mesoporosos (TiO₂ e SiO₂). Os testes catalíticos foram realizados a 150 °C, 10 bar em um reator batelada e na presença de diferentes solventes, como água e dioxano. Observou-se que o tamanho médio das partículas era de 1,4 nm para o Ru e 1,7 nm para a Pt e que a dispersão obtida em ambos os casos foi a mesma. O Ru mostrou ser mais eficiente que a Pt. Além disso, os catalisadores suportados em SiO₂ mostraram maior atividade que os suportados em TiO₂, devido à grande área de superfície do SiO₂, já que promove uma boa dispersão e minimiza a aglomeração das partículas.

O efeito do suporte também foi avaliado por AL-SHAAL *et al.* (2012), que verificaram a atividade de catalisadores de 5% (m/m) Ru suportados em carvão ativado, SiO₂, Al₂O₃ e TiO₂. Nesse estudo, os testes catalíticos foram realizados em um reator autoclave a 130 °C e 20 bar, usando 2-PrOH como solvente. Após 2 h de reação, o catalisador suportado em carvão ativado foi o que apresentou melhores resultados (uma conversão de 100% e seletividade a GVL de 87%) devido ao fato de apresentar maior área específica e, conseqüentemente, maior dispersão da fase ativa.

PISKUN *et al.* (2018) estudaram o efeito dos parâmetros de síntese do catalisador de Ru/TiO₂ na reação de hidrogenação do AL a GVL, variando a natureza do precursor do metal e as condições da etapa de calcinação e/ou redução. O desempenho catalítico foi avaliado após 4 horas a uma pressão de 45 bar em um reator batelada e na presença água (90 °C) ou dioxano (150 °C) como solvente. Os diferentes protocolos de preparação levam a catalisadores com diferentes tamanhos médios de partículas de Ru. Uma atividade ótima foi encontrada para tamanhos médios de cerca de 1 a 5 nm, confirmando que a reação é sensível à estrutura.

CHUANG *et al.* (2018) analisaram a hidrogenação do AL a GVL em meio aquoso na presença de catalisadores de Ru suportados em diferentes materiais: carvão ativado, nanotubos de carbono e γ -Al₂O₃. Foram investigados os efeitos do suporte do catalisador, pressão, temperatura e concentração inicial de AL a fim de obter as condições ótimas para o alto rendimento e seletividade a GVL. Observou-se que a cinética de reação é favorecida com o aumento da temperatura e que o equilíbrio é favorecido com o aumento da pressão. Para concentrações mais altas de AL, o H₂ é rapidamente consumido no início da reação, diminuindo a pressão do meio, deslocando o equilíbrio, e, conseqüentemente, diminuindo a conversão. O catalisador com 5% Ru/C mostrou um desempenho catalítico superior em comparação aos demais a 100 °C e 20 bar de 0,10 g mL⁻¹ AL concentração em solução aquosa. Este desempenho superior foi atribuído devido à maior dispersão do metal sobre o carbono.

É possível notar que tanto em catalisadores homogêneos, quanto em catalisadores heterogêneos, o Ru se destaca como o metal mais utilizado para esta reação, sendo capaz de atingir altas conversões e seletividade em condições brandas de reação (temperatura e pressão baixas). Entretanto, por ser um metal nobre, os custos de produção desse catalisador se tornam muito elevados, com isso, estudos utilizando metais não-nobres começaram a ser realizados a fim de buscar catalisadores com menores custos.

A Tabela 2.7 apresenta dados de catalisadores e condições de reação de alguns estudos realizados empregando-se metais não-nobres na hidrogenação do AL a GVL.

Tabela 2.7. Resumo de trabalhos sobre hidrogenação do AL a GVL com catalisadores a base de metais não-nobres

Catalisador	T [°C]	P H ₂ [bar]	Tempo [h]	Solvente	Conversão [%]	Seletividade [%]	Referência
20% Ni-Fe/C	130	20	2	2-PrOH	63	84	WANG <i>et al.</i> , 2018
20% NiO-Fe ₂ O ₃ /C					24	69	
Ni/MgAlO _{2,5}	130	30	1	Dioxano	23	23	JIANG <i>et al.</i> , 2016
Ni/MgAlO _{2,5}	140				45	45	
Ni/MgAlO _{2,5}	150				65	62	
Ni/MgAlO _{2,5}	160				100	100	
15% Ni/Al ₂ O ₃	200	50	4	Água	100	92	HENGST <i>et al.</i> , 2015
Cu _{0.8} /Al ₂ O ₃	180	14	4	THF	3	97	ZHANG, 2014
Ag _{0.8} /Al ₂ O ₃					31	99	
Cu _{0.8} Ag _{0.8} /Al ₂ O ₃					100	99	
5% Cu/Al ₂ O ₃	265	30	3	Água	82	76	PUTRAKUMAR <i>et al.</i> , 2015
Ni/Hap	140	30	3	Dioxano	8	8	GUPTA <i>et al.</i> , 2018
CuNi/Hap					100	100	

JIANG *et al.* (2016) analisaram a influência do uso de catalisadores de Ni (40% m/m) em suportes mistos de MgO e Al₂O₃ com diversas proporções de Mg e Al. Os testes catalíticos foram realizados em um reator batelada a 160 °C e 30 bar por 1 hora. Foi observado que os catalisadores com o suporte misto apresentaram uma maior área superficial que os suportados apenas em MgO ou em Al₂O₃, conseqüentemente, apresentando uma maior dispersão do Ni. Uma conversão muito maior foi obtida utilizando o suporte misto (100%) comparada aos outros suportes (43% para o MgO e 21,6% para o Al₂O₃). Além disso, o autor observou que a variação da composição do suporte não apresentou influência significativa na seletividade a GVL, visto que todas as reações apresentaram seletividade entre 94 e 99,7%.

Da mesma forma, PUTRAKUMAR *et al.* (2015) investigaram a hidrogenação do AL em GVL em fase gasosa utilizando catalisadores de Cu suportados em alumina, variando o teor de cobre de 2 a 20 % (m/m). Foi observado uma maior conversão nos catalisadores com até 5% (m/m) de Cu, devido uma maior dispersão das partículas na superfície do catalisador, e, conseqüentemente, um menor tamanho médio de partículas (1,86 nm). Esse resultado é condizente com os obtidos em estudos com metais nobres, mostrando que a reação é sensível a estrutura. O catalisador com 5% de Cu apresentou maior conversão (98%) e maior seletividade (87%). Entretanto, em todos os casos, o catalisador mostrava uma rápida desativação em poucas horas, devido a lixiviação do Cu.

A fim de estudar novos catalisadores para o processo de hidrogenação do AL a GVL, ZHANG (2018) analisou catalisadores a base de Ag e Cu suportado em γ -Al₂O₃. Os testes catalíticos foram realizados a 180 °C, 14 bar e utilizando tetrahidrofurano (THF) e água como solvente. Em fase aquosa, percebeu-se intensa lixiviação do metal no catalisador que continha apenas Cu (163,3 ppm) enquanto em THF a lixiviação foi cerca de cinco vezes menor (33 ppm). Pode-se concluir que o tipo de solvente influencia fortemente na lixiviação do metal. Ao utilizar um catalisador bimetálico, a lixiviação do Cu foi bem menor: 1,7 ppm em fase aquosa e < 0,1 ppm em THF. Segundo o autor, o Ag é capaz de prevenir a lixiviação do Cu mantendo-o na forma de Cu⁰ e, que o *spillover* do hidrogênio realiza um papel significativo na redução da lixiviação do Cu.

WANG *et al.* (2018) estudaram a produção de GVL a partir do AL tanto por utilizando catalisadores bimetálicos de Ni e Fe suportados em carvão ativado. Os testes catalíticos foram realizados em um reator batelada durante 2 h, utilizando 2-PrOH como solvente, 20 bar, 130 °C para a hidrogenação direta e 180 °C para a transferência de hidrogênio. Ao analisar as fases presentes no catalisador, notou-se apenas a presença de uma liga metálica de Ni e Fe (Ni:Fe = 3:1), enquanto em outras proporções (Ni:Fe = 1:1 e 1:3) eram encontrados Ni e Fe metálicos e Fe₃O₄. O catalisador bimetálico preparado com uma proporção Ni:Fe de 3:1 apresentou o melhor desempenho, o que pode ser explicado devido a formação apenas da liga metálica. Além disso, analisou-se o efeito da temperatura de calcinação do catalisador. Como esperado, o aumento da temperatura de calcinação promoveu o aumento do tamanho médio das partículas metálicas (500 °C = 10 nm, 600 °C = 24,1 nm e 700 °C = 33,5 nm). Sob as condições ótimas de reação (130 °C, 20 bar e 2 h), o catalisador atingiu uma conversão de AL e seletividade de GVL de 93,8% e 95,5% via rota de hidrogenação direta e 99,7% e 99,5% via rota de transferência de hidrogênio.

GUPTA *et al.* (2018) estudaram o efeito de catalisadores compostos por Cu e Ni suportados em hidrotalcitas com diferentes teores de Cu e Ni na reação de hidrogenação do AL a GVL. Os testes catalíticos foram realizados durante 3 h a uma pressão de 30 bar e 140 °C, na presença de diversos solventes (água, metanol, etanol e dioxano). Foi visto que a atividade catalítica aumenta com o aumento do teor de Cu. A incorporação de Ni no catalisador aumenta a seletividade para a formação de GVL e, a formação de ligas com o Cu evita a lixiviação de cobre metálico. Além disso, observou-se que em meio alcoólico, uma seletividade menor era alcançada, devido à formação de subprodutos, tais como: levulinato de metila e levulinato de etila.

Catalisadores de 15% Ni/Al₂O₃ foram preparados por HENGST *et al.* (2015) a fim de estudar a influência do solvente, realizou-se a reação de hidrogenação do AL a 10 bar e 150 °C durante 6 h em água e diversos álcoois (metanol, etanol, 2-propanol, 1-butanol e 1-pentanol). Foi verificado que a conversão era maior com uso de álcoois, porém a seletividade a GVL diminuía, pois favorecia a formação de ésteres. Uma conversão de 100% com seletividade de 92% foi alcançada utilizando água como solvente, porém, com o uso de temperaturas mais elevadas (200 °C).

De acordo com as Tabelas 2.6 e 2.7, observa-se que a dispersão do metal e o tamanho da partícula metálica são fatores que influenciam fortemente na reação. Visto que a reação é sensível a estrutura, é necessário que o tamanho médio de partículas metálicas seja pequeno (na faixa de 1 a 5 nm) e que um suporte com maior área superficial é capaz de gerar altas dispersões e partículas menores. Além disso, é desejável que o catalisador apresente um carácter neutro, visto que na presença de catalisadores ácidos a seletividade a GVL é menor, devido à formação de subprodutos indesejados.

Além disso, pode-se observar que a reação de hidrogenação do AL a GVL, assim como a de hidrogenação do FAL, vem utilizando principalmente catalisadores a base de Ru, Pt, Ni e Cu em uma variada condição experimental. Devido ao baixo custo e alta capacidade hidrogenante, decidiu-se utilizar catalisadores bimetálicos de Ni neste trabalho. Também serão investigados catalisadores de Ni e Re, pois o metal nobre pode aumentar a dispersão metálica do sistema catalítico. É importante destacar que não há na literatura relato sobre o estudo de sistemas de Ni e Re para as reações de hidrogenação do ácido levulínico e do furfural, e, portanto, essa lacuna será um dos focos deste trabalho experimental.

2.5 Catalisadores Bimetálicos de Níquel e Rênio

Em geral, catalisadores bimetálicos possuem propriedades diferentes das dos seus respectivos metais. Em termos de reatividade, modificar a superfície de um metal, pode gerar um novo caminho reacional, modificar a estabilidade de intermediários e/ou suprir a presença de reações competitivas e/ou indesejadas. As mudanças observadas nos catalisadores bimetálicos são atribuídas tanto aos efeitos ligantes (ou eletrônicos: a estrutura eletrônica do adsorvato é modificada devido aos átomos vizinhos) como os efeitos de *ensemble* (distribuição de tipos de sítios reacionais) (LARSEN *et al.* CHORKENDORFF, 1999).

Catalisadores bimetálicos de Ni e Re foram utilizados em reações de diversas áreas, tais como: desoxigenação do m-cresol a tolueno (YANG *et al.*, 2017), aminação redutiva de monoetanolamina (MA *et al.*, 2018) metanação de CO₂ (YUAN *et al.*, 2018), reforma a vapor do metano (WANG *et al.*, (2009), e hidrogenólise de compostos como o glicerol, xilitol e sorbitol (XIA *et al.*, 2019).

WANG *et al.* (2003) avaliaram a resistência frente à desativação de catalisadores bimetálicos de Ni-Re suportados em Al₂O₃ na reação de reforma à vapor do metilciclohexeno. O catalisador Ni-Re mostrou uma atividade superior aos demais catalisadores. Além disso, ao comparar com o catalisador monometálico de Ni, para uma carga contendo um teor de enxofre de 20 ppm, o catalisador Ni-Re apresentou alta resistência a desativação por envenenamento, com uma conversão de 93%, enquanto o catalisador monometálico de Ni não apresentou conversão alguma.

ZHANG *et al.* (2014) investigaram os efeitos da presença de Re em catalisadores de Ni, suportados em carvão ativado, na reação de conversão do sorbitol em glicóis. Foi observado que a presença de Re era capaz de impedir a sinterização das partículas de Ni durante o processo de redução e aumentar a capacidade de adsorção de moléculas de hidrogênio nos sítios metálicos, aumentando, assim, o rendimento da reação.

YANG *et al.* (2017) sintetizaram catalisadores bimetálicos de Ni e Re suportados em SiO₂ e os testaram na reação de hidrodessoxigenação do m-cresol. Comparado ao catalisador monometálico de Ni, o catalisador bimetalico foi capaz de aumentar a taxa de reação de hidrodessoxigenação em até 6 vezes. Esse resultado foi atribuído à formação de uma liga metálica Ni-Re, onde a presença do Re foi capaz de quebrar a superfície contínua de Ni em conjuntos menores (efeito geométrico) e, reduzir a densidade de elétrons da banda d de Ni (efeito eletrônico).

MA *et al.* (2018), sintetizaram catalisadores de Ni e Re suportados em Al₂O₃ para avaliar os efeitos de um catalisador bimetalico na reação de aminação redutiva da monoetanolamina. Foi observado que, com a adição de Re, é possível obter partículas metálicas menores, aumentando, assim, a dispersão metálica. Durante a reação, as partículas de Ni apresentaram maior estabilidade, o que contribuiu para um melhor desempenho catalítico, quando comparado ao catalisador monometálico de Ni.

XIA *et al.* (2019) utilizaram catalisadores bimetalicos de Ni e Re suportados em carvão ativado na reação de hidrogenação da xilose em xilitol em fase aquosa. Foi observado que, em contraste com os catalisadores monometálicos de Ni, o catalisador bimetalico apresentou melhores desempenhos, atingindo rendimentos de até 98% após 1 h de reação, a 140 °C e 20 bar. Os autores conseguiram obter uma liga Ni-Re, onde a presença do Re foi capaz de aumentar a dispersão metálica. Além disso, o catalisador bimetalico se mostrou mais estável, mostrando que a presença do Re foi capaz de diminuir a lixiviação do Ni durante a reação.

Como é possível observar, a presença de Re é capaz de aumentar a dispersão metálica das partículas de Ni, e, diminuir os problemas de desativação causados por lixiviação das partículas metálicas e sinterização do catalisador. E, como não foram encontrados trabalhos utilizando catalisadores de Ni e Re nas reações de hidrogenação do FAL e do AL, decidiu-se investigá-los neste trabalho.

3 Objetivos

O principal objetivo deste trabalho é desenvolver catalisadores ativos e seletivos para a produção de álcool furfurílico e γ -valerolactona a partir das reações de hidrogenação do furfural e do ácido levulínico, respectivamente. Os catalisadores monometálicos e bimetálicos de níquel e rênio suportados em carvão ativado foram escolhidos para este estudo.

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Estudar as propriedades texturais, de superfície, morfológicas e estruturais do suporte, dos precursores e dos catalisadores utilizados, empregando diferentes técnicas de caracterização;
- Avaliar o efeito da adição de rênio em diferentes concentrações (0,5; 1,0; 2,0 e 5,0 %m/m) no desempenho de catalisadores de níquel (5,0 %m/m) suportados em carvão ativado;
- Realizar a reação de hidrogenação do FAL sob diferentes temperaturas (60, 90, 120 e 150 °C) e pressões (10, 20 e 30 bar) para verificar as variações na conversão e na distribuição de produtos;
- Realizar a reação de hidrogenação do AL sob diferentes temperaturas (60, 90 e 120 °C) e pressões (20, 30 e 40 bar) para verificar as variações na conversão e na distribuição de produtos;

4 Materiais e Métodos

4.1 Materiais

4.1.1 Reagentes e Padrões

Tabela 4.1. Reagentes e padrões utilizados

Composto	Pureza (%)	Fornecedor
Ácido Levulínico	98	Sigma-Aldrich
Álcool Furfurílico	98	Sigma-Aldrich
Álcool Tetrahidrofurfurílico	99	Sigma-Aldrich
α -Angélica Lactona	98	Sigma-Aldrich
Carvão Ativado	-	Merck
Furano	99	Sigma-Aldrich
Furfural	99	Sigma-Aldrich
2-Metil-furano	99	Sigma-Aldrich
2-Metil-tetrahidrofurano	99	Sigma-Aldrich
Nitrato de Níquel Hexa- hidratado	99,9999	Sigma-Aldrich
Óxido de Rênio VII	99,9995	Sigma-Aldrich
Tetrahidrofurano	99	Sigma-Aldrich
γ -Valerolactona	99	Sigma-Aldrich

(-) não informado ou não há.

4.1.2 Gases

- CO (Air Products, 99,995% de pureza);
- He (Air Products, 99,9995% de pureza);
- H₂ (Air Products, 99,995% de pureza);
- N₂ (Air Products, 99,995% de pureza).

4.2 Metodologia Experimental

4.2.1 Preparação dos Catalisadores

Os catalisadores de Ni e Re foram preparados através do método de co-impregnação ao ponto úmido, com os teores mássicos calculados mostrados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2. Teores metálicos desejados

Nomenclatura	% (m/m) Ni	% (m/m) Re
5%Ni/C	5,0	0
5%Ni-0,5%Re/C	5,0	0,5
5%Ni-1%Re/C	5,0	1,0
5%Ni-2%Re/C	5,0	2,0
5%Ni-5%Re/C	5,0	5,0
5%Re/C	0	5,0

Primeiramente, pesou-se a massa necessária de suporte (carvão ativado) e dos precursores a serem utilizados (nitrato de níquel hexa-hidratado e óxido de rênio VII). Em seguida, os precursores foram solubilizados em água destilada, de acordo com o volume necessário para o preenchimento dos poros do suporte.

As soluções previamente preparadas foram, então, misturadas, gerando uma única solução que foi gotejada lentamente ao suporte. Durante a impregnação, realizou-se uma secagem de 1 h a 110 °C a fim de retirar o excesso de água. Após a impregnação, realizou-se uma secagem durante a noite a 110 °C para retirar toda a água presente no meio.

Por fim, as amostras foram calcinadas a 500 °C por 3 h sob uma corrente de N₂ com vazão de 60 mL min⁻¹ com uma rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. A fim de comparar o efeito temperatura de calcinação, o catalisador 5%Ni-5%Re/C foi calcinado, também, a 350 °C (10 °C min⁻¹, 3 h, 60 mL min⁻¹ N₂). Esses catalisadores foram nomeados 5%Ni-5%Re/C₅₀₀ e 5%Ni-5%Re/C₃₅₀.

4.2.2 Caracterização do suporte, precursores e catalisadores

4.2.2.1 Fisissorção de N₂ a 77 K

Utilizou-se a técnica de fisissorção de N₂ para obter as propriedades texturais dos materiais utilizados. As análises foram realizadas no equipamento *Micrometrics ASAP (Accelerated Surface Area and Porosity)* modelo 2020. As amostras, previamente pesadas, foram submetidas a um tratamento sob vácuo a 300 °C por aproximadamente 24 h de modo a garantir a eliminação de água e outros possíveis contaminantes adsorvidos para que a análise não fosse comprometida.

Após o tratamento, as amostras foram novamente pesadas para a determinação de sua massa real. A adsorção física de N₂ a 77 K foi acompanhada por medidas de pressão relativa (P/P_0) e do volume adsorvido de N₂ para cada condição.

Por fim, a determinação da área específica foi realizada empregando-se o método de B.E.T., enquanto a determinação do volume de poros e diâmetro médio de poros foi realizada empregando-se o método B.J.H. de dessorção.

4.2.2.2 Difração de Raios X

A técnica de difração de raios X (DRX) foi utilizada para a identificação das fases cristalinas presentes no material, para o cálculo do tamanho dos cristalitos e dos parâmetros de rede. Todas as análises foram realizadas no Laboratório de Tecnologia de Hidrogênio (LabTech) da Escola de Química/UFRJ.

Utilizou-se um difratômetro modelo Miniflex da marca RIGAKU operando a 30 kV e 15 mA, com radiação incidente proveniente de um tubo de Cu ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), e, variando o ângulo de radiação de 10 ° a 90 °, com velocidade de 2 ° min⁻¹ e passo de 0,05 °. Os difratogramas obtidos experimentalmente foram comparados com os disponibilizados pelo programa JADE 5, a fim de identificar as fases presente nas amostras.

O cálculo de diâmetro de cristalito foi realizado com base na equação de Scherrer (Equação 4.1). Já os parâmetros de rede do Ni, Re e das ligas Ni-Re foram calculados de acordo com a Lei de Bragg (Equação 4.2) e as equações que descrevem a distância entre dois planos nas redes cristalinas de Bravais cúbica (Equação 4.3) e hexagonal (Equação 4.4).

$$D = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{Equação 4.1})$$

$$n \lambda = 2 d \sin(\theta) \quad (\text{Equação 4.2})$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2+l^2}{a^2} \quad (\text{Equação 4.3})$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2+hk+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{Equação 4.4})$$

Onde:

D = diâmetro do cristalito [nm];

k = constante de proporcionalidade = 0,89;

λ = comprimento de onda da radiação [nm];

β = largura à meia altura do pico de maior intensidade [rad];

θ = ângulo de incidência da radiação [rad].

n = 1,0

d = distância entre dois planos de uma rede cristalina [nm];

h, k, l = índices de Miller;

a, b, c = parâmetros de rede da célula unitária (b = a em todos os casos).

4.2.2.3 Análise Termogravimétrica

Realizou-se uma análise termogravimétrica a fim de acompanhar a perda de massa observada durante o aquecimento dos precursores secos, já que essas estão associadas às reações de decomposição dos agentes precursores utilizados. A análise foi realizada em um equipamento HITACHI STA 7300. Foi realizado um aquecimento até 800 °C com uma rampa de 10 °C min⁻¹ sob uma vazão de N₂ de 60 mL min⁻¹.

4.2.2.4 Redução à Temperatura Programada

A técnica de redução à temperatura programada (TPR) foi utilizada para determinar a temperatura de síntese dos catalisadores. A análise constituiu-se em adicionar a um reator de quartzo, em formato de U com 6 mm de diâmetro externo, aproximadamente, 100 mg o precursor calcinado para que o mesmo fosse aquecido até 800 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e vazão de H₂ de 50 mL min⁻¹. Previamente a análise, o material foi submetido a uma temperatura de 150 °C (com uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹) durante 1 hora sob uma vazão de He de 50 mL min⁻¹, a fim de retirar a umidade presente na amostra.

Os gases de saída do reator foram analisados por espectroscopia de massas a fim de acompanhar a redução dos óxidos pela formação de H₂O. Para isso, foram monitorados os sinais dos íons $m/z = 16$, 17 e 18. A fim de monitorar a degradação do suporte, os sinais referentes ao CH₄ ($m/z = 15$) e CO₂ ($m/z = 32$ e 44) também foram monitorados.

Os experimentos de TPR foram realizados em uma unidade multipropósito de bancada apresentada na Figura 4.1. Na unidade multipropósito, os gases são alimentados individualmente. O ajuste da vazão dos gases foi realizado por controladores de vazão massiva do tipo MKS, modelo Type 247. Há ainda a possibilidade de utilizar N₂ na composição da corrente de *loop*, cuja vazão é ajustada por uma válvula micrométrica.

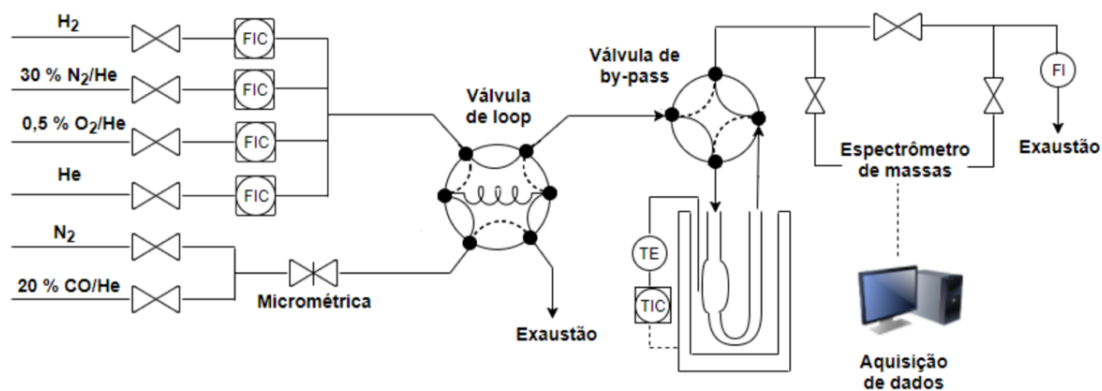


Figura 4.1. Diagrama simplificado da unidade multipropósito

A válvula de 6 vias, ou válvula de *loop*, permite duas configurações representadas pelas linhas contínua e pontilhada. Na primeira configuração, a corrente principal passa pelos canais da válvula sendo enviada para a válvula de *by-pass*, enquanto a corrente de *loop* passa pelo *loop* e segue para a exaustão.

Na segunda configuração, há a passagem da corrente principal pelo *loop* que arrasta o gás ali contido para a válvula *by-pass*, enquanto a corrente de *loop* passa por um dos canais da válvula de 6 vias e é enviada a exaustão. A válvula de 4 vias, ou válvula de *by-pass*, também permite duas configurações, possibilitando a passagem da corrente principal pelo reator ou diretamente para a saída de gases.

Por fim, a corrente principal segue para um espectrômetro de massa da marca *Pfeiffer Vacuum*, modelo QME 200, onde uma pequena alíquota do efluente gasoso é analisado pelo monitoramento dos sinais dos íons de interesse, citados anteriormente.

Após a análise, resfriou-se reator até temperatura ambiente, e, ainda sob atmosfera redutora, foram injetados quatro pulsos de volume conhecido de N_2 , a fim de quantificar o grau de redução desses materiais.

Os cálculos foram realizados de acordo com o trabalho de TEIXEIRA DA SILVA (1994), e, o critério admitido para a escolha da temperatura de redução dos catalisadores foi baseado no retorno da linha de base do sinal do íon $m/z = 18$, após o desenvolvimento do pico principal de redução.

4.2.2.5 Quimissorção de CO

A técnica de quimissorção de CO foi utilizada para quantificar os sítios metálicos presentes na superfície dos catalisadores e, conseqüentemente, a dispersão metálica. As análises foram realizadas no equipamento *Micrometrics ASAP (Accelerated Surface Area and Porosity)* modelo 2020.

As amostras foram pesadas e colocadas em um reator de vidro, entre dois pedaços de lã de quartzo, de modo a formar aproximadamente 1,0 cm de altura de leito, e, em seguida, o reator foi acoplado ao equipamento.

Previamente às análises, o material foi submetido a uma etapa de secagem a 150 °C durante 1 h com uma rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, para retirar a umidade presente nas amostras. Em seguida, realizou-se uma etapa de redução com uma vazão de H₂ puro de 30 mL min⁻¹ e rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ até 350 °C, temperatura determinada nas análises de TPR, onde a temperatura foi mantida em 350 °C durante 1 h para garantir completa redução do material.

Após a etapa de redução, as amostras foram submetidas ao vácuo, de modo a retirar os gases adsorvidos na superfície do material e, deu-se início às análises. Primeiro, realizou-se uma evacuação dos gases presentes no reator (350 °C por 1 h), seguida de resfriamento até temperatura ambiente. Realizou-se um teste de vazamento e, por fim, realizou-se a quimissorção de CO a 35 °C.

A dispersão metálica foi calculada com base na Equação 4.5. É importante ressaltar que foi considerado que o CO se adsorve linearmente na superfície metálica, ou seja, 1 mmol de CO ocupa 1 mmol de sítio metálico.

$$DM = \frac{n_{\text{(sítios metálicos na superfície)}}}{n_{\text{(sítios metálicos teórico)}}} \quad \text{(Equação 4.5)}$$

Onde:

DM = Dispersão Metálica [%]

$n_{\text{(sítios metálicos teórico)}}$ = número de mol de sítios metálicos teórico [mmol]

$n_{\text{(sítios metálicos na superfície)}}$ = número de mol de sítios metálicos presentes na superfície [mmol]

4.2.3 Testes Catalíticos

4.2.3.1 Reações de Hidrogenação

Tanto a reação de hidrogenação do FAL, quanto a reação de hidrogenação do AL foram realizadas em fase líquida utilizando-se um reator autoclave de aço inox da marca Parr, modelo 4561 acoplado a um termopar e um manômetro para controle da temperatura e da pressão. Utilizou-se, também, um copo de teflon no interior do reator para reduzir o volume reacional e impedir o contato do meio reacional com o aço inox, reduzindo, assim, as interferências do mesmo. As condições reacionais são apresentadas na Tabela 4.3.

Tabela 4.3. Condições reacionais

Reação	Hidrogenação do FAL	Hidrogenação do AL
Temperatura [°C]	60, 90, 120, 150	60, 90, 120
Pressão [bar]	10, 20, 30	20, 30, 40
Tempo [h]	2	4
Solvente	água	água

Primeiramente, colocou-se uma lã de quartzo em um reator de quartzo em formato de U em uma unidade de redução e, em seguida, pesou-se 100 mg do precursor catalítico. Para a redução do catalisador, utilizou-se as mesmas condições da análise de TPR: vazão de H₂ puro de 50 mL min⁻¹ e taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. O reator foi mantido a uma temperatura de 350 °C (temperatura determinada na análise de TPR), durante 1 h, a fim de garantir que todo o material fosse reduzido.

Concluída a etapa de redução, o reator foi resfriado até a temperatura ambiente, e com o auxílio de uma seringa, introduziu-se uma fração da carga reacional (proporção composto/solvente = 5% em massa) no reator de quartzo. Assim, o catalisador foi transferido para o copo de teflon, sem que o mesmo entrasse em contato com o ar, impedindo, assim, sua oxidação. Repetiu-se esse procedimento até que os 20 mL de solução fossem transferidos para o reator.

Após a transferência do catalisador e da carga reacional para o copo de teflon, o mesmo foi inserido no reator autoclave, que, por sua vez, foi selado. A fim de retirar o ar presente no reator, o reator foi pressurizado a 35 bar com H₂ e purgado cinco vezes.

Finalmente, o reator foi pressurizado e aquecido até a pressão e a temperatura desejada, dando início aos testes catalíticos.

Ao término da reação, o reator foi resfriado até temperatura ambiente durante a noite e despressurizado no dia seguinte. Uma alíquota foi coletada para ser analisada, posteriormente, por cromatografia gasosa e, o catalisador foi armazenado para futuras análises de reciclo. Foram realizada três réplicas de uma das reações a fim de estimar o erro experimental da conversão e da seletividade.

A fim de separar o catalisador do meio reacional para realizar os testes de reciclo, a mistura foi transferida para um tubo *Falcon* e centrifugada por 20 min a 3000 rpm, em uma centrífuga da marca *Centribio*. Após a centrifugação, retirou-se a fase líquida, com o auxílio de uma pipeta *Pasteur*. Repetiu-se esse procedimento de lavagem três vezes, sendo duas com água destilada e uma com acetona. Após a terceira lavagem, transferiu-se o catalisador úmido para um bécher, e a amostra foi deixada na estufa a 100 °C durante a noite para secagem. Por fim, o material foi novamente reduzido, sob as mesmas condições realizadas anteriormente, e deu-se início ao teste catalítico. O procedimento de reciclo foi realizado três vezes.

4.2.3.2 Análises Cromatográficas

As amostras coletadas foram analisadas por cromatografia gasosa empregando-se um equipamento CG da marca *Agilent*, modelo 7890-5975C, que dispõe de um injetor automático e um detector de ionização de chama (FID). Para a realização da análise foi utilizada uma coluna cromatográfica VF-WaxMs de 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura de filme, sendo a fase estacionária polietilenoglicol.

O método utilizado foi adaptado de MAI (2015), tendo sido empregada uma vazão de 1,7 mL min⁻¹ de He como gás de arraste, uma razão de divisão (Split) de 1:100 e as temperaturas do injetor e do detector (FID) de 250 °C e 300 °C, respectivamente. O forno foi programado com temperatura inicial e final de 35 °C e 250 °C para as análises do FAL e com temperatura inicial e final de 40 °C e 250 °C para as análises do AL, permanecendo nessas temperaturas durante 3 min. A taxa de aquecimento utilizada no forno foi de 10 °C min⁻¹.

Para determinar a concentração dos reagentes e dos possíveis produtos obtidos, preparou-se uma curva padrão, onde injetou-se, separadamente, cada componente, com diversas concentrações, no CG utilizando o método citado acima. Os cromatogramas referentes aos padrões de reagentes e possíveis produtos encontram-se no APÊNDICE B.

Por fim, a concentração de cada componente, a conversão, o balanço de carbono, a distribuição dos produtos e a taxa de formação dos principais produtos (r_i) foram calculadas utilizando as Equações 4.6, 4.7, 4.8, 4.9 e 4.10, respectivamente.

$$C_i = f \cdot A_i \quad (\text{Equação 4.6})$$

$$X_i = \frac{C_{i,0} - C_{i,f}}{C_{i,0}} \cdot 100 \quad (\text{Equação 4.7})$$

$$BC_i = \frac{n_{i,f}}{\sum_{i=1}^n n_{i,f}} \cdot 100 \quad (\text{Equação 4.8})$$

$$S_i = \frac{A_{i,f}}{\sum_{i=1}^n A_{i,f}} \cdot 100 \quad (\text{Equação 4.9})$$

$$r_i = \frac{(n_{i,f})}{m_{\text{metal}} t} \quad (\text{Equação 4.10})$$

Onde:

C_i = concentração do componente i [% m/m]

f = fator de correlação da curva padrão

A_i = área do pico do componente i [u.a.]

X_i = conversão do componente i [%]

$C_{i,0}$ = concentração do componente i no instante inicial [% m/m]

$C_{i,f}$ = concentração do componente i no instante final [% m/m]

BC_i = balanço de carbono para o componente i [%]

$n_{i,f}$ = número de mol do componente i no instante final [mol]

S_i = seletividade do componente i [%]

$A_{i,f}$ = área do pico do componente i no instante final [u.a.]

r_i = taxa de formação do produto principal [$\text{mol}_{\text{produto}} \text{g}_{\text{metal}}^{-1} \text{h}^{-1}$]

m_{metal} = massa de metal [g]

t = tempo da batelada [h]

5 Resultados e Discussão

5.1 Caracterização do suporte e dos catalisadores

5.1.1 Propriedades texturais

As propriedades texturais do suporte e dos catalisadores, foram investigadas pela análise de fisissorção de N_2 a 77 K. As isotermas de adsorção-dessorção de N_2 do suporte é apresentada na Figura 5.1 e dos catalisadores encontra-se no Anexo I nas Figuras A1-A6.

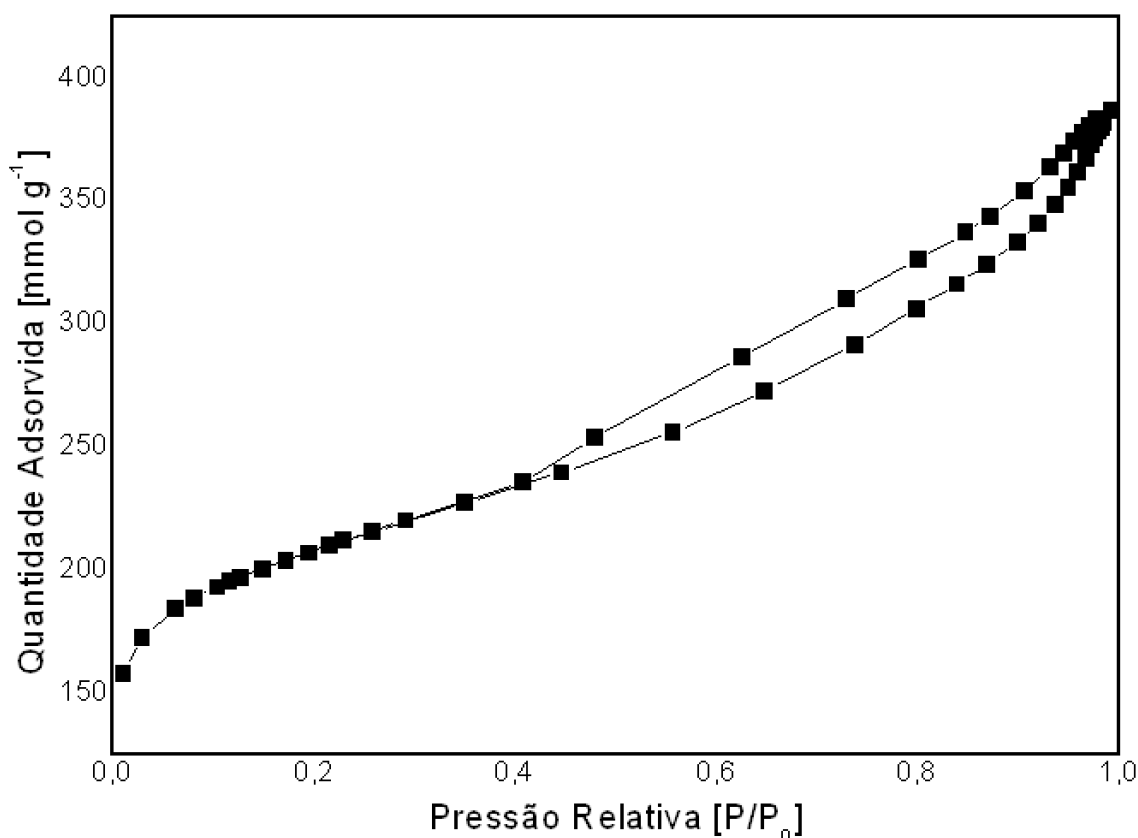


Figura 5.1. Isotherma de adsorção-dessorção de N_2 do suporte

Todas as amostras apresentaram o mesmo tipo de isoterma, classificadas como isotermas do tipo IV, de acordo com a IUPAC. Esse tipo de isoterma é característico de materiais mesoporosos (com diâmetro médio de poros de 2,0 a 50,0 nm). A presença de histerese do tipo H3 indica a presença de poros de formato cunha, cone ou placas paralelas.

Os valores de área específica, volume total de poros e diâmetro de poros são apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1. Propriedades texturais do suporte e dos catalisadores

Amostra	S_{BET} [m² g_{cat}⁻¹]	Volume de Poros [cm³ g_{cat}⁻¹]	Diâmetro Médio de Poros [nm]
Suporte	759	0,40	5,0
5%Re/C	758	0,39	5,0
5%Ni/C	738	0,38	5,0
5%Ni-0,5%Re/C	721	0,37	5,0
5%Ni-1%Re/C	704	0,36	5,0
5%Ni-2%Re/C	687	0,35	5,0
5%Ni-5%Re/C₅₀₀	505	0,33	5,0

O suporte (carvão ativado) apresentou uma área específica de 759 m² g⁻¹, um volume de poros de 0,4 cm³ g⁻¹ e um diâmetro médio de poros de 5 nm. De acordo com os valores obtidos para os catalisadores (S_{BET}: 505-758 m² g⁻¹ e V_p: 0,39-0,33 cm³ g⁻¹), os procedimentos de impregnação dos metais e de calcinação, promoveram a perda de área e volume dos materiais. Nota-se que o catalisador com maior teor metálico (5%Ni-5%Re/C) apresentou uma diminuição de aproximadamente 30% indicando que quanto maior o teor metálico, maior a oclusão dos poros do suporte.

Além disso, é possível notar que o diâmetro dos poros não variou entre as amostras, mostrando que os processos de impregnação e calcinação não provocaram alteração na estrutura do suporte, mas apenas oclusão ou bloqueio parcial dos poros do suporte.

5.1.2 Propriedades Estruturais

As propriedades estruturais dos materiais foram avaliadas utilizando a técnica de difração de raios X (DRX). A Figura 5.2 apresenta os difratogramas do suporte e dos catalisadores calcinados.

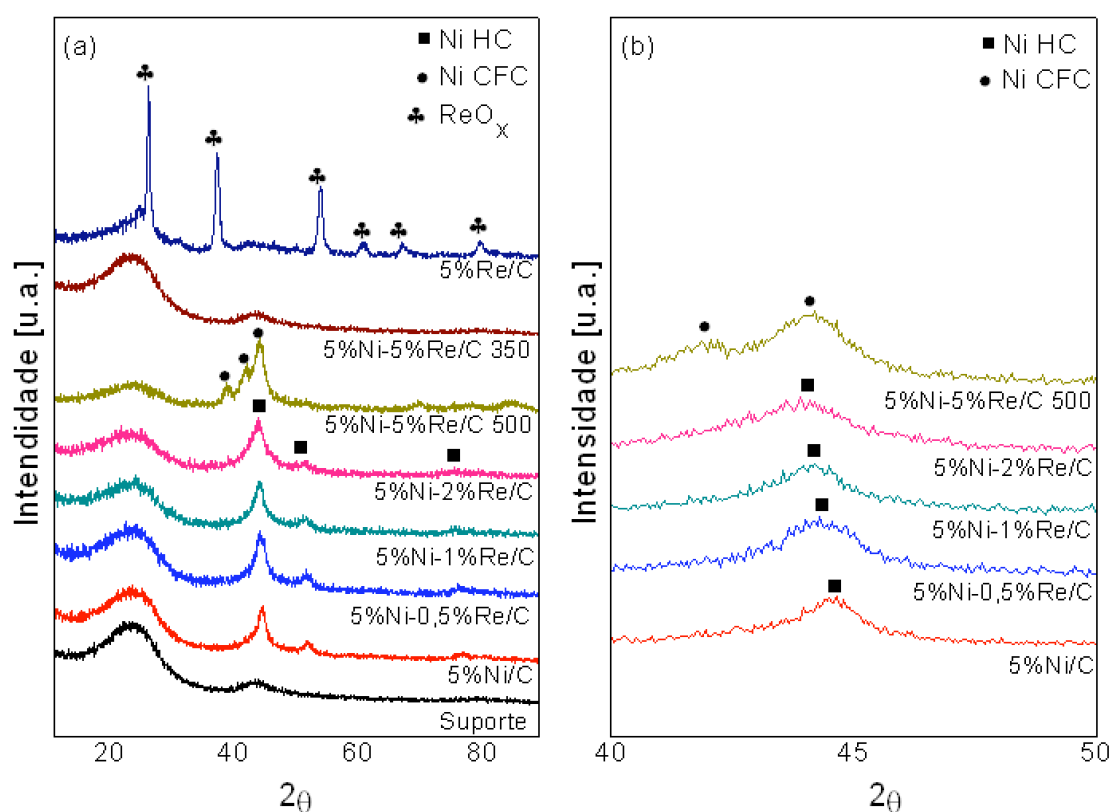


Figura 5.2. (a) Difratogramas de raios X dos precursores catalíticos calcinados e (b) Ampliação dos picos de Ni entre 35° e 55°

O carvão ativado apresentou uma estrutura não cristalina com a presença de três halos amorfos em torno de 2θ de 24°, 43° e 79°, correspondentes, respectivamente, aos planos (002), (100) e (006), característicos de materiais a base de carbono (BELIN, 2005).

Os padrões de difração dos catalisadores calcinados monometálico 5%Ni/C e dos catalisadores bimetálicos 5%Ni-0,5%Re/C, 5%Ni-1%Re/C e 5%Ni-2%Re/C apresentaram, além dos padrões de difração do suporte, os picos em 2θ iguais a 44°, 51° e 76°, referentes aos planos (111), (200) e (220) do Ni⁰ de estrutura cúbica de face centrada (CFC) (PDF 04-0850). A formação da fase Ni⁰ após o tratamento térmico das amostras, em atmosfera inerte, foi possível devido ao efeito redutor do carvão (2Ni(OH)₂

+ C → 2Ni + CO₂ + 2H₂O). Apesar de não ter sido observada nenhum pico referente ao óxido de níquel não se pode afirmar que houve a redução total do níquel após a calcinação, para isto, técnicas de caracterizações complementares são necessárias, por exemplo, redução à temperatura programada (TPR).

Além disso, de acordo com a ampliação na região entre $2\theta = 40-50^\circ$ (Figura 5.2. (b)), nota-se que os picos referentes ao Ni⁰ nos catalisadores bimetálicos (5%Ni-0,5%Re/C, 5%Ni-1%Re/C e 5%Ni-2%Re/C) são levemente deslocados para menores ângulos com o aumento da concentração de Re. O Re por ter um diâmetro atômico maior que o Ni, se incorpora à rede do Ni promovendo o deslocando dos picos para ângulos inferiores e a expansão da rede da célula unitária de Ni. Esse resultado se assemelha ao encontrado por YANG *et al.* (2017) e WANG *et al.* (2006) e indica a formação de uma solução sólida de Ni-Re rica em Ni.

O difratograma do catalisador 5%Ni-5%Re/C₅₀₀ apresenta os picos de difração em 39°, 41° e 44° referentes ao Ni⁰ de estrutura hexagonal compacta (HC) (PDF 45-1027), também levemente deslocadas devido a incorporação do Re na rede cristalina do Ni. A mudança de estrutura de CFC para HC ocorre devido ao tamanho do átomo de Re, quando o teor de Re é alto o suficiente, a estrutura cristalina do Ni⁰ passa de cúbica para hexagonal (YANG *et al.*, 2017).

O catalisador 5%Ni-5%Re/C₃₅₀ contendo o mesmo teor de Ni-Re, mas calcinado a uma temperatura menor (350 °C), não apresentou nenhum pico de difração diferente do suporte. Neste caso, duas observações podem ser feitas: a temperatura de calcinação inferior promoveu a formação de partículas de níquel menores e mais dispersas, contudo, não se pode afirmar o estado de oxidação (NiO ou Ni⁰) inicial do níquel nestes materiais.

O difratograma do catalisador 5%Re/C calcinado apresentou picos de difração em 26°, 37°, 60°, 67° e 80° referentes ao ReO₂ (PDF 17-0600) e em 23° e 52° referentes ao ReO₃ (PDF 45-1039).

A Figura 5.3 apresenta os difratogramas dos catalisadores reduzidos e passivados.

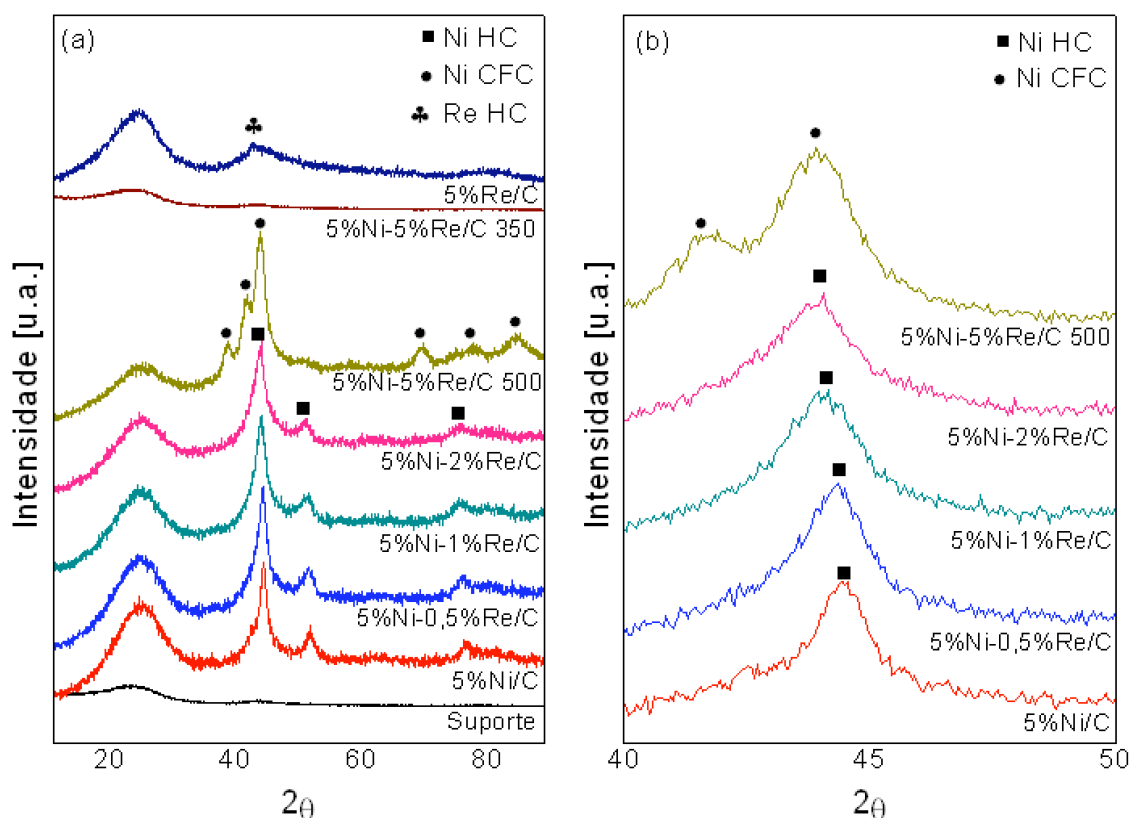


Figura 5.3. (a) Difratogramas de raios X dos catalisadores reduzidos e passivados e (b) Ampliação dos picos de Ni entre 35° e 55°

Como pode ser observado na Figura 5.3 (a) e (b), nos catalisadores de 5%Ni/C, 5%Ni-0,5%Re/C, 5%Ni-1%Re/C e 5%Ni-2%Re/C é possível notar apenas a presença de picos referentes ao Ni^0 de estrutura CFC (PDF 04-0850), deslocados para ângulos menores. No catalisador 5%Ni-5%Re/C, nota-se a presença dos picos referentes ao Ni^0 de estrutura HC (PDF 45-1027), e, no catalisador 5%Re/C nota-se a presença de picos referentes ao Re^0 HC (PDF 05-0702). Com relação ao catalisador 5%Ni-5%Re/C₃₅₀, mesmo após o processo de redução/passivação, nenhum pico de difração referente à fase metálica foi observado. Desta forma, é difícil afirmar se Ni e Re estão segregados ou em forma de liga.

As propriedades cristalográficas dos catalisadores foram estimadas pelos os difratogramas dos catalisadores reduzidos e passivados e encontram-se listadas na Tabela 5.2.

Tabela 5.2. Propriedades cristalográficas dos catalisadores reduzidos

Catalisador	Estrutura	Diâmetro de Cristalito [nm]	Parâmetros de Rede [nm]	
			a, b	C
5%Re/C	HC	1,0	0,2710	0,5029
5%Ni/C	CFC	5,0	0,3543	0,3543
5%Ni-0,5%Re/C	CFC	4,1	0,3551	0,3551
5%Ni-1%Re/C	CFC	3,4	0,3574	0,3574
5%Ni-2%Re/C	CFC	3,1	0,3590	0,3590
5%Ni-5%Re/C₅₀₀	HC	3,9	0,2639	0,4899
5%Ni-5%Re/C₃₅₀	-	-	-	-

(-) não observado

Os parâmetros de rede do Ni estimados por DRX estão de acordo com os valores encontrados na literatura (Ni= 0,3530 nm) (YANG *et al.*, 2017). Os parâmetros de rede das amostras de Ni-Re revelaram que a inclusão do Re na estrutura do Ni provocou uma expansão da sua rede. Maiores parâmetros de redes também foram obtidos para os catalisadores bimetálicos Ni-Re indicando a formação de uma liga, de acordo a literatura (YANG *et al.*, 2017, ISHIHARA *et al.*, 1987). Isso se deve ao fato de que o Re (205 pm) possui um raio atômico maior que o Ni (163 pm), o que provoca o alargamento na estrutura do Ni.

O diâmetro de cristalito do Ni, Re e das ligas Ni-Re foram estimados pela equação de Scherrer (Equação 3.3). Dentre os catalisadores, o monometálico de Re apresentou o menor diâmetro de cristalito (1,0 nm). Além disso, observa-se que o diâmetro de cristalito do Ni no catalisador monometálico e nos bimetálicos não apresenta uma diferença significativa, uma vez que os valores estimados foram bem próximos (3,1 – 5,0 nm). De acordo com PISKUN *et al.* (2018) e NEMANASHI *et al.* (2018), catalisadores com diâmetros de cristalito na faixa de até 5 nm são favoráveis a reação de hidrogenação do AL, já que um menor diâmetro de cristalito tende a uma maior dispersão metálica.

5.1.3 Análise Termogravimétrica

A fim de compreender melhor o fenômeno de redução do Ni observado durante o processo de calcinação das amostras de Ni ($500\text{ }^{\circ}\text{C}$, 60 mL min^{-1} de N_2), uma análise termogravimétrica (TGA) do suporte e de todos os catalisadores não calcinados foram realizadas em atmosfera inerte.

O perfil de perda de massa do suporte e dos catalisadores monometálicos não calcinados estão apresentados nas Figuras 5.4, 5.5 e 5.6, respectivamente. O perfil de perda de massa dos catalisadores bimetálicos não calcinados estão apresentados no APÊNDICE A, nas Figuras A.7 a A.10.

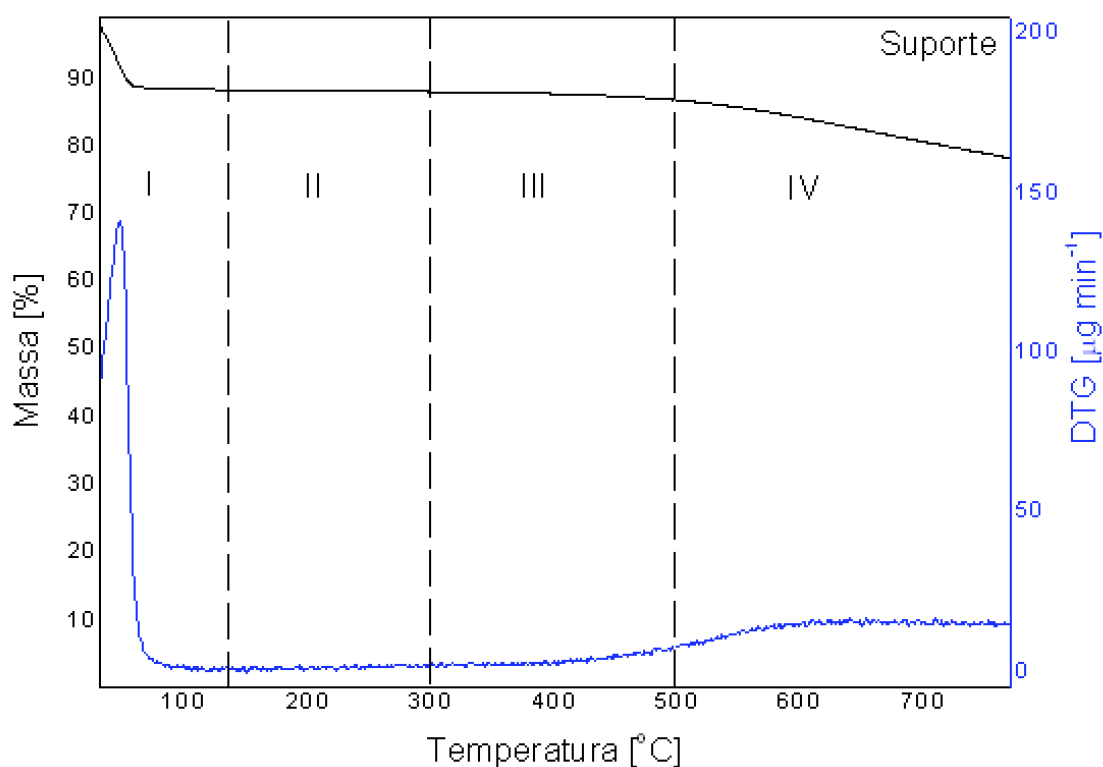


Figura 5.4. Perfil de perda de massa do suporte

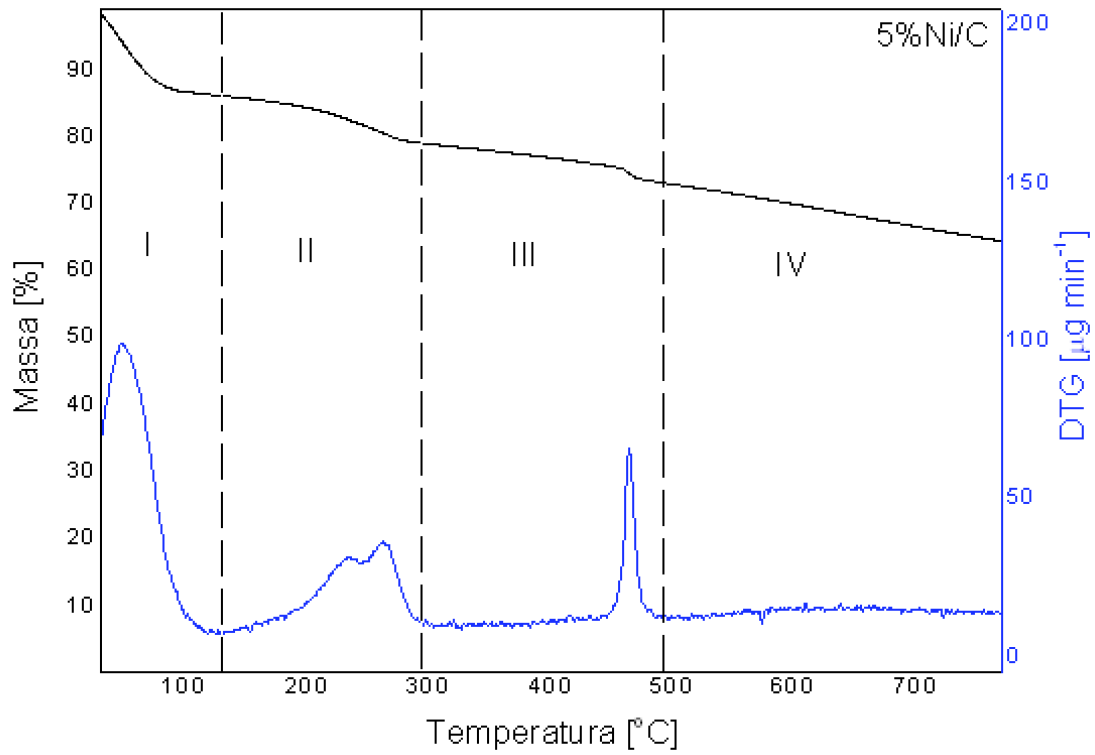


Figura 5.5. Perfil de perda de massa do catalisador 5%Ni/C

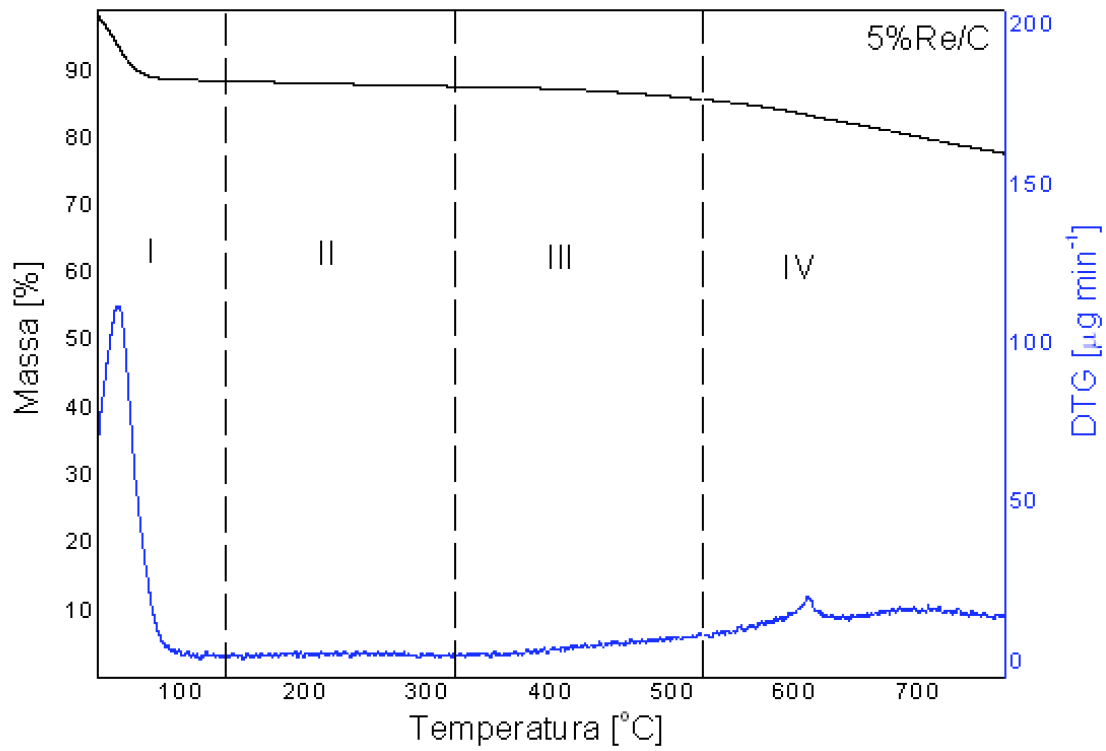


Figura 5.6. Perfil de perda de massa do catalisador 5%Re/C

Observando o perfil de perda de massa do suporte (Figura 5.4), pode-se notar a presença de 2 principais regiões onde ocorre perda de massa: abaixo de 100 °C e acima de 500 °C. A primeira região é referente a perda de água adsorvida no material, enquanto a segunda região é referente a degradação do suporte que ocorre em altas temperaturas.

Analisando o perfil de perda de massa do 5%Ni/C, a primeira e a última região são referentes a perda de água e degradação do suporte, respectivamente, como observado pelo TGA do suporte puro. Já a segunda região é referente a formação da fase óxido a partir da decomposição do sal de níquel (nitrato de níquel), enquanto a terceira região é referente a formação do Ni metálico. No trabalho de SOSA (2017), a decomposição térmica do catalisador de Ni/NTC (NTC = nanotubo de carbono) não calcinado foi realizada por TG e acompanhada continuamente por um espectrômetro de massas. A decomposição do nitrato de níquel (sal precursor do níquel) observada na faixa de temperatura de 200 – 300 °C foi confirmada pela liberação dos óxidos de nitrogênio NO ($m/z = 30$) e NO₂ ($m/z = 46$) e de H₂O ($m/z = 18$), sendo observada paralelamente, a liberação de O₂ ($m/z = 32, 16$) nas temperaturas de 211 e 268 °C, devido as reações de decomposição dos óxidos de níquel a NiO.

Próximo de 500°C, a formação simultânea de CO ($m/z = 28$), CO₂ ($m/z = 44$), H₂ ($m/z = 2$) e menores quantidades, de H₂O ($m/z = 18$) e O₂ ($m/z = 32$) foram observadas devido a degradação do suporte. Assim, SOSA (2017) concluiu que a temperatura de 300 °C era suficiente para decompor todo nitrato a NiO, e que temperaturas acima de 500 °C, o NiO poderia ser reduzido a níquel metálico pelas reações com CO ou com H₂.

Esses resultados corroboram com o observado pela análise de DRX das amostras de Ni utilizadas no presente trabalho. Diferente de todas amostras calcinadas a 500 °C, a fase Ni metálico não foi observada para a amostra calcinada a 350 °C, devido a ausência dos agentes redutores (CO e H₂) a baixa temperatura.

O perfil de perda de massa do precursor catalítico do 5%Re/C (Figura 5.6), é similar ao perfil observado para o suporte. Esse fato ocorre visto que o precursor de Re (Re₂O₇) utilizado no processo de impregnação do suporte já se encontra na fase óxido, e a perda de massa durante a formação do ReO_x é muito pequena. Além disso, como a massa de Re₂O₇ utilizada na preparação dos catalisadores foi pequena, esse teor de perda de massa se torna praticamente desprezível (menor que 1%).

Como a perda de massa referente ao Re é desprezível, o perfil de perda de massa dos precursores catalíticos dos bimetálicos (Figuras A.1 a A.4) se assemelha ao perfil de perda de massa do precursor do 5%Ni/C (Figura 5.5).

A Tabela 5.3 resume o percentual aproximado de perda de massa dos materiais por faixa de temperatura e o percentual aproximado total durante a análise termogravimétrica.

Tabela 5.3. Percentual aproximado de perda de massa do suporte e dos precursores catalíticos

Amostra	Faixa de Temperatura [°C]	Percentual de perda de massa [%]	Percentual total de perda de massa [%]
Suporte	25 – 120	12	23
	120 – 300	1	
	300 – 500	1	
	500 – 800	9	
5%Ni/C	25 – 120	14	36
	120 – 300	9	
	300 – 500	4	
	500 – 800	9	
5%Ni-0,5%Re/C	25 – 120	13	34
	120 – 400	9	
	400 – 520	4	
	520 – 800	8	
5%Ni-1%Re/C	25 – 120	15	35
	120 – 400	9	
	400 – 530	4	
	530 – 800	7	
5%Ni-2%Re/C	25 – 120	13	35
	120 – 400	8	
	400 – 540	6	
	540 – 800	8	
5%Ni-5%Re/C₅₀₀	25 – 120	14	37
	120 – 400	8	
	400 – 570	8	
	570 – 800	7	
5%Re/C	25 – 120	11	23
	120 – 320	1	
	320 – 520	2	
	520 – 800	9	

5.1.4 Redução à Temperatura Programada

A redução das amostras calcinadas foi acompanhada pelos perfis de formação de água, sinal do íon $m/z = 18$, exibidos na Figura 5.7 (a). Considerando a utilização de hidrogênio puro como gás redutor, o sinal do íon $m/z = 15$ referente ao CH_4 também foi acompanhado para verificar a temperatura de gaseificação do suporte, Figura 5.7 (b).

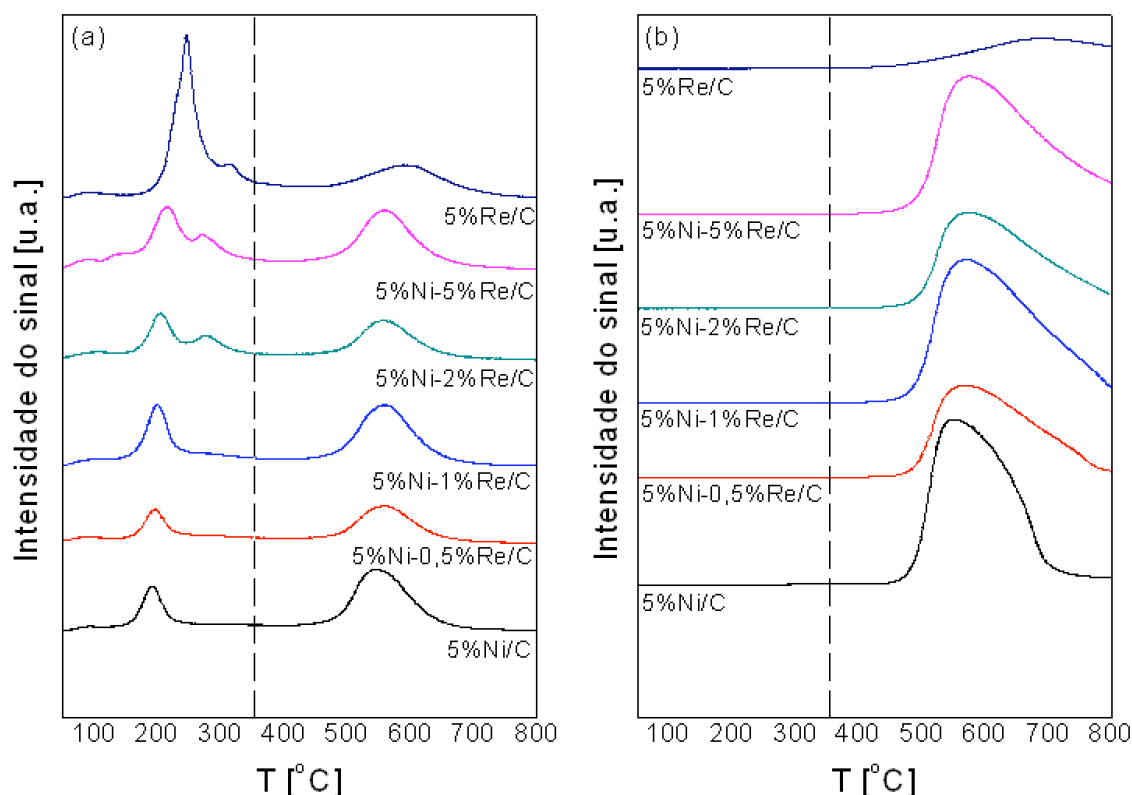


Figura 5.7. (a) Perfil de redução dos catalisadores sinal $m/z= 18$ (b) Perfil de redução dos catalisadores sinal $m/z = 15$

Em geral, os perfis de formação de água de todos os catalisadores apresentam dois picos principais nos intervalos de 150 – 350 °C e 500 – 700 °C. O primeiro intervalo de temperatura está associado à redução de NiO ou ReO_x , e o segundo, a metanação do suporte, confirmada pela evolução concomitante do sinal $m/z= 15$ (Figura 5.8 (b)). ZHANG *et al.* (2014) também observaram a metanação do suporte na mesma faixa de temperatura para o sistema de catalisadores Ni-Re/C. Além disso, a segunda faixa de temperatura pode estar associada a redução de pequenos cristais do óxido em forte interação com o suporte (MILE *et al.*, 1990).

O catalisador monometálico 5%Ni/C apresentou o pico de redução de NiO para Ni metálico centrado a 190 °C, temperatura muito menor do que de outros trabalhos da literatura (em torno de 365 °C) (ERMAKOVA e ERMAKOV, 2002; SITTHISA *et al.*, 2011, SOUZA *et al.* 2012; ZHANG *et al.* 2014). Provavelmente, esta diferença se deve a utilização de H₂ puro ao invés de H₂ diluído (2 a 10%).

O perfil de redução do Re é diferente do Ni. O pico principal de formação de H₂O aparece a temperatura mais alta (245 °C), sendo observado um ombro em torno de 315 °C que pode estar associado a diferentes estados de oxidação do ReO_x, como observado por MA *et al.* (2019).

Para os catalisadores bimetálicos de Ni-Re pode-se verificar que a adição de Re ao catalisador monometálico de Ni provocou um gradual deslocamento do pico para maiores temperaturas de redução, conforme mostrado na Tabela 5.4.

Tabela 5.4. Deslocamento do pico principal de formação de água (m/z = 18)

Catalisador	T do pico principal [°C]
5%Ni/C	190
5%Ni-0,5%Re/C	196
5%Ni-1%Re/C	200
5%Ni-2%Re/C	205
5%Ni-5%Re/C	215
5%Re/C	245

Em seu trabalho, MA *et al.* (2019) também constataram um deslocamento do pico de redução para maiores temperaturas com o aumento do teor de Re. Esse fenômeno foi atribuído à maior interação das partículas com o suporte, já que se encontravam mais dispersas, indicando a formação de uma liga Ni-Re. YANG *et al.* (2017) relataram que o hidrogênio adsorvido no Ni era capaz de facilitar a redução do Re através do *spillover*.

A partir desses resultados, e levando em consideração que tanto Ni, Re e Ni-Re podem atuar como catalisador para a formação de metano pela reação do hidrogênio com o carbono do suporte (VAN STEEN e PRINSLOO, 2002), a temperatura de 350 °C foi escolhida para a redução dos materiais, visto que temperaturas superiores poderiam comprometer a estrutura do suporte.

5.1.5 Quimissorção de CO

Para determinar a dispersão metálica, foi realizada uma análise de quimissorção de CO (Tabela 5.5). As isotermas de quimissorção dos catalisadores encontram-se no APÊNDICE A, nas Figuras A.11 a A.17.

Tabela 5.5. Dispersão metálica dos catalisadores

Catalisador	Dispersão Metálica [%]
5%Re/C	33
5%Ni/C	10
5%Ni-0,5%Re/C	12
5%Ni-1%Re/C	13
5%Ni-2%Re/C	18
5%Ni-5%Re/C₅₀₀	8
5%Ni-5%Re/C₃₅₀	51

Observando os resultados mostrados na Tabela 5.5, nota-se que a dispersão metálica no catalisador 5%Re/C é, aproximadamente, 3 vezes maior que no catalisador 5%Ni/C. Era esperado que o Re apresentasse maior dispersão que o Ni, já que apresentou tamanho de cristalito menor.

Em geral, os catalisadores de Ni calcinados a 500 °C apresentaram uma dispersão metálica semelhante (~10%), corroborando com o resultado de tamanho de cristalito obtido por DRX. Assim, o catalisador 5%Ni-2%Re/C com menor tamanho de cristalito apresentou uma dispersão ligeiramente maior 18%.

O catalisador 5%Ni-5%Re/C₃₅₀ apresentou uma dispersão cinco vezes maior do que dos outros catalisadores de Ni. É possível que a temperatura de 500 °C tenha provocado a sinterização das partículas metálicas.

5.2 Testes Catalíticos

5.2.1 Hidrogenação do Furfural

5.2.1.1 Influência do Teor Metálico

Inicialmente o desempenho dos catalisadores monometálicos e bimetálicos de Ni e Re foram avaliados na reação de hidrogenação de furfural em fase líquida a 90 °C e 20 bar, por 2 horas e com uma massa de catalisador igual a 100 mg. As Tabelas 5.6, 5.7 e 5.8 apresentam a conversão do FAL e a taxa de formação do FOL, o balanço de carbono e a distribuição dos produtos de todos os catalisadores avaliados, respectivamente.

Tabela 5.6. Influência do teor metálico na conversão do FAL e na taxa de formação do FOL.

Composição química do catalisador	Conversão [%]	Taxa de formação de FOL [mol _{FOL} g _{metal} ⁻¹ h ⁻¹]
5%Re/C	20	0,06
5%Ni/C	37	0,18
5%Ni-0,5%Re/C	42	0,34
5%Ni-1%Re/C	50	0,39
5%Ni-2%Re/C	68	0,45
5%Ni-5%Re/C ₅₀₀	79	0,37
5%Ni-5%Re/C ₃₅₀	85	0,43

Tabela 5.7. Balanço de carbono para a reação de hidrogenação do FAL.

Composição química do catalisador	Balanço de Carbono [%]			
	FAL	FOL	THFA	Outros*
5%Re/C	80	3	0	17
5%Ni/C	63	21	0	16
5%Ni-0,5%Re/C	58	27	1	14
5%Ni-1%Re/C	50	32	1	17
5%Ni-2%Re/C	32	45	2	21
5%Ni-5%Re/C ₅₀₀	21	61	2	16

*Todos os outros produtos formados (identificados no CG-MS ou não)

Tabela 5.8. Influência do teor metálico na distribuição dos principais produtos.

Composição química do catalisador	Distribuição de Produtos [%]				
	FOL	THFA	3-PTOL*	1,5-PDO	Outros
5%Re/C	29	0	46	13	12
5%Ni/C	46	1	51	1	1
5%Ni-0,5%Re/C	86	5	1	1	7
5%Ni-1%Re/C	91	4	1	1	3
5%Ni-2%Re/C	90	4	1	2	3
5%Ni-5%Re/C ₅₀₀	91	3	1	3	2
5%Ni-5%Re/C ₃₅₀	97	2	0	1	0

*Produto Identificado no GC-MS com 85 % de probabilidade

Ao comparar os catalisadores monometálicos, nota-se que o Ni (37%) apresentou maior conversão que o Re (20%). Os catalisadores bimetálicos apresentaram-se mais ativos do que o monometálico e os níveis de conversão variaram entre 42 a 85 %. Uma vez que, todos os catalisadores foram testados com a mesma massa, era de se esperar um aumento da conversão com o aumento do teor metálico. Desta forma, o cálculo da taxa de formação de FOL por grama de metal foi realizado para permitir uma comparação mais adequada. Neste caso, dentre os monometálicos, nota-se que o Ni apresentou maior atividade que o Re e que os catalisadores bimetálicos apresentaram maior atividade que os monometálicos, sendo todos da mesma ordem de grandeza.

Para avaliar a seletividade dos produtos, calculou-se, inicialmente um balanço de carbono. Entretanto, como mostrado na Tabela 5.7, não foi possível medir a concentração de em torno de 14-21% dos produtos formados, por falta de padrão no laboratório. Dentro desses produtos, encontram-se: 3-pentanol (3-PTOL), 1,5-pentanodiol (1,5-PDO), 1,2-pentanodiol (1,2-PDO), ciclopentanona (CPNA) e ciclopentanol (CPTOL) e possíveis moléculas de FAL polimerizadas. Sendo assim, optou-se para o cálculo da seletividade através da distribuição das áreas dos picos nos cromatogramas.

A natureza metálica afetou significativamente a distribuição de produtos sendo observada a formação dos seguintes produtos: álcool furfúrico (FOL), álcool tetrahydrofurfúrico (THFA), 3-pentanol (3-PTOL), 1,5-pentanodiol (1,5-PDO), entre outros não identificados. O catalisador monometálico de Re foi o menos seletivo a FOL (29%), produzindo quase 60% de compostos provenientes da abertura do anel furânico

(3-PTOL = 46%; 1,5-PDO = 13%), e outros 12% de compostos não identificados. O catalisador monometálico de Ni formou 46% de FOL e 51% 3-PTOL. O 3-pentanol pode ser formado a partir das reações de desidratação/hidrogenação do composto 1,2-pentanodiol (sobre sítios ácidos).

Como mostrado anteriormente na Figura 2.8, a reação de abertura de anel para a produção de 1,2-pentanodiol e de 1,5-pentanodiol são provenientes de duas diferentes rotas, uma que envolve a hidrogenação total de furfural para THFA e sequencial hidrogenólise seletiva de THFA para 1,5-PDO e a outra que envolve a hidrogenação parcial de furfural para FOL e a abertura do anel de FOL. Nos dois casos, a reação de abertura de anel pode ser catalisada por sítios ácidos. Tem sido reportado na literatura que a presença de cátions não reduzidos na superfície dos catalisadores de Re (TOLEDO *et al.*, 2019) e de Ni (HADJIIVANOV *et al.*, 1999) mesmo após tratamento de redução sob altas temperaturas, podem existir e atuar como sítios ácidos de Lewis.

Neste sentido, pela distribuição dos produtos nos diferentes catalisadores pode-se supor que os catalisadores monometálicos de Ni e Re são mais ácidos do que os bimetálicos, uma vez que todos os catalisadores bimetálicos Ni-Re apresentaram um forte caráter hidrogenante, produzindo em torno de 90 % para FOL. Entretanto, uma análise de TPD de NH₃ deveria ser realizada para confirmar essa hipótese.

O metal também pode influenciar fortemente no modo de adsorção da molécula de furfural na superfície do catalisador, como mostrado na Figura 5.8 (CHEN *et al.* 2018).

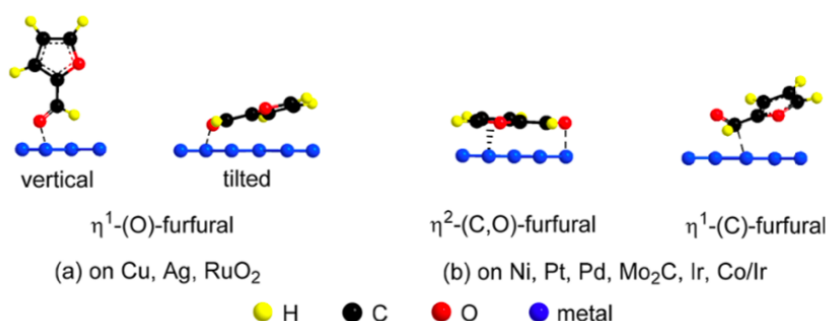


Figura 5.8. Formas preferencias de adsorção do FAL em diferentes metais (CHEN *et al.*, 2018)

Em metais como o Cu e Ag, o FAL pode se adsorver na forma vertical ou na forma inclinada, sendo a forma inclinada a mais estável. Já em metais como o Ni, o FAL pode se adsorver na forma inclinada (ocupando apenas um sítio) ou na forma horizontal (ou planar, ocupando 2 sítios). Neste caso, a molécula de FAL se adsorve tanto pelo O da hidroxila, quanto pelo anel furânico, favorecendo a hidrogenação do anel furânico (XIONG *et al.*, 2016).

SITTHISA *et al.* (2011) compararam o desempenho de catalisadores de Ni, Fe e Ni-Fe na reação de hidredesoxigenação de furfural. Os autores observaram que a adição de Fe no catalisador monometálico suprimiu a hidrogenação do anel furânico e favoreceu a hidrogenação do grupamento C=O devido a mudança no modo de adsorção do furfural. Os cálculos de DFT de Ni, Fe e Ni-Fe mostraram que a repulsão do anel aromático é particularmente pronunciada quando partículas de Ni-Fe apresentavam uma distribuição não-uniforme, formando “ilhas de Fe” na superfície. Logo, Fe e Ni-Fe possuem uma baixa atividade de hidrogenação do anel aromático em comparação a Ni.

No presente trabalho, a hidrogenação seletiva da carbonila é observada apenas para os catalisadores bimetálicos, e mesmo uma pequena inserção de Re nos catalisadores de níquel já é capaz de promover um aumento considerável na seletividade de FOL (>85%). Pode-se pensar que nos catalisadores bimetálicos, a forma preferencial de adsorção foi a forma inclinada, dificultando a interação do anel furânico com o hidrogênio adsorvido. Com relação ao catalisador 5%Ni-5%Re/C₃₅₀, de acordo com o nível de conversão e com os produtos obtidos, é muito provável que a liga Ni-Re tenha sido formada, assim como nos outros catalisadores bimetálicos.

5.2.1.2 Influência da Temperatura e da Pressão Reacional

De modo a se verificar a influência da temperatura (60, 90, 120 e 150 °C) e da pressão de hidrogênio (10, 20 e 30 bar) na conversão de furfural, testes exploratórios empregando o catalisador 5%Ni-5%Re/C₅₀₀ foram realizados tomando como base diversos trabalhos da literatura. A Tabela 5.9 apresenta a conversão de furfural e a distribuição dos produtos em função da temperatura.

Tabela 5.9. Influência da temperatura na conversão do FAL e distribuição dos principais produtos

Temperatura [°C]	Conversão [%]	Distribuição de Produtos [%]					
		FOL	THFA	CPNA	CPOL	1,5-PDO	Outros
60	57	96	3	0	0	0	1
90	79	91	4	1	0	3	1
120	83	16	6	48	5	14	11
150	100	0	8	58	17	14	3

Condições Reacionais: Catalisador = 5%Ni-5%Re/C₅₀₀, P = 20 bar, t = 2 h, m_{cat} = 100 mg, [FAL] = 5%(m/m)

Em geral, os produtos observados foram álcool furfurílico (FOL), álcool tetrahydrofurfurílico (THFA), ciclopentanona (CPNA), ciclopentanol (CPOL), 1,5-pentanodiol (1,5-PDO), entre outros não identificados.

Sabe-se que, de forma geral, o aumento da temperatura do meio reacional favorece a cinética do processo. Dentro da faixa estudada, o aumento da temperatura favoreceu o aumento da conversão de FAL. Entretanto, nota-se que desfavoreceu a seletividade para FOL, resultados encontrados por TOLEDO *et al.* (2019). Como constatado por CHEN *et al.* (2018), quando a reação de hidrogenação do FAL se processa em meio aquoso e na presença de catalisadores ácidos, é possível obter como subprodutos a CPNA e o CPOL, por reações de rearranjo do furfural, como mostrado na Figura 5.9.

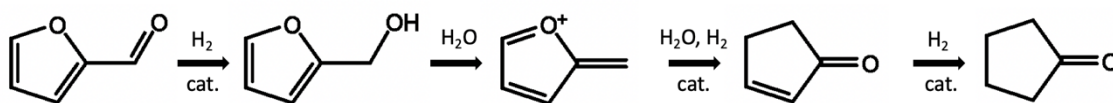


Figura 5.9. Esquema de intermediários na formação da ciclopentanona a partir do FAL (Adaptado de HRONEC *et al.*, 2016)

HRONEC *et al.* (2016) propuseram um mecanismo reacional para formação da CPNA a partir do FAL. Na presença de H₂ e catalisadores metálicos, o FAL é convertido a FOL, através de uma reação de hidrogenação. Em seguida, ocorre a formação de um oxocátion promovida por átomos de H gerados a partir da auto dissociação da água. Esse oxocátion passar por uma série de reações em cascata, a fim de minimizar a estabilidade desse intermediário, que levam a primeira hidrogenação do CO com o hidrogênio quimissorvido, e, após uma reação de desidratação, produz a

ciclopentenona, um intermediário estável. Após mais uma etapa de hidrogenação, a ciclopentenona é facilmente convertida em ciclopentanona (CPNA), que, pode ainda, formar o ciclopentanol (CPOL) da hidrogenação da carbonila.

Como foi comentado anteriormente, a presença de sítios ácidos pode ser devido aos cátions coordenadamente insaturados (cátions não reduzidos) que permanecem na superfície do catalisador mesmo após o tratamento de redução (sítios ácidos de Lewis), ou ainda, devido à reação se processar em meio aquoso, os sítios metálicos estarem se reoxidando através da ação da água.

No presente trabalho, o aumento da temperatura do meio reacional favoreceu a rota de rearranjo do furfural produzindo a CPNA e o CPOL em grandes quantidades a 120 °C (CPNA 48% e CPOL 5%) e a 150 °C (CPNA 58% e CPOL 17%). Segundo HRONEC *et al.* (2016) observaram a formação de ciclopentanona sendo favorecida para temperaturas em torno de 140-160 °C, quando trabalharam com catalisadores de Ni em fase aquosa usando 30 bar de H₂.

Sendo assim, a temperatura de 90 °C foi utilizada para os testes posteriores, já que foi encontrada uma maior conversão de FAL sem que houvesse perda da seletividade do FOL. A Tabela 5.10 apresenta a conversão de furfural e a distribuição dos produtos em função da pressão.

Tabela 5.10. Influência da pressão na conversão do FAL e distribuição dos principais produtos

Pressão [bar]	Conversão [%]	Distribuição de Produtos [%]				
		FOL	THFA	3-PTOL	1,5-PDO	Outros
10	44	87	1	7	1	4
20	79	91	4	1	3	1
30	81	93	3	2	2	0

Condições Reacionais: Catalisador = 5%Ni-5%Re/C₅₀₀, T = 90 °C, t = 2 h, m_{cat} = 100 mg, [FAL] = 5%(m/m)

O aumento da pressão foi favorável para a conversão do furfural. De 10 para 20 bar praticamente dobrou a conversão de furfural, contudo, entre as pressões de 20 e 30 bar, não houve uma diferença significativa. Já a seletividade, mostrou-se pouco afetada pela pressão do meio reacional (cerca de 6%). Sendo assim, decidiu-se trabalhar com a pressão de 20 bar, visto que a conversão foi relativamente maior que a

10 bar (quase o dobro) e não houve muita variação nem na conversão (2%) e nem na seletividade ao FOL (2%) comparada a 30 bar.

5.2.1.3 Teste de Estabilidade

A fim de verificar a estabilidade dos catalisadores, escolheu-se os dois catalisadores que apresentaram maior atividade: 5%Ni-5%Re/C₅₀₀ e 5%Ni-5%Re/C₃₅₀. Os testes foram realizados a 90 °C, 20 bar, t = 2 h, m_{cat} = 100 mg, [FAL] = 5% (m/m). A Tabela 5.11 representa o comportamento da conversão e da seletividade ao FOL desses 2 catalisadores durante quatro ciclos de reuso, onde os catalisadores foram novamente reduzidos antes de serem utilizados em um novo ciclo de reação.

Tabela 5.11. Conversão e seletividade a FOL durante 4 ciclos de reuso

Ciclo	5%Ni-5%Re/C ₅₀₀		5%Ni-5%Re/C ₃₅₀	
	Conversão [%]	Seletividade a FOL [%]	Conversão [%]	Seletividade a FOL [%]
I	79	91	85	97
II	78	91	61	97
III	74	91	43	97
IV	72	91	25	97

Após 4 ciclos de reuso, o catalisador 5%Ni-5%Re/C₅₀₀ mostrou-se estável, visto que sua perda de atividade foi quase nula. Já o catalisador 5%Ni-5%Re/C₃₅₀, teve sua atividade reduzida em aproximadamente quatro vezes.

Dentre os principais fatores para a desativação de catalisadores metálicos, em reação de hidrogenação, encontradas na literatura, destacam-se: lixiviação, deposição de coque e sinterização.

Foi observado que apenas o catalisador contendo partículas menores e, conseqüentemente, mais dispersas teve uma grande perda de atividade. Sendo assim, levantando a hipótese de que o principal motivo de desativação seria a lixiviação das partículas metálicas. Entretanto, para confirmar essa hipótese, uma análise (ICP) da fase líquida após a reação deveria ser realizada para comprovar a existência do metal. Neste caso, a temperatura de calcinação a 500 °C gerou partículas maiores (de acordo

com a análise de DRX e quimissorção), mas mais estáveis, o que pode ter um maior interesse industrialmente.

5.2.2 Hidrogenação do Ácido Levulínico

5.2.2.1 Influência do Teor Metálico

O desempenho dos catalisadores monometálicos e bimetálicos de Ni e Re foram avaliados na reação de hidrogenação de ácido levulínico em fase líquida a 90 °C e 30 bar, por 4 horas e com uma massa de catalisador igual a 100 mg. A Tabela 5.12 apresenta a conversão e a taxa de formação de GVL bem como a distribuição dos produtos de todos os catalisadores avaliados.

Tabela 5.12. Influência do teor metálico na conversão, na taxa de formação da GVL e na distribuição dos principais produtos

Composição química do catalisador	Conversão [%]	Taxa de formação de GVL [mol _{GVL} g _{metal} ⁻¹ h ⁻¹]	Distribuição de Produtos [%]	
			GVL	AAL
5%Re/C	5	0,02	100	0
5%Ni/C	14	0,06	100	0
5%Ni-0,5%Re/C	44	0,17	99	1
5%Ni-1%Re/C	58	0,21	99	1
5%Ni-2%Re/C	66	0,20	98	2
5%Ni-5%Re/C ₅₀₀	72	0,15	97	3
5%Ni-5%Re/C ₃₅₀	72	0,15	97	3

Condições Reacionais: T= 90°C, P = 30 bar, t = 4 h, m_{cat} = 100 mg, [AL] = 5%(m/m)

O catalisador 5%Ni/C apresentou baixa conversão de AL (14%), resultado de acordo com o encontrado por HENGTS *et al.* (2015), que também realizou essa reação em fase aquosa. Comparando os catalisadores monometálicos, assim como na hidrogenação do FAL, o Ni apresentou uma conversão maior que o Re (5%), mostrando-se mais eficiente para essas reações.

Um resultado oposto foi apresentado por MANZER *et al.* (2004), que compararam o uma série de catalisadores metálicos, dentre eles, 5%Ni/C e 5%Re/C, na reação de hidrogenação do ácido levulínico a 150 °C e 55 bar de H₂ (2 h) usando dioxano como solvente. Neste caso, os catalisadores foram preparados sem a etapa de calcinação, sendo reduzidos diretamente em H₂ a 400 °C por 2 h. Em seu trabalho, nenhuma caracterização dos catalisadores (como DRX e quimissorção de CO) foi realizada para melhor compreensão dos resultados.

Dentre os catalisadores bimetálicos, pode-se notar que o aumento do teor metálico causa um aumento na conversão de AL. Assim como na reação de hidrogenação do FAL, todos os catalisadores foram testados com a mesma massa, por isso, também era de se esperar um aumento da conversão com o aumento do teor metálico. Desta forma, o cálculo da taxa de formação de GVL por grama de metal foi realizado para permite uma comparação mais adequada. O resultado observado foi o mesmo encontrado para o FAL, onde o Ni novamente apresentou maior atividade que o Re e os catalisadores bimetálicos apresentaram maior atividade que os monometálicos, sendo todos da mesma ordem de grandeza.

Foram observadas apenas a formação de dois produtos de reação: γ -valerolactona (GVL) e α -angélica lactona (AAL). É possível notar que todos os catalisadores apresentaram seletividade a GVL >97%, que vai de encontro ao resultado esperado, visto que a reação se processa em meio aquoso, como reportado por CHUANG *et al.* (2018).

Sabe-se que a reação de hidrogenação do AL em GVL pode ocorrer por diferentes vias, como citado anteriormente. Na presença de catalisadores de natureza neutra, o intermediário de reação é o γ -hidroxivalérico, que, por ser altamente instável, rapidamente se decompõe em GVL. Já na presença de catalisadores ácidos, a rota preferencial é dada através da formação da AAL como intermediário de reação. Devido a uma pequena quantidade de AAL formada (1-3%), pode-se prever que a rota preferencial nessas condições experimentais foi a de formação do γ -hidroxivalérico.

5.2.2.2 Influência da Temperatura e da Pressão Reacional

De modo a se verificar a influência da temperatura (60, 90 e 120 °C) e da pressão de hidrogênio (20, 30 e 40 bar) na conversão do ácido levulínico, testes exploratórios empregando o catalisador 5%Ni-5%Re/C₅₀₀ foram realizados tomando como base diversos trabalhos da literatura. A Tabela 5.13 e 5.14 apresentam a conversão de ácido levulínico e a distribuição dos produtos em função da temperatura e da pressão, respectivamente.

Tabela 5.13. Influência da temperatura na conversão do AL e distribuição dos principais produtos

T [°C]	Conversão [%]	Distribuição de Produtos [%]	
		GVL	AAL
60	33	98	2
90	72	97	3
120	100	99	1

Condições Reacionais: Catalisador = 5%Ni-5%Re/C₅₀₀, P = 30 bar, t = 4 h, m_{cat} = 100 mg, [AL] = 5%(m/m)

Dentro da faixa estudada, o aumento da temperatura causa um aumento da conversão de AL, mesmo resultado encontrado por JIANG *et al.* (2016). Já a seletividade mostrou-se praticamente indiferente a variação da temperatura reacional, mesmo resultado encontrado por HENGST *et al.* (2015).

Tabela 5.14. Influência da pressão na conversão do AL e distribuição dos principais produtos

P [bar]	Conversão [%]	Distribuição de Produtos [%]	
		GVL	AAL
20	61	97	2
30	72	97	3
40	81	97	1

Condições Reacionais: Catalisador = 5%Ni-5%Re/C₅₀₀, T = 90 °C, t = 4 h, m_{cat} = 100 mg, [AL] = 5%(m/m)

Dentro da faixa estudada, o aumento da pressão mostrou-se favorável para o aumento da conversão. O mesmo resultado foi obtido para CHUANG *et al.* (2018), quando avaliaram catalisadores de Ru/C na hidrogenação do AL a diferentes pressões de H₂ (10, 20 e 30 bar) a 90 °C. Segundo os autores, o aumento da pressão favorece o deslocamento do equilíbrio para a formação de GVL, assim, aumentando a conversão de AL. Já a seletividade, novamente se mostrou indiferente, pelos mesmos motivos reportados anteriormente.

5.2.2.3 Testes de Estabilidade

A fim de verificar a estabilidade dos catalisadores, escolheu-se os dois catalisadores que apresentaram maior atividade: 5%Ni-5%Re/C₅₀₀ e 5%Ni-5%Re/C₃₅₀. Os testes foram realizados a 90 °C, 30 bar, t = 4 h, m_{cat} = 100 mg, [AL] = 5% (m/m). A Tabela 5.15 representa o comportamento da conversão e da seletividade a GVL desses 2 catalisadores durante quatro ciclos de reuso, onde os catalisadores foram novamente reduzidos antes de serem utilizados em um novo ciclo de reação.

Tabela 5.15. Conversão e seletividade a GVL durante 4 ciclos de reuso

Ciclo	5%Ni-5%Re/C ₅₀₀		5%Ni-5%Re/C ₃₅₀	
	Conversão [%]	Seletividade a GVL [%]	Conversão [%]	Seletividade a GVL [%]
I	72	97	72	97
II	71	97	66	97
III	69	97	37	97
IV	68	97	19	97

Após 4 ciclos de reuso, o catalisador 5%Ni-5%Re/C₅₀₀ mostrou-se estável, visto que sua perda de atividade foi quase nula. Já o catalisador 5%Ni-5%Re/C₃₅₀, teve sua atividade reduzida em aproximadamente quatro vezes, resultado semelhante ao observado na hidrogenação do AL.

Assim como na reação de hidrogenação do FAL, também foi observado que apenas o catalisador contendo partículas menores teve uma grande perda de atividade. Sendo assim, levantou-se, novamente, a hipótese de que o principal motivo de desativação seria a lixiviação das partículas metálicas.

6 Conclusão

A metodologia de preparo mostrou-se eficiente, visto que todos os catalisadores apresentaram tamanho médio de cristalito menores que 5 nm, ideal para que haja maior dispersão da fase ativa sobre o suporte. Além disso, foi evidenciada a formação de uma liga Ni-Re, como desejado.

Os catalisadores bimetálicos mostraram-se eficientes, visto que apresentaram resultados de conversão e seletividade maiores que os catalisadores monometálicos em ambas as reações. Dentre os catalisadores bimetálicos, o 5%Ni-5%Re/C foi o mais eficiente em termos de conversão e seletividade para ambas as reações.

Dentro da faixa estudada (60-150 °C), o aumento da temperatura favoreceu o aumento da conversão de furfural, entretanto, desfavoreceu a seletividade de formação do álcool furfurílico. E o aumento da pressão (10-30 bar), mostrou-se favorável tanto na conversão do furfural quanto na seletividade do álcool furfurílico.

Com relação a conversão do ácido levulínico, o aumento da temperatura e da pressão favoreceram a conversão do ácido levulínico de forma seletiva a formação de GVL e manteve a seletividade para GVL.

A temperatura de calcinação mostrou-se um fator importante na dispersão metálica. Ao utilizar uma temperatura maior (500 °C) a dispersão metálica foi cerca de 5 vezes menor que ao utilizar uma temperatura menor (350 °C). Entretanto, o catalisador calcinado a 350 °C apresentou grande instabilidade, perdendo cerca de 8 vezes sua atividade em ambas as reações, após quatro ciclos de reuso, enquanto o catalisador calcinado a 500 °C praticamente não apresentou perda de atividade após quatro ciclos de reuso. Levantou-se a hipótese de que esse resultado seria devido à lixiviação das partículas metálicas.

7 Sugestões para Trabalhos Futuros

Investigar as propriedades ácidas de todos os catalisadores a partir de técnicas como Infravermelho antes e após a adsorção de piridina e temperatura programada de dessorção de NH_3 . Além disso, realizar a reação desidratação do 1,2-pentanodiol como forma de medir a acidez dos catalisadores e confirmar a formação de 3-pentanol;

Entender o mecanismo de desativação do catalisador 5%Ni-5%Re/C₃₅₀. Caracterizar o catalisador pós-reação (quimissorção de CO e DRX) para confirmar o crescimento do cristalito e o decréscimo da dispersão metálica. Além de realizar uma análise da fase líquida pós-reação para confirmar a presença de níquel e rênio;

Utilizar ácido fórmico e álcoois como fonte de hidrogênio em ambas as reações para verificar a seletividade desses catalisadores diante a outros solventes;

Avaliar o catalisador 5%Ni-5%Re/C em condições mais drásticas de temperatura e pressão a fim de verificar a seletividade ao álcool tetrahidrofurfurílico (formado a partir do álcool furfurílico);

Avaliar o uso de diferentes suportes (por exemplo: Al_2O_3 , SiO_2 , zeólitas) para os metais apresentados para analisar se é possível obter outros produtos de interesse, tais como o 2-MF, MTHF.

8 Referências

AL-NAJI, M. *et al.*, “Insights into the selective hydrogenation of levulinic acid to gamma-valerolactone using supported mono and bimetallic catalysts”, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, n. 417, pp 145-152, 2016.

AL-SHAAL, M. G., WRIGHT, W. R. H., PALKOVITS, R., “Exploring the ruthenium catalyzed synthesis of γ -valerolactone in alcohols and utilization of mild solvent-free reaction conditions”, **Green Chemistry**, v. 14, n. 5, pp. 1260-1263, 2012.

ALONSO, D. M. *et al.*, “Gamma-valerolactone, a sustainable platform molecule derived from lignocelulosic biomass”, **Green Chemistry**, n. 15, pp. 584-595, 2013.

ESEYIN, A. E., STEELE, P. H., “An overview of the applications of furfural and its derivatives”, **International Journal of Advanced Chemistry**, v. 3, pp. 42-47, 2015.

BALTAR, J. D. Unidade de produção de furfural: estudo de viabilidade técnica de econômica. Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, p, 168, 2014.

BELIN, T., EPRN, F., “Characterization Methods of Carbon Nanotubes: A Review”, **Materials Science and Engineering B**, v. 119, pp. 105-118, 2005.

BOZELL, J.J., PETERSEN, G. R., “Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates – the US Department of Energy’s “Top 10 revisited.”, **Green Chemistry**, v. 12, n. 4., pp. 539-554, 2010.

CHEN, S. *et al.*, “How catalysts and experimental conditions determine the selective hydroconversion of furfural and 5-hydroxymethylfurfural”, **Chemical Reviews**, v. 118, pp. 11023-11117, 2018.

CHUANG, L. *et al.*, “Aqueous phase hydrogenation of levulinic acid to gamma-valerolactone on supported Ru catalysts prepared by microwave-assisted thermolytic method”, **J Fuel Chem Technol**, n. 46, pp. 161-170, 2018.

DHYANI, V., BHASKAR, T. “A comprehensive review on the pyrolysis of lignocelulosic biomass”, **Renewable Energy**, n. 129, pp. 695-716, 2018.

DONG, F. *et al.*, "Cr-free Cu-catalysts for the selective hydrogenation of biomass-derived furfural to 2-methylfuran: The synergistic effect of metal and acid sites", **Journal of Molecular Catalysis**, v. 398, pp. 140-148, 2015.

DU, J. *et al.* "Catalytic transfer hydrogenation of biomass-derived furfural to furfuryl alcohol over in-situ prepared nano Cu-Pd/C catalyst using acid formic as hydrogen source", **Journal of Catalysis**, n. 368, pp. 69-78, 2018.

ERMAKOVA, M. A., ERMAKOV, D. Y., "Ni/SiO₂ and Fe/SiO₂ catalysts for production of hydrogen and filamentous carbon via methane decomposition", **Catalysis Today**, v. 77, pp. 225-235, 2002.

GONG, W. *et al.*, "Transfer-hydrogenation of furfural and levulinic acid over supported copper catalyst", **Fuel**, n. 231, pp. 165-171, 2018.

GUO, T., QIU, M., QI, X., "Selective conversion of biomass derived levulinic acid to ethyl levulinate catalyzed by metal organic framework (MOF)-supported polyoxometalates", **Applied Catalysis A: General**, v. 572, pp. 168-175, 2019.

GUPTA, S. S. R. *et al.*, "Selective hydrogenation of levulinic acid into γ -valerolactone over Cu/Ni hydrotalcite-derived catalyst", **Catalysis Today**, n. 189, pp. 189-194, 2018.

HAN, X. *et al.*, "Catalytic conversion of lignocellulosic biomass into hydrocarbons: A mini review", **Catalysis Today**, n. 319, pp. 2-13, 2019.

HADJIIVANOV, K. *et al.*, "Characterization of Ni/SiO₂ catalysts prepared by successive deposition and reduction of Ni²⁺ ions", **Journal of Catalysis**, v. 185, pp. 314-323, 1999.

HENGST, K. *et al.*, "Synthesis of γ -valerolactone by hydrogenation of levulinic acid over supported nickel catalysts", **Applied Catalysis A: General**, v. 502, pp. 18-26, 2015.

HORVÁTH, I. T. *et al.*, " γ -Valerolactone - a sustainable liquid for energy and carbon-based chemicals", **Green Chemistry**, v. 10, n. 2, pp. 238-242, 2008.

HRONEC, M. *et al.*, "Carbon supported Pd-Cu catalyst for highly selective rearrangement of furfural to cyclopentanone", **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 181, pp. 210-219, 2016.

HUBER, G. W., IBORRA, S., CORMA, A., "Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering", **Chemical reviews**, v. 106, n.9, pp. 4044-4098, 2006.

ISHIHARA, T., EGUCHI, K., ARAI, H., "Hydrogenation of carbon monoxide over SiO₂-supported Fe-Co, Co-Ni and Ni-Fe bimetallic catalysts", **Applied Catalysis**, v. 30, pp. 225-238.

JIANG, K. *et al.*, "Hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone in dioxane over mixed MgO–Al₂O₃ supported Ni catalyst", **Catalysis Today**, v. 274, pp. 55-59, 2016.

KAMM, B., GERDARDT, M., DAUTZENBERG, G., "New and future development in catalysis: catalytic biomass conversion", **Elsevier**, pp. 97-100, 2013.

KAMM, B., GRUBER, P.R., KAMM, M. (2006). *Biorefineries – Industrial Processes and Products*. Wiley-VCH, ISBN: 3-527-31027-4, Weinheim, Germany.

LARSEN, J. H., CHORKENDORFF, I., "From fundamental studies of reactivity on single crystals to the design of catalysts", **Surface Science Reports**, v. 35, pp. 163, 1999.

LEE, S. C. *et al.*, "Lignin for white natural sunscreens", **International Journal of Biological Macromolecules**, n.122, pp. 549-554, 2019.

LUO, Y. *et al.*, "Production of furfural directly from hemicelulose in lignocellulosic biomass: A review", **Catalysis Today**, n. 319, p. 14-24, 2019.

MA, L. *et al.*, "Effect of Re promoter on the structure and catalytic performance of Ni-Re/Al₂O₃ catalysts for the reductive amination of monoethanolamine", **RSC Advances**, v. 8, pp. 8152-8163, 2018.

MA, L. *et al.*, "Effect of Ni particle size on animation of monoethanolamine over Ni-Re/SiO₂ catalysts", **Chinese Journal of Catalysis**", v. 40, pp. 567-579, 2019.

MACHADO, G. *et al.*, "Literature Review on Furfural Production from Lignocellulosic Biomass", **Natural Resources**, v. 7, p. 115-129, 2016.

MALVEDA, M. P., "Chemical Economics Handbook – furfuryl alcohol and furan resins", **SRI Consulting**, p. 60, 2011.

MAMMAN, A. S. *et al.*, "Furfural: Hemicellulose/xylose derived biochemical", **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 2, n. 5, p. 438-454, 2008.

MANZER, L. E., "Catalytic synthesis of α -methylene- γ -valerolactone: a biomass-derived acrylic monomer", **Applied Catalysis A: General**, v. 272, n. 1-2, p. 249-256, 2004.

MALVEDA, M. P. Chemical Economics Handbook – Furfuryl Alcohol and Furan Resins. SRI Consulting. [S.I.], p. 60, 2004.

MILE, B. *et al.*, "TPR studies of the effects of preparation conditions on supported nickel catalysts", **Journal of Molecular Catalysis**, v. 62, pp. 179-198, 1990.

MORONE, A., APTE, M., PANDEY, R. A., "Levulinic acid production from renewable waste resources: Bottlenecks, potential remedies, advancements and applications", **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 51, pp. 548-565, 2015.

MUSCI, J. J., MERLO, A. B., CASELLA, M. L., "Aqueous phase hydrogenation of furfural using carbon-supported Ru and RuSn catalysts", **Catalysis Today**, v. 296, pp. 43-50, 2017.

NEMANASHI, M. *et al.*, "Hydrogenation of biomass-derived levulinic acid to γ -valerolactone catalyzed by mesoporous supported dendrimer-derived Ru and Pt catalysts: An alternative method for the production of renewable biofuels", **Applied Catalysis A, General**, n. 550, pp. 77-89, 2018.

NGUYEN-HUY, C. *et al.*, "Supported Pd nanoparticle catalysts with high activities and selectivities in liquid-phase furfural hydrogenation", **Fuel**, v. 226, pp. 607-617, 2018.

PISKUN, A. S. *et al.*, "Hydrogenation of levulinic acid to gamma-valerolactone over anatase-supported Ru catalysts: Effect of catalyst synthesis protocols on activity", **Applied Catalysis A, General**, n. 549, pp. 197-206, 2018.

O'DRISCOLL, A., LEAHY, J. J., CURTIN, T., "The influence of metal selection on catalyst activity for the liquid phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol", **Catalysis Today**, v. 279, pp. 194-201, 2017.

PARIKH, J., SRIVASTAVA, S., JADEJA, G. C., "Selective hydrogenation of furfural to tetrahydrofurfuryl alcohol using supported nickel-cobalt catalyst", **Industrial & Engineering Chemistry Research**, n. 58, v. 35, pp. 16138-16152, 2019.

PUTRAKUMAR, B. *et al.*, "Hydrogenation of levulinic acid to gamma-valerolactone over copper catalysts supported on gamma-Al₂O₃", **Catalysis Today**, n. 250, pp. 209-217, 2015.

RACKEMANN, D. W., DOHERTY, W. O. S. "The conversion of lignocellulosics to levulinic acid", **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 5, n. 2, pp. 198-214, 2011.

RAMIREZ-BARRIA, C. *et al.*, "Optimization of ruthenium-based catalysts for the hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol", **Applied Catalysis A: General**, v. 563, pp. 177-184, 2018.

SALNIKOVA, K. E. *et al.*, "The liquid catalytic hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol", **Catalysis Today**, v. 329, pp. 142-148, 2019.

SERRANO-RUIZ, J. C. *et al.*, "Catalytic transformations of biomass-derived acids into advanced biofuels", **Catalysis Today**, v. 195, n. 1, pp. 162-168, 2012.

SITTHISA, A. *et al.*, "Kinetics and mechanism of hydrogenation of furfural on Cu/SiO₂ catalysts", **Journal of Catalysis**, v. 277, pp. 1-13, 2011.

SOSA, L. F., "Hidrogenação do ácido levulínico a gama-valerolactona empregando catalisadores de níquel suportados em nanotubos de carbono", Dissertação de M.Sc., PEQ, COPPE, Rio de Janeiro – Brasil, 2018.

SOUZA, L. R. *et al.*, "5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF) production from hexoses: limits of heterogeneous catalysis in hydrothermal conditions and potential of concentrated aqueous organic acids as reactive solvent system", **Challenges**, v.3, pp. 212-232, 2012.

SUDHAKAR, M. *et al.*, "Hydroxyapatite as a novel support for Ru in the hydrogenation of levulinic acid to gamma-valerolactone", **Catalysis Communication**, v. 50, pp. 101-104, 2014.

SULTANA, A., FUJITANI, T., "Conversion of levulinic acid to BTX over different zeolite catalysts", **Catalysis Communications**, v. 88, pp. 26-29, 2017.

TANG, X. *et al.*, "Production of gamma-valerolactone from lignocellulosic biomass for sustainable fuels and chemical supply", **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 40, pp 608-620, 2014.

TEIXEIRA DA SILVA, V. L. S., "Síntese e Avaliação Catalítica de NbC", Tese de D. Sc., PEQ, COPPE, Rio de Janeiro – Brasil, 1994.

TOLEDO, F. *et al.*, "Effect of Re content and support in the liquid phase conversion of furfural to furfuryl alcohol and 2-methyl furan over ReO_x catalysts", **Fuel**, v. 242, pp. 532-544, 2019.

VAN STEEN, E., PRINSLOO, F. F., "Comparison of preparation methods for carbon nanotubes ported iron Fischer-Tropsch catalysts", **Catalysis Today**, v. 71, pp. 327-334, 2002.

WANG, H. *et al.*, "An efficient and reusable bimetallic Ni₃Fe NPs@C catalyst for selective hydrogenation of biomass-derived levulinic acid to gamma-valerolactone", **Chinese Journal of Catalysis**, n. 39, pp. 1599-1607, 2018.

WANG, J., JAENICKE, S., CHUAH, G-K., "Zirconium–Beta zeolite as a robust catalyst for the transformation of levulinic acid to γ-valerolactone via Meerwein-Ponndorf-Verley reduction", **RSC Advances**, v. 4, pp. 13481-13489, 2014.

WANG, L., MURATA, K., INABA, M., "Control of product ratio of CO₂/(CO + CO₂) and inhibition of catalyst deactivation for steam reforming of gasoline to produce hydrogen", **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 48, pp. 243-248, 2003.

WANG, L., MURATA, K., INABA, M., "Development of novel highly active and Sulphur-tolerant catalysts for steam reforming of liquid hydrocarbons to produce hydrogen", **Applied Catalysis A: General**, v. 257, pp. 43-47, 2004.

WANG, L., MURATA, K., INABA, M., “Highly efficient conversion of gasoline into hydrogen on Al₂O₃-supported Ni-based catalysts: Catalyst stability enhancement by modification with W”, **Applied Catalysis A: General**, v. 358, pp. 264-268, 2009.

WANG, L. *et al.*, “Lower-temperature catalytic performance of bimetallic Ni-Re/Al₂O₃ catalyst for gasoline reforming to produce hydrogen with the inhibition of methane formation”, **Energy Fuels**, v.20, pp. 1377-1381, 2006.

WANG, H. *et al.*, “An efficient and reusable bimetallic Ni₃Fe NPs@C catalyst for selective hydrogenation of biomass-derived levulinic acid to γ -valerolactone”, **Chinese Journal of Catalysis**, v. 39, pp. 1599-1607, 2018.

WRIGHT, W. R. H., et PALKOVITS, R., “Development of heterogeneous catalysts for the conversion of levulinic acid to γ -valerolactone”, **Journal of the American Chemical Society**, v. 137, pp. 477-482, 2013.

XIA H. *et al.*, “Efficient hydrogenation of Xylose and hemicellulosic hydrolysate to xylitol over Ni-Re bimetallic nanoparticle catalyst”, **Nanomaterials**, v. 10, n. 73, pp. 1-14, 2019.

XIONG, K., WAN, K., CHEN, J. G., “Reaction pathways of furfural, furfuryl alcohol and 2-methylfuran on Cu (111) and NiCu bimetallic surfaces”, **Surf**, v. 652, pp. 91-97, 2016.

YAN, K. *et al.*, “Production, properties and catalytic hydrogenation of furfural to fuel additives and value-added chemicals”, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, n. 38, pp. 663-676, 2014.

YAN, K. *et al.*, “Production and catalytic transformation of levulinic acid: A platform for specialty chemicals and fuels”, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, n. 51, pp. 986-997, 2015.

YANG, F. *et al.*, “Geometric and electronic effects of bimetallic Ni-Re catalysts for selective deoxygenation of m-cresol to toluene”, **Journal of Catalysis**, n. 349, pp. 84-97, 2017.

YUAN, H. *et al.*, “Rhenium-promoted selective CO₂ methanation on Ni-based catalyst”, **Journal of CO₂ utilization**, v. 26, pp. 8-18, 2018.

ZAMPIERI, D., 2011, Expressão do complexo celulótico em *Penicillium echinulatum*, Dissertação de M. Sc., UCS, Caxias do Sul, RS, Brasil.

ZEITSCH, K.J., "The Chemistry and Technology of Furfural and its many byproducts" Sugar series; vol 13, Elsevier Science B.V. New York - USA, 2000, ISBN 0-444-50351-X.

ZHANG, J. *et al.*, "Selective hydrogenative cleavage of C-C bonds in sorbitol using Ni-Re/C catalyst under nitrogen atmosphere", **Catalysis Today**, v. 234, pp. 107-112, 2014.

ZHANG, L., "Hydrogenation of levulinic acid into gamma-valerolactone over in situ reduced CuAg bimetallic catalyst: Strategy and mechanism of preventing Cu leaching", **Applied Catalysis B: Environment**, n. 232, pp.1-10, 2018.

Apêndice A

- Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ a 77 K:

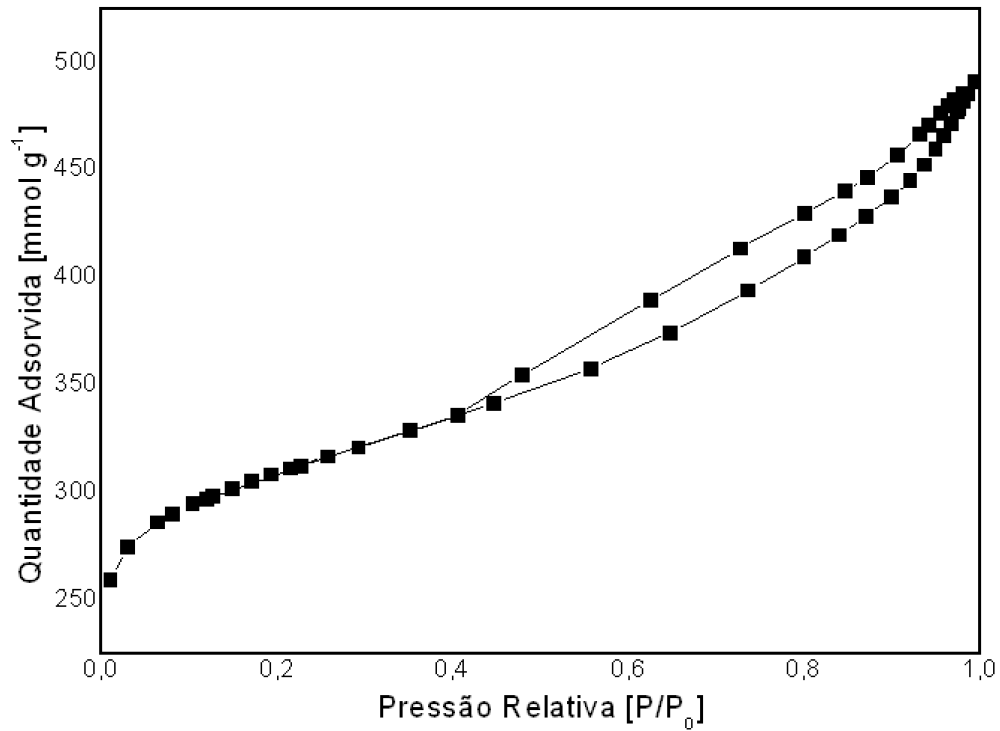


Figura A.1. Isoterma de adsorção-dessorção de N₂ a 77 K do catalisador 5%Re/C

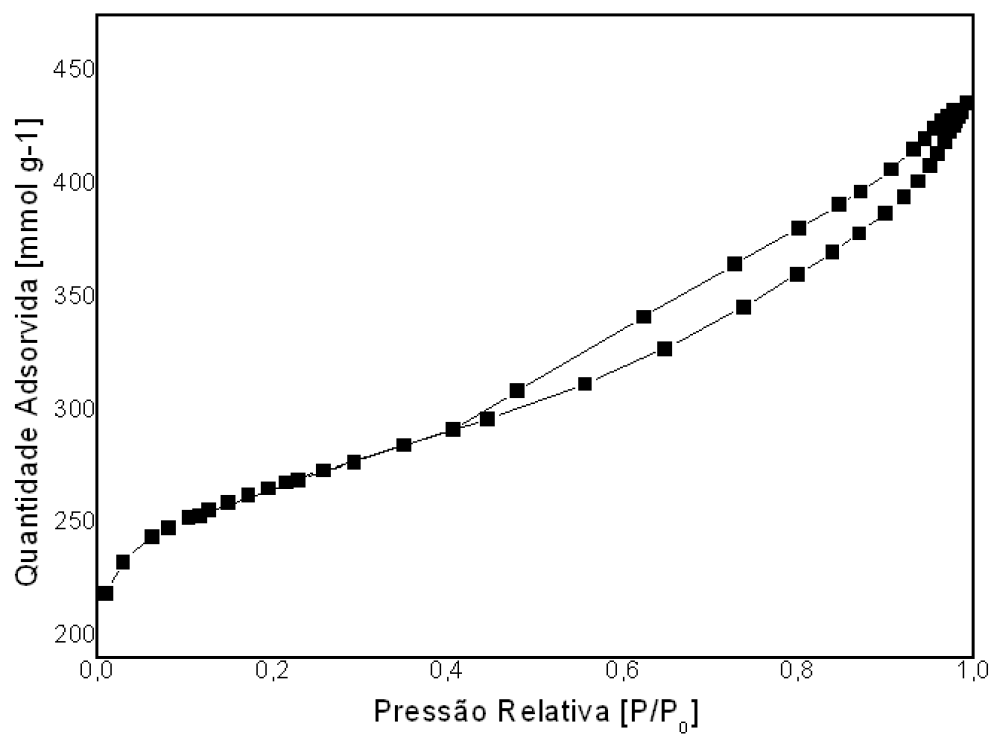


Figura A.2. Isoterma de adsorção-dessorção de N₂ a 77 K do catalisador 5%Ni/C

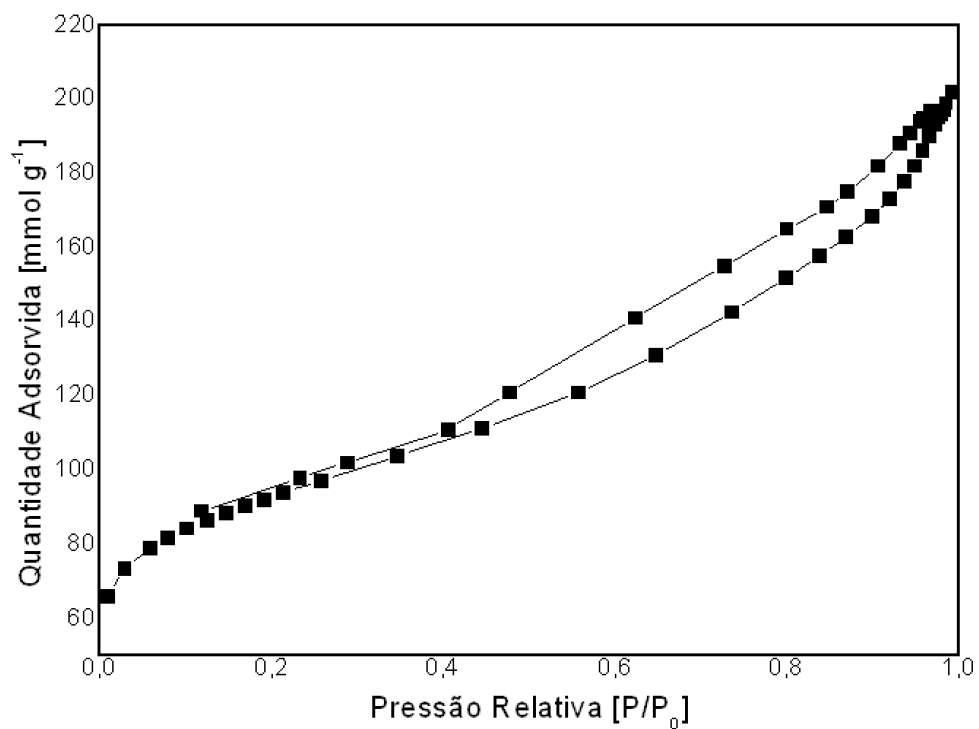


Figura A.3. Isotherma de adsorção-dessorção de N₂ a 77 K do catalisador 5%Ni-0,5%Re/C

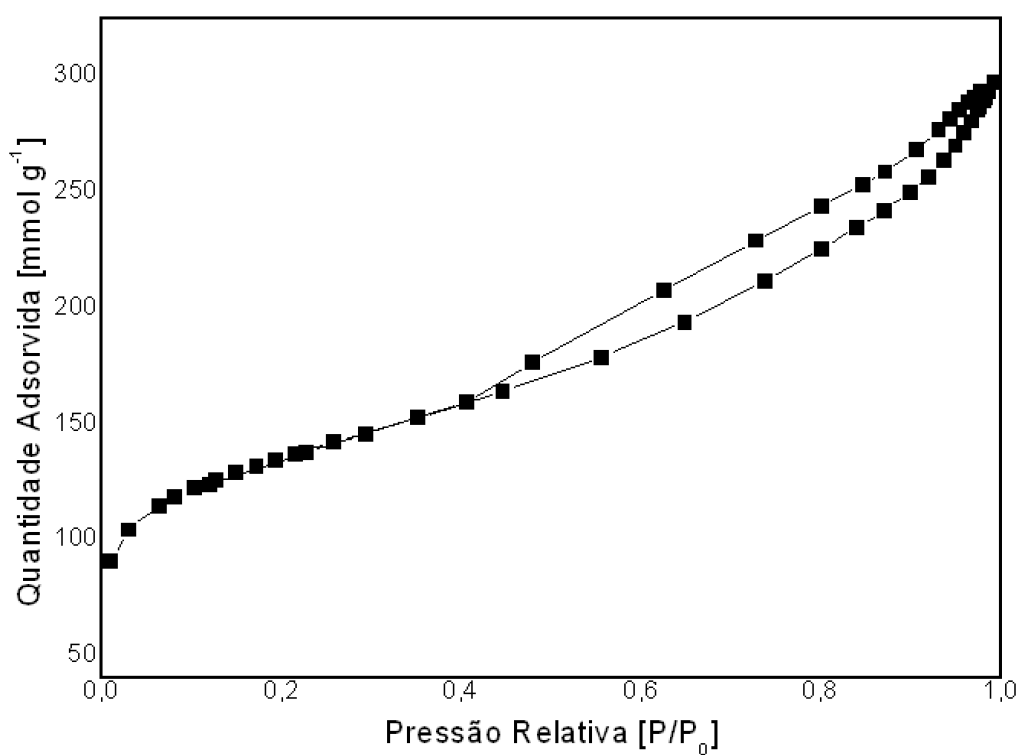


Figura A.4. Isotherma de adsorção-dessorção de N₂ a 77 K do catalisador 5%Ni-1%Re/C

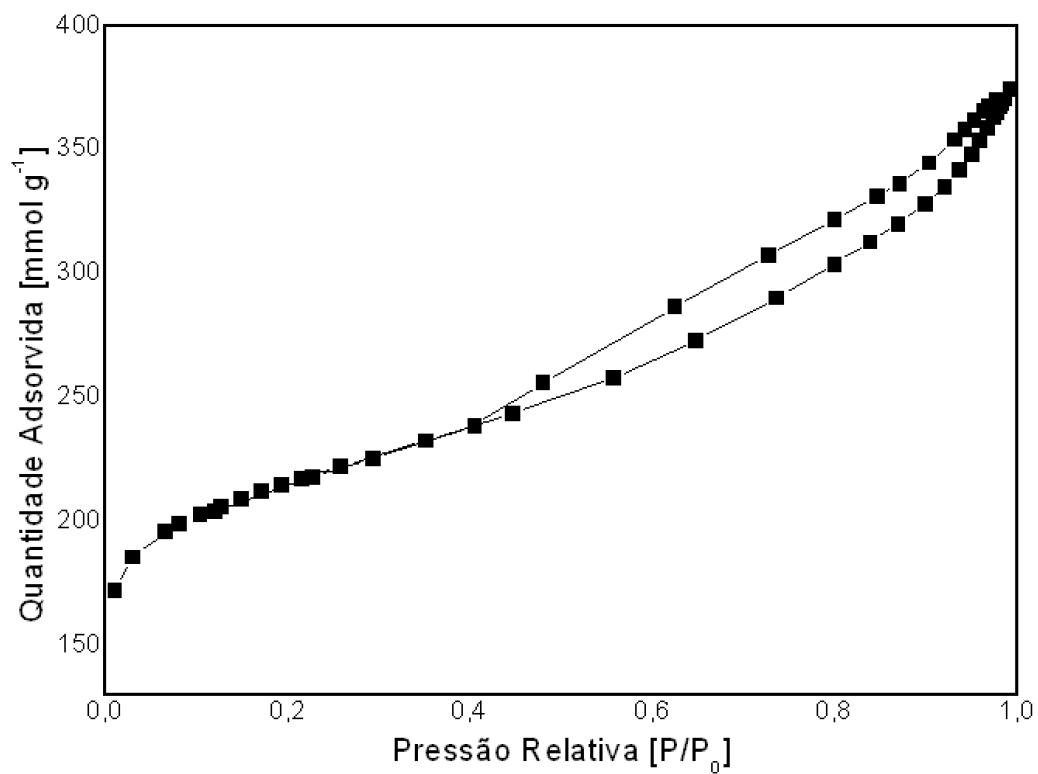


Figura A.5. Isotherma de adsorção-dessorção de N_2 a 77 K do catalisador 5%Ni-2%Re/C

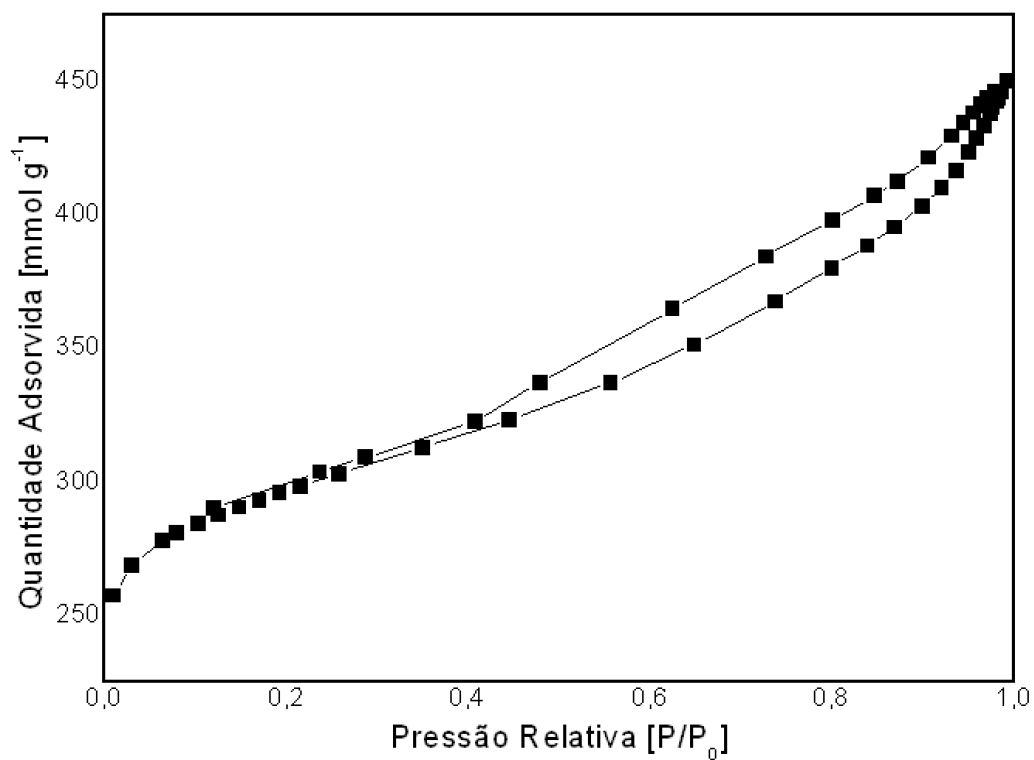


Figura A.6. Isotherma de adsorção-dessorção de N_2 a 77 K do catalisador 5%Ni-5%Re/C

- Perfil de perda de massa dos catalisadores bimetálicos:

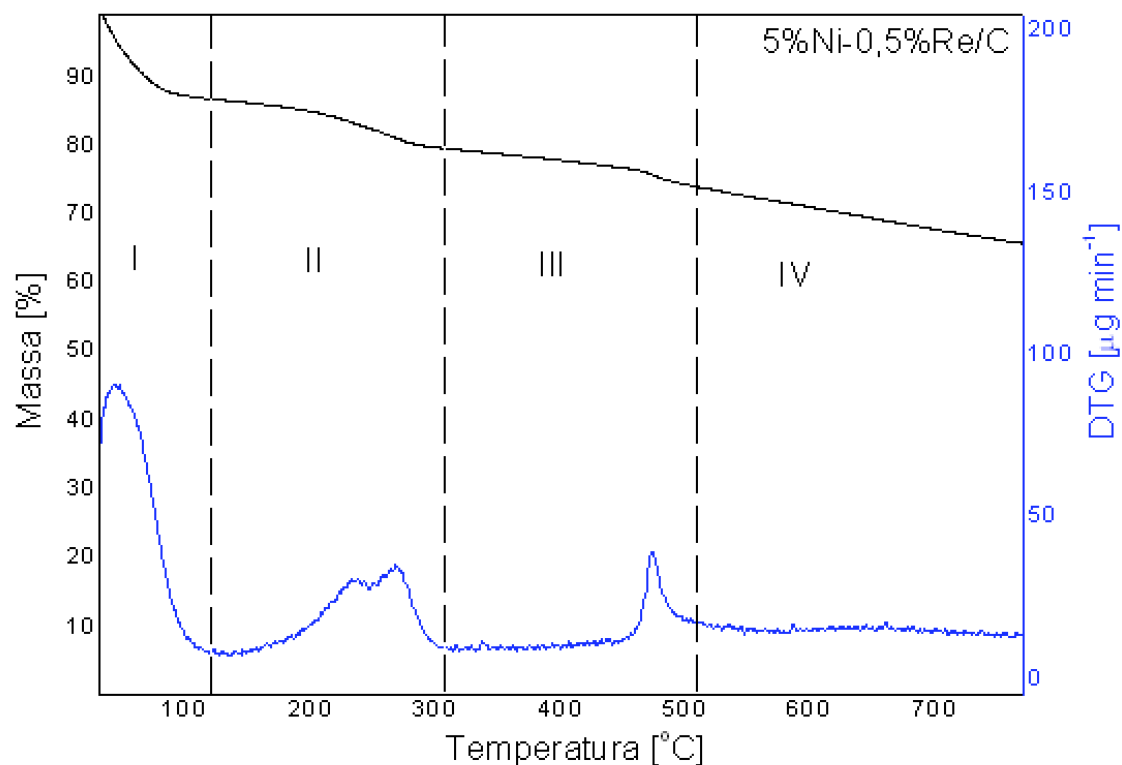


Figura A.7. Perfil de perda de massa do catalisador 5%Ni-0,5%Re/C

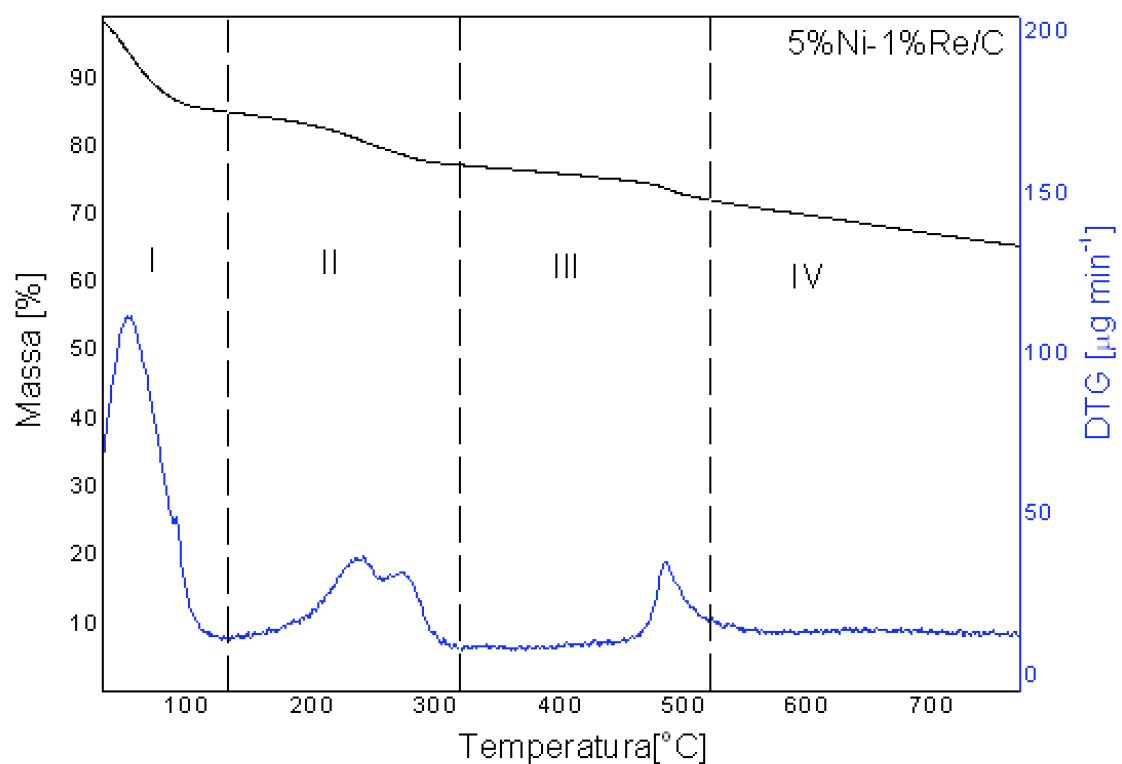


Figura A.8. Perfil de perda de massa do catalisador 5%Ni-1%Re/C

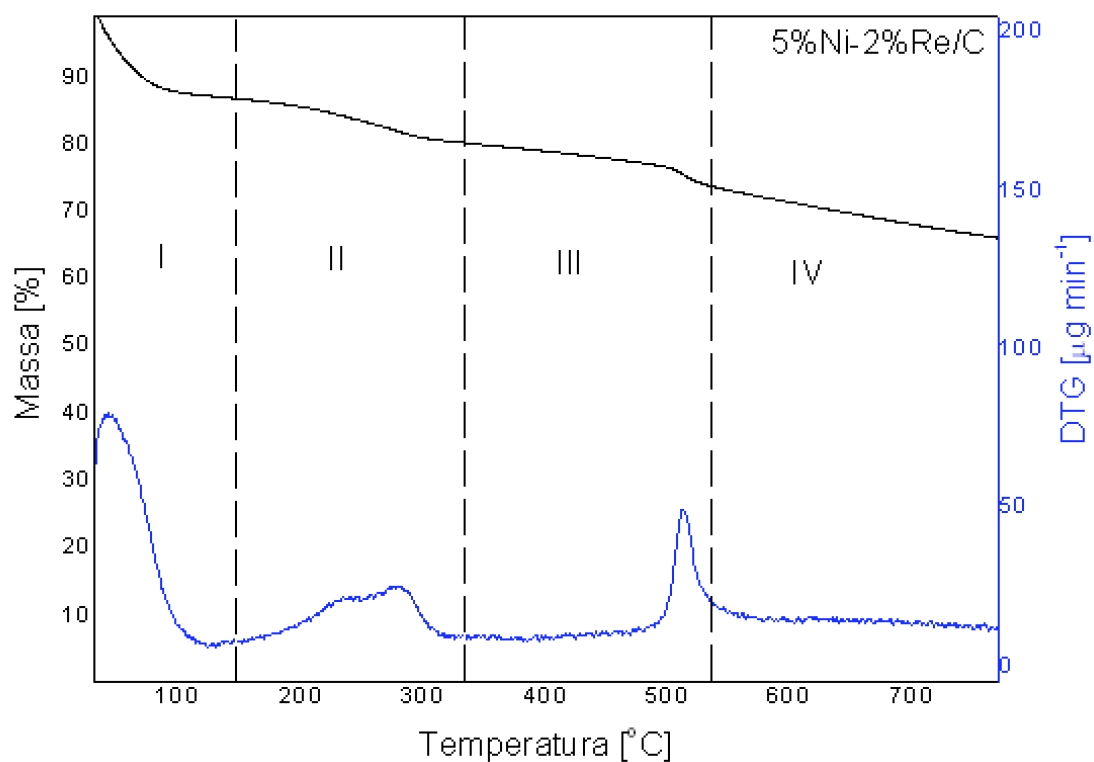


Figura A.9. Perfil de perda de massa do catalisador 5%Ni-2%Re/C

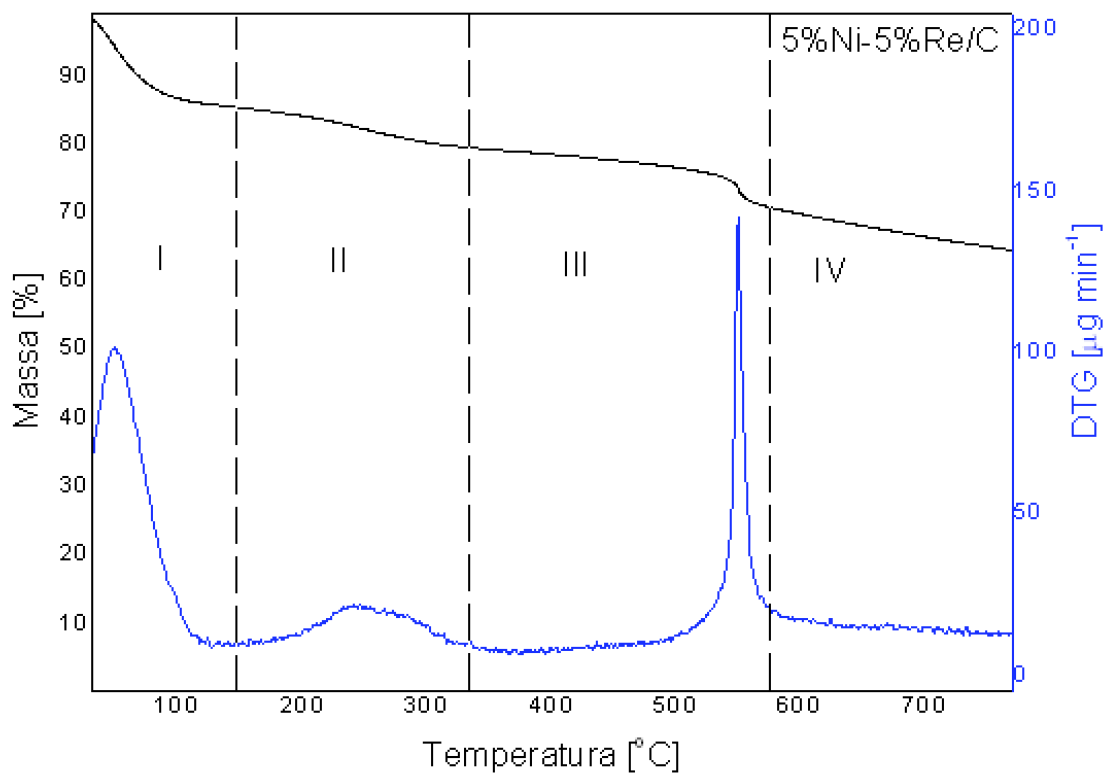


Figura A.10. Perfil de perda de massa do catalisador 5%Ni-5%Re/C

- Isotermas de quimissorção:

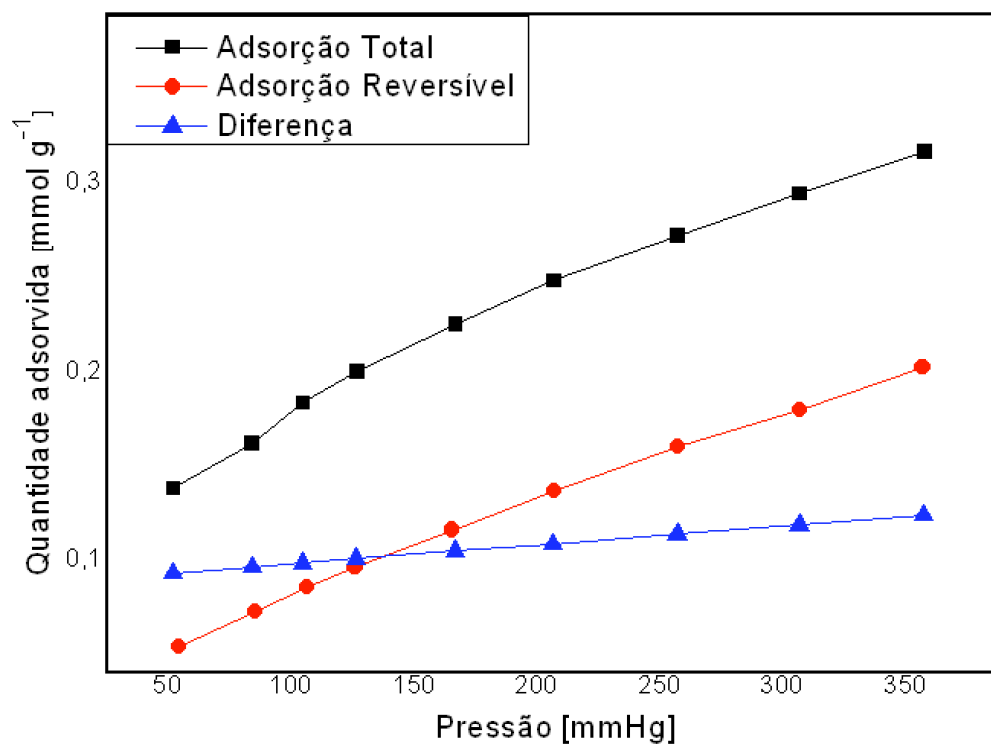


Figura A.11. Isoterma de quimissorção do catalisador 5%Re/C

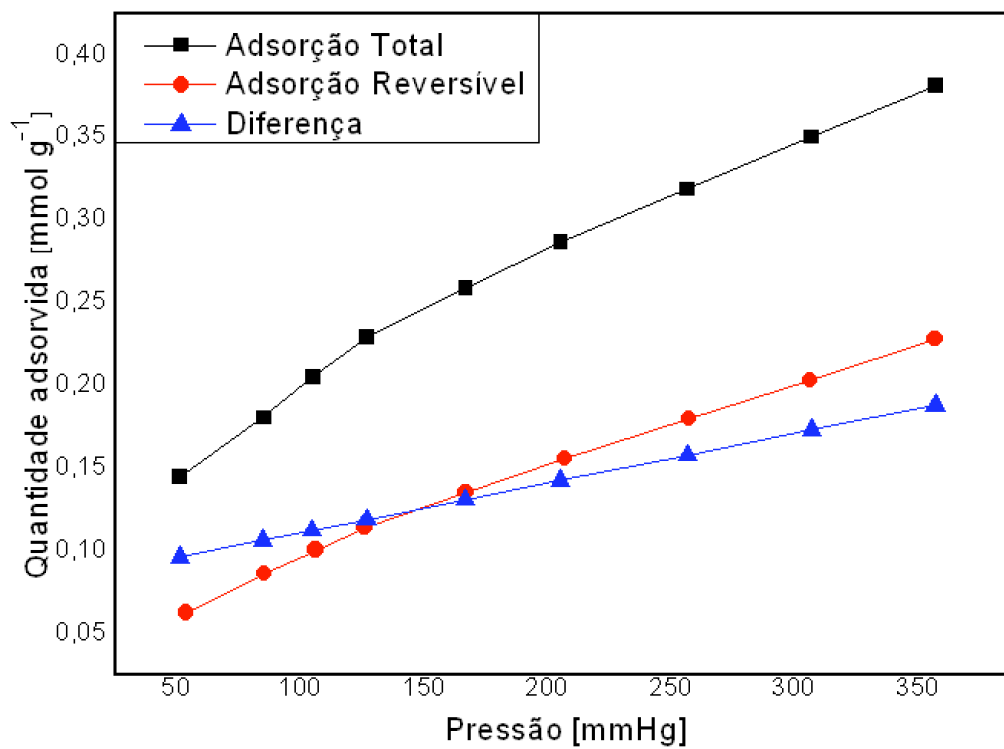


Figura A.12. Isoterma de quimissorção do catalisador 5%Ni/C

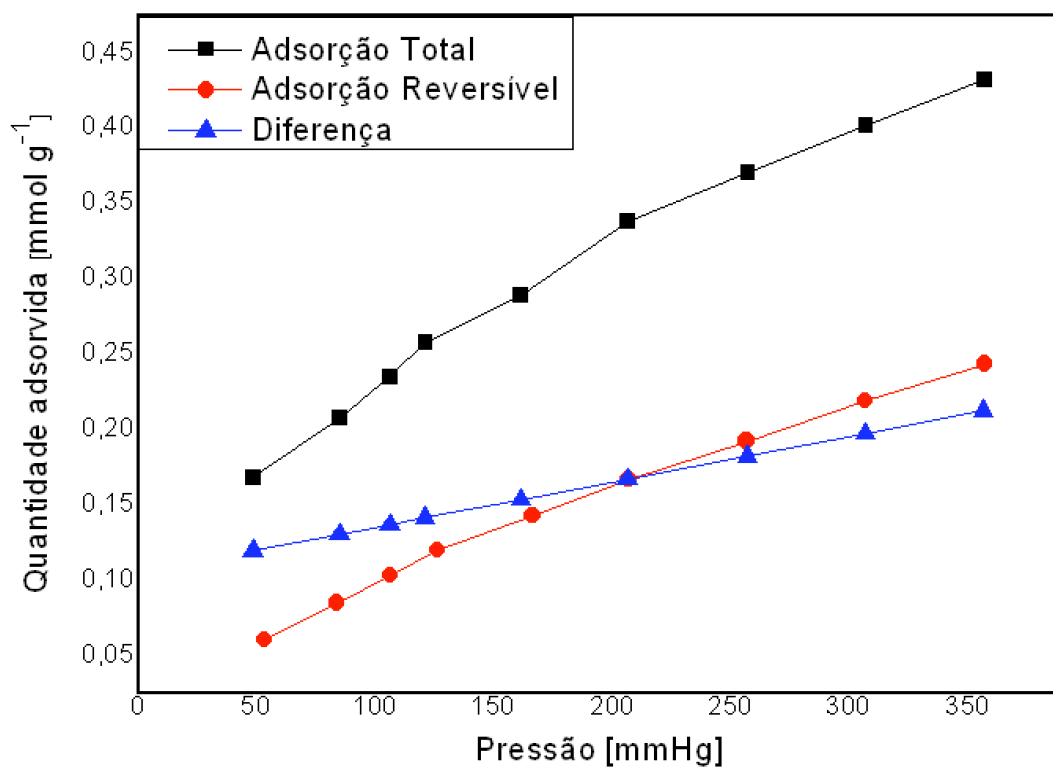


Figura A.13. Isotherma de quimissorção do catalisador 5%Ni-0,5%Re/C

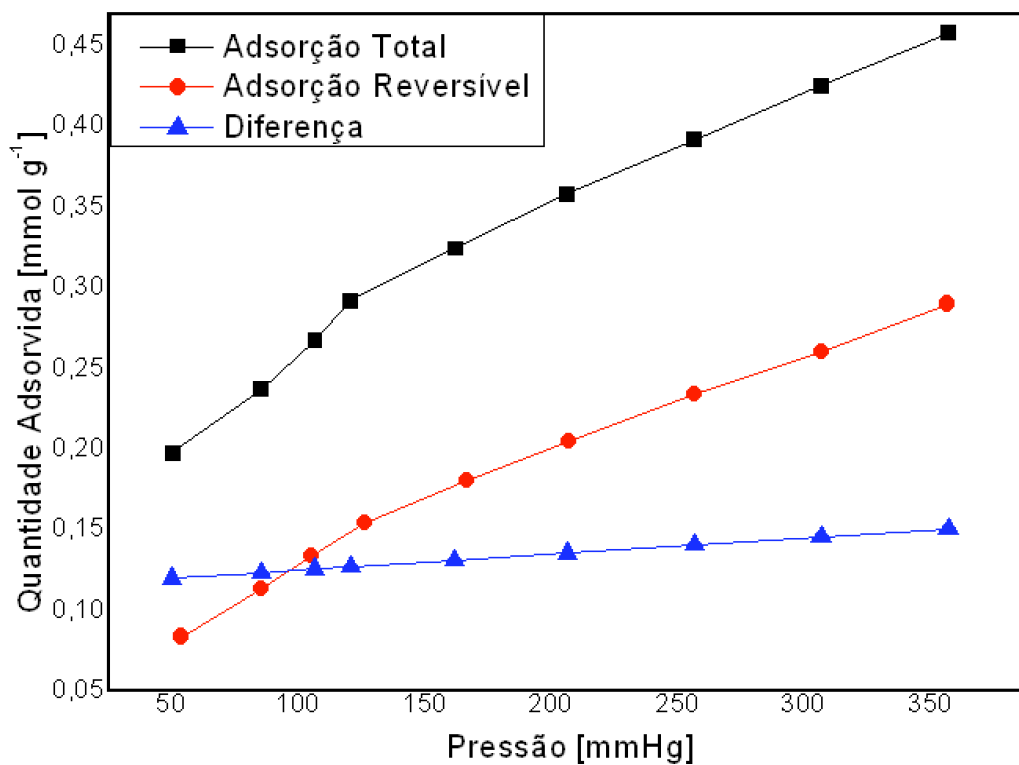


Figura A.14. Isotherma de quimissorção do catalisador 5%Ni-1%Re/C

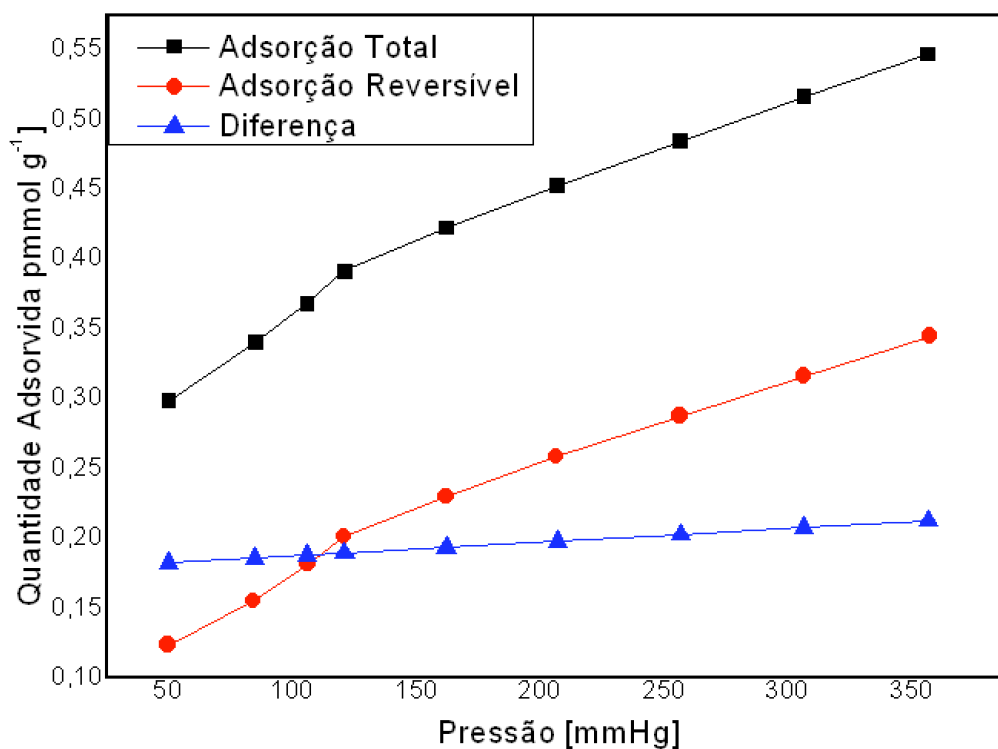


Figura A.15. Isotherma de quimissorção do catalisador 5%Ni-2%Re/C

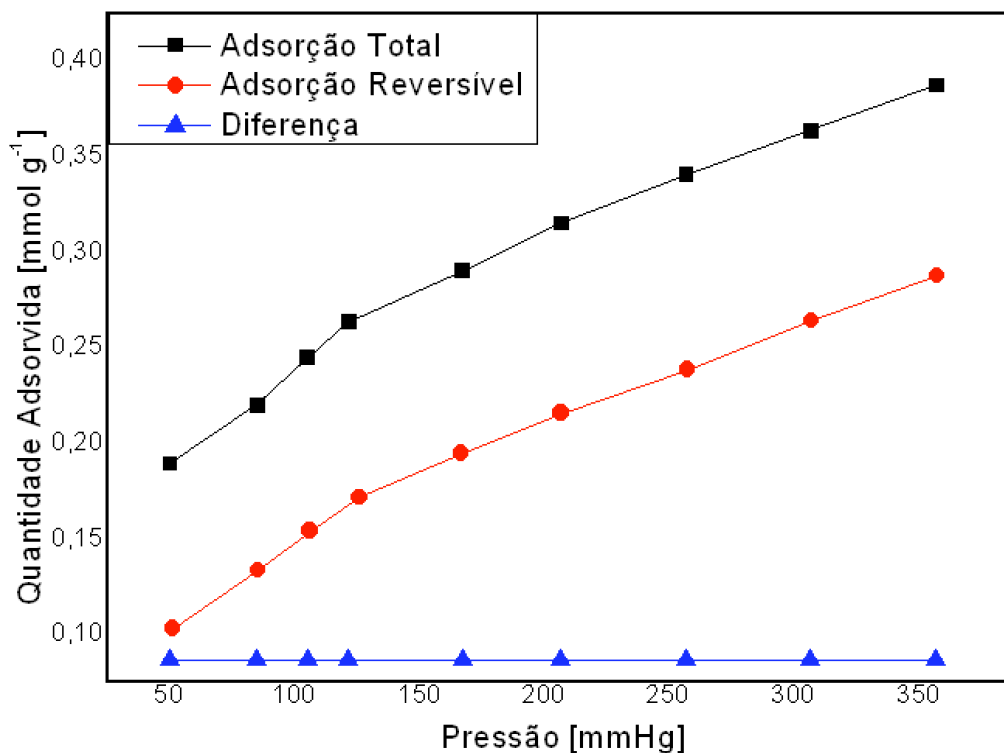


Figura A.16. Isotherma de quimissorção do catalisador 5%Ni-5%Re/C₅₀₀

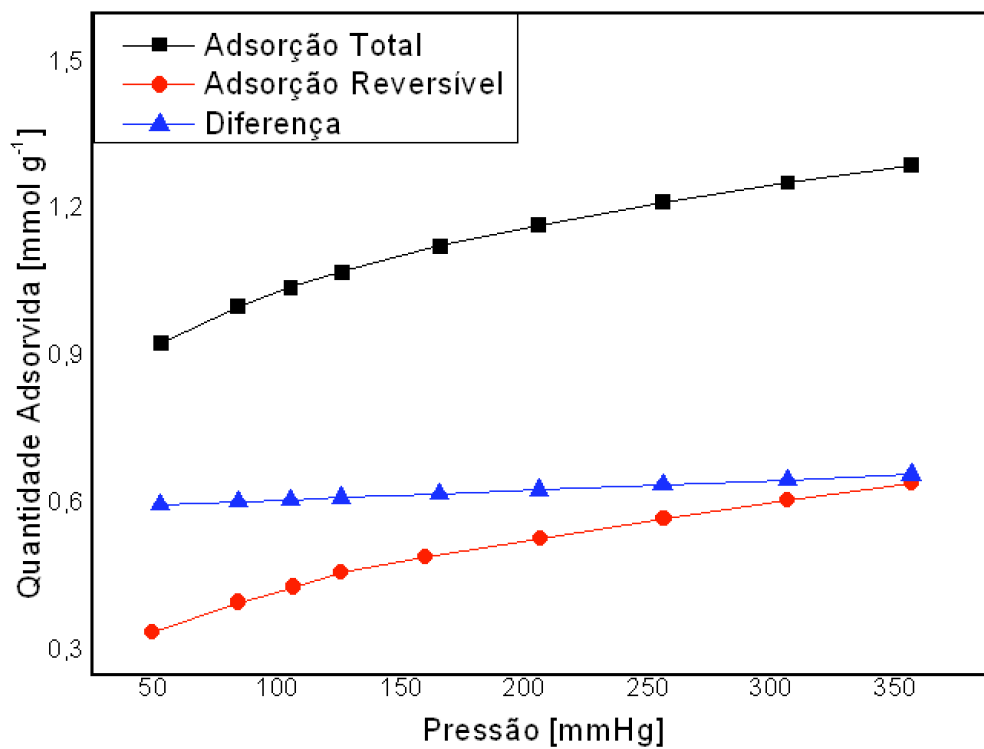


Figura A.17. Isotherma de quimissorção do catalisador 5%Ni-5%Re/C₃₅₀

Apêndice B

- Cromatogramas padrões dos reagentes e possíveis produtos:

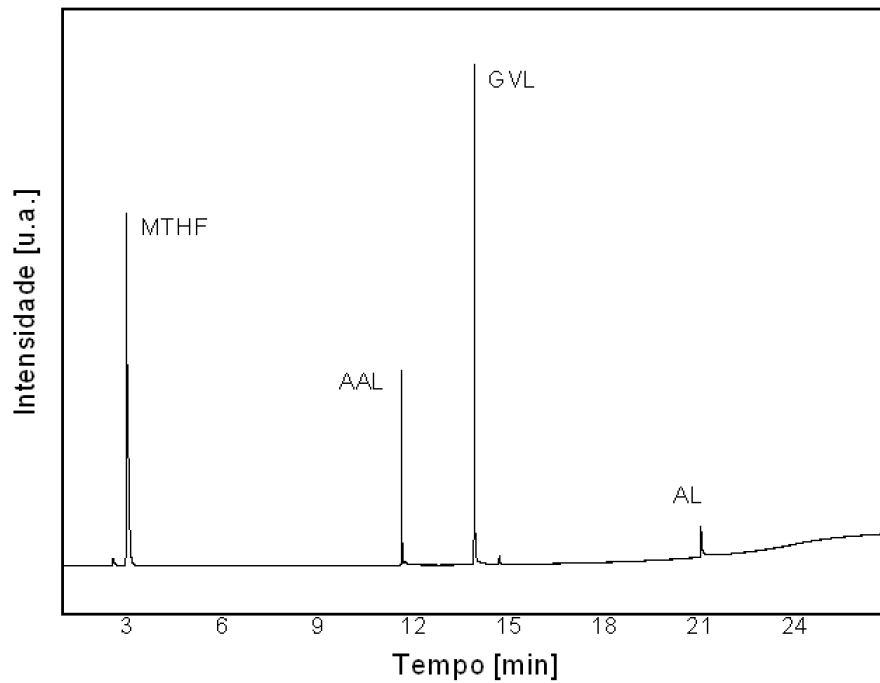


Figura B.1. Cromatograma padrão do ácido levulínico e possíveis produtos

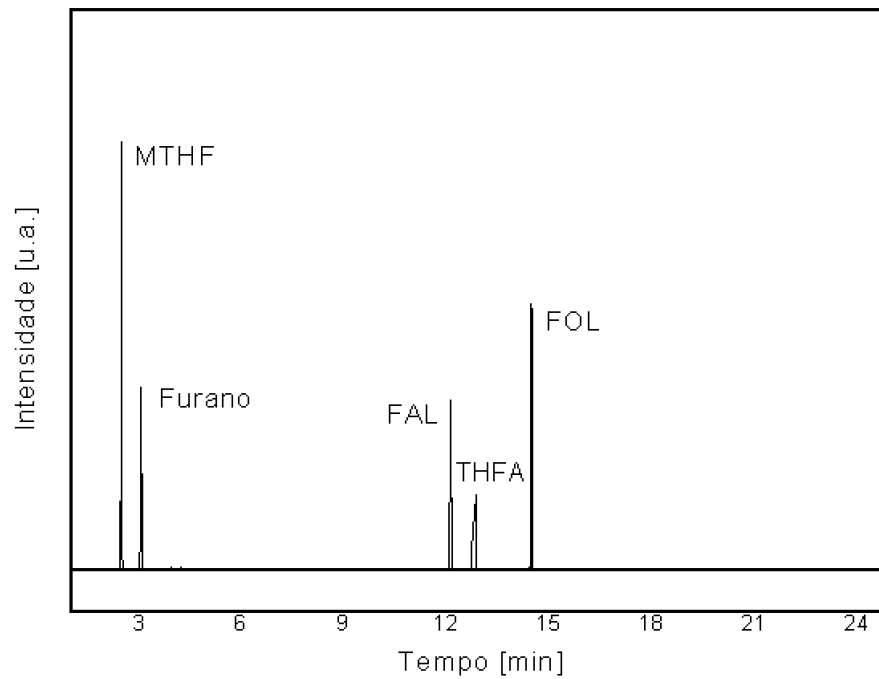


Figura B.2. Cromatograma padrão do furfural e possíveis produtos