

CONVERSÃO DE ÁCIDO LEVULÍNICO A LEVULINATO DE ETILA E
 γ -VALEROLACTONA EMPREGANDO NANOTUBOS DE CARBONO
FUNCIONALIZADOS OU CARBETO DE MOLIBDÊNIO SUPORTADO EM
NANOTUBOS

Bianca Lira de Oliveira Gomes

Tese de Doutorado 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 Doutor em Engenharia Química.

Orientador: Victor Luis dos Santos Teixeira da
Silva

Rio de Janeiro
Novembro de 2013

CONVERSÃO DE ÁCIDO LEVULÍNICO A LEVULINATO DE ETILA E
 γ -VALEROLACTONA EMPREGANDO NANOTUBOS DE CARBONO
FUNCIONALIZADOS OU CARBETO DE MOLIBDÊNIO SUPORTADO EM
NANOTUBOS

Bianca Lira de Oliveira Gomes

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM
ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

Prof. Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva, D.Sc.

Profa. Cristiane Assumpção Henriques, D.Sc.

Prof. Eduardo Falabella Sousa-Aguiar, D.Sc.

Dra. Lucia Gorenstin Apell, D.Sc.

Profa. Grace Ferreira Ghesti, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL
NOVEMBRO DE 2013

Gomes, Bianca Lira de Oliveira

Conversão de Ácido Levulínico a Levulinato de Etila e γ -Valerolactona Empregando Nanotubos de Carbono Funcionalizados ou Carbeto de Molibdênio Suportado em Nanotubos / Bianca Lira de Oliveira Gomes – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2013.

XIX, 136 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva
Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2013.

Referências Bibliográficas: p. 117-126.

1. Biomassa. 2. Ácido levulínico. 3. Nanotubos de carbono. 4. Carbeto de molibdênio I. Silva, Victor Luis dos Santos Teixeira da. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

*Dedico esta tese aos meus pais,
Jose Paulo e Valeria, e ao meu
marido e companheiro de sempre,
Gustavo.*

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

CONVERSÃO DE ÁCIDO LEVULÍNICO A LEVULINATO DE ETILA E
 γ -VALEROLACTONA EMPREGANDO NANOTUBOS DE CARBONO
FUNCIONALIZADOS OU CARBETO DE MOLIBDÊNIO SUPORTADO EM
NANOTUBOS

Bianca Lira de Oliveira Gomes

Novembro/2013

Orientador: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva

Programa: Engenharia Química

Nanotubos de carbono foram sulfonados a diferentes temperaturas (150, 180, 210, 230, 250 e 280 °C) utilizando H₂SO₄ concentrado. Os resultados sugerem que o procedimento de sulfonação não causou danos à estrutura dos nanotubos de carbono, entretanto, a 250 e 280 °C, uma menor quantidade de sítios ácidos foi incorporada à superfície dos materiais. Esses nanotubos sulfonados e a resina comercial Amberlyst-15 foram empregados como catalisador ácido na reação de esterificação do ácido levulínico com etanol para síntese do levulinato de etila, tendo sido encontrado o seguinte perfil de atividade: Amberlyst-15 > NTC-150 = NTC-180 = NTC-210 = NTC-230 > NTC-250 > NTC-280. A amostra sulfonada a 150 °C, por ter sido empregada uma menor temperatura de sulfonação e ter apresentado uma atividade na reação de esterificação semelhante a das amostras tratadas a 180, 210 e 230 °C, foi utilizada como suporte para carbeto de molibdênio com o objetivo de sintetizar um catalisador com propriedades ácidas e metálicas. Para efeito de comparação foi também sintetizado um catalisador de carbeto de molibdênio suportado em nanotubos de carbono não tratados com H₂SO₄. O método da carburação com programação de temperatura foi utilizado na síntese desses catalisadores e resultados de caracterização mostraram que a presença de grupos sulfônicos no suporte conduziu a uma maior dispersão das partículas de carbeto. Esses catalisadores foram ativos na reação de conversão do ácido levulínico a γ -valerolactona, conduzindo a excelentes resultados, pois conversões e seletividades de 100 % foram alcançadas.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

LEVULINIC ACID CONVERSION INTO ETHYL LEVULINATE AND
 γ -VALEROLACTONE USING FUNCTIONALIZED CARBON NANOTUBES OR
MOLYBDENUM CARBIDE SUPPORTED ON NANOTUBES

Bianca Lira de Oliveira Gomes

November/2013

Advisor: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva

Department: Chemical Engineering

Carbon nanotubes were sulfonated at different temperatures (150, 180, 210, 230, 250 e 280 °C) using H₂SO₄. The results suggest that sulfonation procedure did not damage the carbon nanotubes structure, however at 250 and 280 °C a lower amount of acidic sites were incorporated into the surface of the materials. These sulfonated nanotubes and the commercial resin Amberlyst-15 were used as acid catalysts in the esterification of levulinic acid with ethanol to produce ethyl levulinate and the following profile of activity were found: Amberlyst-15 > NTC-150 = NTC-180 = NTC-210 = NTC-230 > NTC-250 > NTC-280. Because the sample sulfonated at 150 °C has employed a lower sulfonation temperature and presented an activity in esterification reaction similar to the samples treated at 180, 210 and 230 °C, it was used as support for molybdenum carbide in order to synthesize a catalyst with acidic and metal properties. For comparison a catalyst of molybdenum carbide supported on carbon nanotubes not treated with H₂SO₄ was also synthesized. The temperature-programmed carburization method was used in the synthesis of these catalysts and the characterization results showed that the presence of the sulfonic groups on the support led to an increased dispersion of Mo₂C particles. These catalysts were active in the conversion of levulinic acid to γ -valerolactone leading to excellent results since conversions and selectivities of 100 % were achieved.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
2.1. BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA.....	7
2.1.1. Processos de Conversão da Biomassa Lignocelulósica.....	9
2.1.2. Ácido Levulínico.....	11
2.1.3. Levulinato de Etila.....	13
2.1.4. γ -valerolactona.....	20
2.2. NANOTUBOS DE CARBONO.....	28
2.2.1. Estrutura e Propriedades dos Nanotubos de Carbono.....	29
2.2.2. Síntese de Nanotubos de Carbono.....	32
2.2.3. Caracterização dos Nanotubos de Carbono.....	34
2.2.4. Nanotubos de Carbono e a Catálise.....	39
3. MATERIAIS E MÉTODOS	47
3.1. MATERIAIS.....	47
3.2. MÉTODOS.....	48
3.2.1. Sulfonação de Nanotubos de Carbono de Múltiplas Paredes.....	48
3.2.2. Conversão do Ácido Levulínico a Levulinato de Etila.....	48
3.2.2.1. Determinação das Velocidades Específicas da Reação de Esterificação do Ácido Levulínico.....	51

3.2.2.2. Determinação da Energia de Ativação da Reação de Esterificação do Ácido Levulínico.....	54
3.2.3. Síntese dos Catalisadores 20 % Mo ₂ C/NTC-150 e 20 % Mo ₂ C/NTC.....	55
3.2.4. Avaliação Catalítica das Amostras 20 % Mo ₂ C/NTC-150 e 20 % Mo ₂ C/NTC.....	56
3.2.4.1. Identificação e Quantificação dos Produtos de Reação.....	57
3.2.5. Caracterizações.....	59
3.2.5.1. Difractometria de Raios X (DRX).....	59
3.2.5.2. Espectroscopia Raman.....	60
3.2.5.3. Decomposição com Programação de Temperatura (TPDe).....	60
3.2.5.4. Fisissorção de N ₂	61
3.2.5.5. Quimissorção de CO.....	62
3.2.5.6. Dessorção de NH ₃ com Programação de Temperatura (TPD de NH ₃).....	63
3.2.5.7. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	64
3.2.5.8. Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM)	64
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	65
4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS NANOTUBOS DE CARBONO SULFONADOS A DIFERENTES TEMPERATURAS.....	65
4.1.1. Fisissorção de N ₂ e TPD de NH ₃	65
4.1.2. Difractometria de Raios X.....	68
4.1.3. Espectroscopia Raman.....	70

4.1.4. Decomposição com Programação de Temperatura.....	71
4.1.5. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	76
4.1.6. Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução.....	81
4.2. ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO LEVULÍNICO COM ETANOL	83
4.2.1. Determinação da Cinética.....	89
4.2.2. Reutilização do Catalisador.....	92
4.3. DETERMINAÇÃO DA AMOSTRA A SER UTILIZADA COMO SUPORTE PARA O CATALISADOR DE Mo ₂ C.....	94
4.4. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES 20 % Mo ₂ C/NTC-150 e 20 % Mo ₂ C/NTC.....	95
4.4.1. Carburização dos Precursores Catalíticos.....	95
4.4.2. Difratomia de Raios X.....	99
4.4.3. Fisissorção de N ₂ e Quimissorção de CO.....	101
4.4.4. Dessorção de NH ₃ com Programação de Temperatura (TPD de NH ₃).....	103
4.4.5. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	104
4.4.6. Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução.....	106
4.5. CONVERSÃO DO ÁCIDO LEVULÍNICO A γ -VALEROLACTONA EMPREGANDO OS CATALISADORES 20% Mo ₂ C/NTC-150 e 20% Mo ₂ C/NTC.....	108
5. CONCLUSÃO.....	115
6. SUGESTÕES.....	116

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	117
APÊNDICE A.....	127
A.1. Concentração do Catalisador.....	127
A.2. Temperatura de Reação.....	128
A.3. Granulometria do Catalisador.....	129
APÊNDICE B.....	131
APÊNDICE C.....	134
APÊNDICE D.....	135
APÊNDICE E.....	136

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Processo sustentável de conversão da biomassa.....	2
Figura 1.2: Diagrama esquemático de uma biorefinaria. MTO: conversão do metanol a olefinas; MTG: produção de gasolina a partir de metanol; MTP: produção de propeno a partir do metanol.....	3
Figura 1.3: Importantes derivados do ácido levulínico.....	4
Figura 2.1: Esquema simplificado de conversão da biomassa em compostos químicos e combustíveis líquidos.....	9
Figura 2.2: Esquema simplificado com possíveis rotas e produtos da hidrólise ácida da biomassa lignocelulósica.....	11
Figura 2.3: Esquema de síntese do levulinato de etila a partir do ácido levulínico.....	14
Figura 2.4: Mecanismo proposto por PASQUALE <i>et al.</i> (2012) para síntese do levulinato de etila a partir do ácido levulínico.....	16
Figura 2.5: Gráfico de $\frac{X}{1-X}$ versus $C_{A_0} t$ para obtenção das constantes cinéticas de reações de esterificação realizadas a diferentes temperaturas.....	18
Figura 2.6: Dependência de $\ln k$ em função de $1/T$ descrita pela equação de Arrhenius para reação de esterificação do ácido levulínico com etanol.....	19
Figura 2.7: Possíveis rotas de conversão do ácido levulínico a γ -valerolactona.....	21
Figura 2.8: Efeito da pressão (a) e da temperatura (b) do sistema na conversão do ácido levulínico a γ -valerolactona. Os círculos abertos representam a conversão do ácido levulínico e os quadrados cheios representam a seletividade a γ -valerolactona.....	25
Figura 2.9: Rota proposta para a conversão do ácido levulínico a γ -valerolactona em meio alcoólico.....	26

Figura 2.10: Micrografias eletrônicas dos nanotubos de carbono de múltiplas paredes observados por IJIMA (1991).....	28
Figura 2.11: Representação esquemática de um nanotubo de múltiplas paredes (a) e um nanotubo de parede simples (b).....	29
Figura 2.12: Definição de vetor quiral através da representação esquemática de uma folha de grafeno (a) e os três possíveis tipos de nanotubos de carbono: (i) armchair ($\theta = 0^\circ$); (ii) zigzag ($\theta = 30^\circ$); (iii) e quiral ($0^\circ < \theta < 30^\circ$).....	30
Figura 2.13: Ilustração esquemática de um sistema típico de deposição catalítica química de vapor.....	33
Figura 2.14: Micrografias de microscopia eletrônica de transmissão de um MWCNT com diâmetro de aproximadamente 65 nm. As linhas brancas são usadas na determinação do espaçamento interparedes.....	34
Figura 2.15: Difratograma de raios X típico de MWCNTs. Os principais picos estão marcados com seus respectivos índices de Miller. Os asteriscos mostram a presença de partículas de catalisador (Co e Mo) na amostra.....	35
Figura 2.16: Espectro Raman típico de nanotubos de carbono de parede simples obtido utilizando um laser com energia de excitação de 1,16 eV ($\lambda = 1064,5 \text{ nm}$).....	36
Figura 2.17: Banda G para HOPG (Grafite Pirolíticamente Altamente Ordenado, do inglês “Highly Ordered Pyrolytic Graphite”), MWCNTs, um SWCNT semiconductor isolado e um SWCNT metálico isolado. Para MWCNTs os múltiplos picos característicos da banda G não estão visíveis devido ao largo diâmetro do tubo.....	38
Figura 2.18: Representação esquemática dos possíveis grupos oxigenados que podem estar presentes na superfície de nanotubos de carbono.....	41
Figura 2.19: Faixas de temperatura correspondentes a liberação de CO_2 (a) e CO (b) durante a decomposição de grupos funcionais presentes na superfície de materiais com base em carbono grafítico.....	42

Figura 2.20: Atividade catalítica dos SWCNTs sulfonados (s-SWCNTs), MWCNTs sulfonados (s-MWCNTs), SWCNTs tratados com HNO ₃ e HCl (p-SWCNTs), carbono ativado sulfonado (s-AC) e outros materiais sólidos ácidos empregados na literatura.....	43
Figura 2.21: Elementos que vem sendo depositados em nanotubos de carbono. MM': sistema bimetálico; [X]: complexos moleculares; Ox.: óxidos; O.E.: outros elementos; O.S.: outros sistemas.....	44
Figura 3.1: Esquema do sistema empregado na síntese do levulinato de etila.....	49
Figura 3.2: Representação da unidade de formação da resina Amberlyst-15.....	50
Figura 3.3: Representação esquemática da unidade utilizada na reação de conversão do ácido levulínico a γ -valerolactona.....	56
Figura 4.1: Perfil de dessorção de NH ₃ das amostras NTC e NTC-TTT.....	68
Figura 4.2: Difrátogramas de raios X dos nanotubos de carbono sulfonados a diferentes temperaturas. Os asteriscos assinalam os picos referentes a carbono grafitico.....	69
Figura 4.3: Espectros Raman das amostras NTC e NTC-TTT.....	71
Figura 4.4: Perfis de TPDe das amostras NTC (a), NTC-150 (b), NTC-180 (c), NTC-210 (d), NTC-230 (e), NTC-250 (f) e NTC-280 (g).....	72
Figura 4.5: Micrografias de microscopia eletrônica de varredura da amostra NTC obtidas com as seguintes magnificações: 1000 x (a), 10000 x (b), 50000 x (c) e 200000 x (d).....	76
Figura 4.6: Micrografias de microscopia eletrônica de varredura das amostras NTC-150 (a,b), NTC-180 (c,d), NTC-210 (e,f), NTC-230 (g,h), NTC-250 (i,j) e NTC-280 (l,m). As micrografias da esquerda foram obtidas em magnificação de 1000x e as da direita em 50000 x.....	78

Figura 4.7: Mapeamento por EDS de oxigênio (O Ka1) e enxofre (S Ka1) das amostras NTC (a), NTC-150 (b), NTC-180 (c), NTC-210 (d), NTC-230 (e), NTC-250 (f) e NTC-280 (g). A região da amostra onde foi feito o mapeamento é apresentada a esquerda dos seus respectivos mapas.....	80
Figura 4.8: Micrografias de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução de diferentes nanotubos presentes na amostra NTC-150.....	82
Figura 4.9: Curvas cinéticas (conversão x tempo) obtidas na reação de esterificação do ácido levulínico com etanol empregando NTC, NTC-TTT e Amberlyst-15. (T = 70 °C; ácido levulínico:etanol = 1:5; 2,5 % (m/m) de catalisador; 650 rpm).....	84
Figura 4.10: Decomposição do perfil de dessorção de NH ₃ da amostra NTC-150. A linha preta representa o perfil de dessorção original, a linha vermelha sólida o ajuste e a linha vermelha tracejada os picos decompostos.....	86
Figura 4.11: Representação esquemática do impedimento estérico que ocorre com as moléculas do ácido levulínico sobre a superfície da Amberlyst-15 durante a sua esterificação. O círculo vermelho assinala um sítio onde não seria possível a adsorção de uma molécula do reagente.....	88
Figura 4.12: Reutilização do catalisador NTC-150 após tratamento com etanol a temperatura ambiente.....	92
Figura 4.13: Perfis de decomposição com programação de temperatura da amostra NTC-150 antes (a) e após o 1º ciclo de reação (b). A linha tracejada indica a temperatura de 285 °C.....	93
Figura 4.14: Perfil de decomposição dos grupos sulfônicos incorporados à superfície da amostra NTC-150 em atmosfera carburante (a) e atmosfera inerte (b).....	96
Figura 4.15: Perfil de carburação dos precursores dos catalisadores 20 % Mo ₂ C/NTC-150 (a) e 20 % Mo ₂ C/NTC (b).....	97
Figura 4.16: Difratogramas de raios X das amostras sintetizadas empregando os suportes NTC-150 (a) e NTC (b). Os asteriscos assinalam os picos referentes ao carbeto de molibdênio.....	100

Figura 4.17: Micrografias de MEV dos catalisadores 20 % Mo ₂ C/NTC (a,b) e 20 % Mo ₂ C/NTC-150 (c,d).....	105
Figura 4.18: Mapeamento por EDS de molibdênio dos catalisadores 20 % Mo ₂ C/NTC (a) e 20 % Mo ₂ C/NTC-150 (b). A região da amostra onde foi feito o mapeamento é apresentada a esquerda dos seus respectivos mapas.....	106
Figura 4.19: Micrografias de HRTEM dos catalisadores 20 % Mo ₂ C/NTC (a,b) e 20 % Mo ₂ C/NTC-150 (c,d).....	107
Figura 4.20: Influência da temperatura (a) e da pressão (b) sobre a conversão do ácido levulínico a γ -valerolactona.....	110
Figura A.1: Influência da quantidade do catalisador NTC-250 no meio reacional durante a esterificação do ácido levulínico com etanol a 70 °C.....	128
Figura A.2: Influência da temperatura de reação na esterificação do ácido levulínico com etanol empregando 2,5 % (m/m) do catalisador NTC-250.....	129
Figura A.3: Influência da granulometria do catalisador NTC-250 na esterificação do ácido levulínico com etanol empregando 2,5 % (m/m) de catalisador e temperatura de 70 °C.....	130
Figura B.1: Decomposição dos perfis de TPD de NH ₃ das amostras NTC-180 (a), NTC-210 (b), NTC-230 (c), NTC-250 (d) e NTC-280 (e). A linha preta representa o perfil de dessorção original, a linha vermelha sólida o ajuste e a linha vermelha tracejada os picos decompostos.....	131

Figura C.1: Representações gráficas de $\ln \left(\frac{P - \frac{X_{HLev}}{X_{HLev_{eq}}}}{P - 1 - \frac{X_{HLev}}{X_{HLev_{eq}}}} \right)$ em função de

$C^0_{HLev} (P - 1) \frac{(K - 1)}{K} t$ para obtenção das velocidades específicas das reações de esterificação do ácido levulínico com etanol.....

134

Figura D.1: Representação gráfica de $\ln k$ em função de $1/T$ para reação de esterificação do ácido levulínico com etanol..... 135

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Estruturas e unidades de formação dos principais constituintes da biomassa lignocelulósica.....	8
Tabela 2.2: Resumo dos diferentes catalisadores heterogêneos empregados na síntese da γ -valerolactona a partir do ácido levulínico.....	23
Tabela 2.3: Propriedades de adsorção e resistência térmica de nanotubo de carbono, nanofibra de carbono, carbono ativado e grafita.....	32
Tabela 4.1: Valores de área específica, acidez e densidade de sítios ácidos dos nanotubos de carbono sulfonados a diferentes temperaturas e da Amberlyst-15...	66
Tabela 4.2: Desempenho catalítico de NTC, NTC-TTT e Amberlyst-15 na reação de esterificação do ácido levulínico com etanol.....	85
Tabela 4.3: Porcentagem da área dos picos obtida após a decomposição dos perfis de dessorção de NH_3 das amostras NTC-TTT.....	87
Tabela 4.4: Constantes cinéticas e r^2 para reação de esterificação do ácido levulínico empregando nanotubos de carbono sulfonados e Amberlyst-15 como catalisadores.....	90
Tabela 4.5: Constantes cinéticas para reação de esterificação do ácido levulínico a diferentes temperaturas empregando a amostra NTC-250 com granulometria < 170 mesh como catalisador.....	91
Tabela 4.6: Propriedades física e química das amostras sintetizadas empregando os suportes NTC e NTC-150.....	102
Tabela 4.7: Valores de acidez dos catalisadores 20% $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NTC-150}$ e 20% $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NTC}$	103
Tabela 4.8: Hidrogenação do ácido levulínico a γ -valerolactona (GVL) empregando o catalisador 20 % $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NTC-150}$	109
Tabela 4.9: Hidrogenação do ácido levulínico a γ -valerolactona (GVL) a 30 bar e a 150 °C.....	111
Tabela 4.10: Taxa de reação e TOF dos catalisadores 20% $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NTC-150}$ e 20% $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NTC}$	113

Tabela 4.11: Valores de TOF e seletividade de catalisadores empregados na literatura e as condições reacionais utilizadas para conversão do ácido levulínico a γ -valerolactona..... 114

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATG: Análise Termogravimétrica

B.E.T.: Brunauer-Emmett-Teller

DCQV: Deposição Catalítica Química de Vapor

DRX: Difractometria de raios X

EDS: Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios X (do inglês Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)

GVL: γ -valerolactona

HPLC: Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (do inglês High Performance Liquid Chromatography)

HRTEM: Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (do inglês High Resolution Transmission Electron Microscopy)

MET: Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

MWCNT: Nanotubo de Carbono de Múltiplas Paredes (do inglês Multi Walled Carbon Nanotube)

NTC: Nanotubo de Carbono

NTC-TTT: Nanotubo de Carbono Sulfonado

SWCNT: Nanotubo de Carbono de Parede Simples (do inglês Single Walled Carbon Nanotube)

TOF: Frequência de Rotação (do inglês Turnover Frequency)

TPC: Carburacão com Programação de Temperatura

TPD de NH₃: Decomposição de NH₃ com Programação de Temperatura

TPDe: Decomposição com Programação de Temperatura

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, cerca de três quartos da matriz energética mundial é baseada em recursos energéticos fósseis, como o petróleo, o gás natural e o carvão. Essas fontes, além de não serem renováveis, causam danos ao meio ambiente, como o agravamento do efeito estufa devido às emissões de CO₂, e grandes desastres ambientais devido aos derramamentos de petróleo.

A necessidade de mudança da matriz energética mundial, devido não só aos problemas ambientais mas também a instabilidades geopolíticas, fez com que fontes alternativas de energia como a solar, eólica e biomassa passassem a ser exploradas e consideradas economicamente. Entretanto, enquanto as duas primeiras podem ser usadas para produzir energia, a biomassa pode ser usada para produzir tanto energia quanto produtos químicos básicos e biocombustíveis. Dessa forma, o uso da biomassa pode então não só resolver alguns problemas ambientais, como também suprir o aumento da demanda por combustíveis no planeta.

A biomassa é um recurso renovável e a sua utilização eficiente além de contribuir para o desenvolvimento sustentável, tem também um grande potencial para redução do efeito estufa, já que a quantidade de CO₂ liberada durante o processamento dos combustíveis e outros produtos produzidos a partir dela pode ser balanceada pela captura durante o seu crescimento (Figura 1.1). Além disso, é um recurso abundante e barato, que pode ser obtido de lenha e resíduos de madeira, óleos vegetais já usados ou não utilizados na alimentação humana, resíduos agrícolas, industriais e municipais, dentre outros.

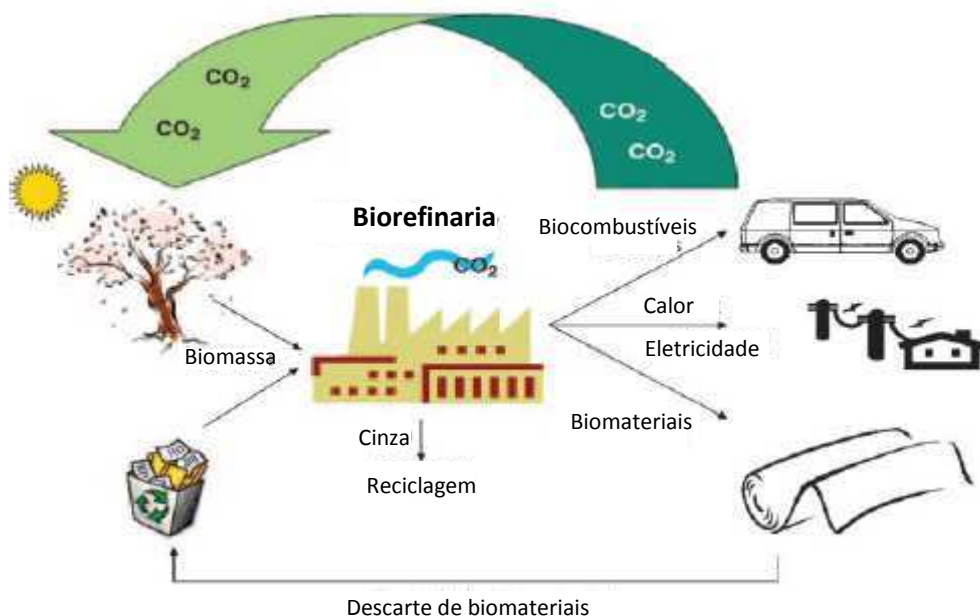


Figura 1.1: Processo sustentável de conversão da biomassa (adaptado de RAGAUSKAS *et al.*, 2006).

Biocombustíveis de primeira geração como o etanol e o biodiesel já são produzidos e utilizados em alguns países, misturados ou não a outros combustíveis provenientes de fontes fósseis. Entretanto, a produção desses biocombustíveis emprega como matéria prima produtos agrícolas destinados ao consumo humano e a utilização dessas fontes para produção de combustíveis tem levado a grandes discussões a nível internacional.

Dessa forma, um grande número de pesquisas está voltada para produção de biocombustíveis a partir de resíduos agrícolas e florestais (biomassa lignocelulósica), os chamados biocombustíveis de segunda geração. Esses biocombustíveis podem ser obtidos através de processos químicos, biológicos e térmicos, como mostra a Figura 1.2. Essa figura apresenta também a relação entre os biocombustíveis de primeira e segunda geração, além da visão global de uma biorefinaria.

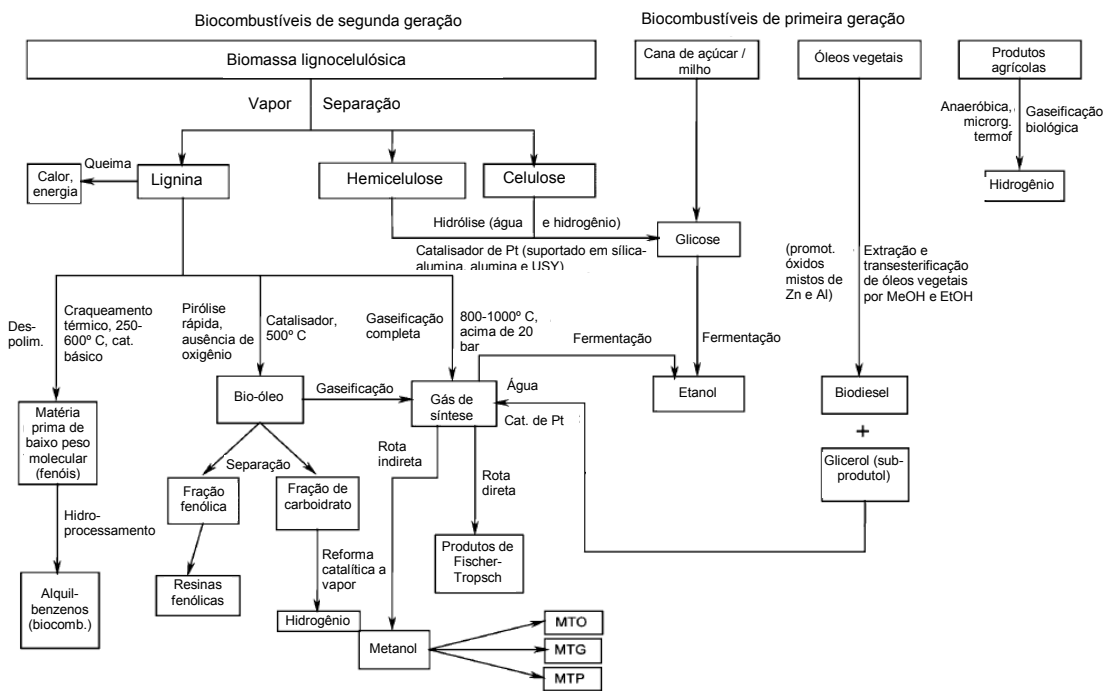


Figura 1.2: Diagrama esquemático de uma biorefinaria. MTO: conversão do metanol a olefinas; MTG: produção de gasolina a partir de metanol; MTP: produção de propeno a partir do metanol (adaptado de STOCKER, 2008).

Para a conversão da biomassa lignocelulósica, métodos como a gaseificação e a pirólise, para produção de gás de síntese e bio-óleo, respectivamente, têm sido estudados. Esses métodos possuem a desvantagem de empregarem altas temperaturas, o que demanda uma grande quantidade de energia. Dessa forma, a produção de moléculas plataforma, que podem ser prontamente transformadas em valiosos compostos químicos ou combustíveis líquidos, surge como uma importante alternativa, já que empregam normalmente baixas temperaturas.

Dentre as moléculas plataforma provenientes da biomassa, uma que merece destaque especial é o ácido levulínico obtido a partir hidrólise ácida da celulose, já que pode ser transformado em uma gama de outros compostos de grande importância na indústria química, como mostra a Figura 1.3.

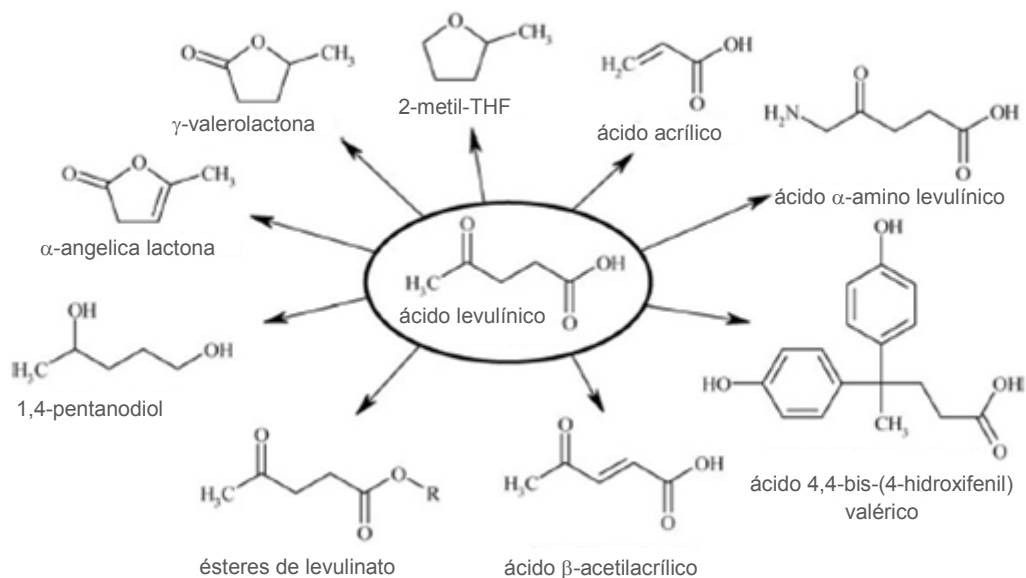


Figura 1.3: Importantes derivados do ácido levulínico (adaptado de GIRISUTA *et al.*, 2006).

Por volta de 1950, pesquisas empregando o ácido levulínico como matéria prima para a produção dos compostos citados na Figura 1.3 foram desenvolvidas, mas os altos custos dos processos inibiram, na época, a aplicação das tecnologias (LEONARD, 1956). Atualmente, a combinação do baixo custo de produção do ácido levulínico com novas tecnologias tem gerado novas oportunidades para o seu emprego como uma molécula plataforma.

Grande parte dos trabalhos sobre a transformação do ácido levulínico está atualmente associada à produção de aditivos oxigenados de combustíveis de transporte, como o levulinato de etila e a γ -valerolactona (NANDIWALE *et al.*, 2013; JOSHI *et al.*, 2011; ORTIZ-CERVANTES e GARCÍA, 2013; HORVÁTH *et al.*, 2008).

O catalisador usualmente empregado na conversão do ácido levulínico a levulinato de etila é o ácido sulfúrico, entretanto, esse ácido possui a desvantagem de ser corrosivo e de difícil separação do produto final, além de envolver questões ambientais no seu descarte. Assim, visando resolver essas questões, há uma busca por novos sistemas catalíticos, sendo, preferencialmente, catalisadores heterogêneos.

Já na síntese da γ -valerolactona catalisadores metálicos com propriedades hidrogenantes são empregados. Além disso, como a conversão do ácido levulínico em γ -valerolactona envolve uma etapa de desidratação, co-catalisadores ácidos podem

ser usados em combinação com o catalisador metálico. Dentre os metais mais utilizados estão o Ru, Pd e Re, podendo estes estar na forma homogênea ou heterogênea. A vantagem dos catalisadores homogêneos é que muitas vezes são mais seletivos, porém envolvem muitas vezes etapas de separação com altos custos para a indústria. Dessa forma, o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos bifuncionais mais viáveis economicamente seria de grande interesse para indústria química.

Como essas reações ocorrem normalmente em fase líquida, a escolha do suporte é um ponto importante quando se deseja empregar catalisadores heterogêneos. Óxidos metálicos, por exemplo, que são bastante empregados como suporte em diversas reações, podem sofrer mudanças texturais, morfológicas e estruturais em fase líquida (RINALDI e SCHUTH, 2009). Dessa forma, catalisadores suportados em carbono são tradicionalmente empregados neste tipo de reação. A estabilidade desses materiais tanto em meio ácido quanto em básico, o seu baixo custo e a fácil recuperação da fase ativa simplesmente queimando-se o carbono tornam esse suporte ideal para aplicações em diversas reações. Além disso, possuem estruturas estáveis a elevadas temperaturas e as propriedades químicas da superfície podem ser ajustadas de modo a controlar a polaridade e hidrofobicidade.

Os materiais à base de carbono mais empregados como suporte são o carbono ativado e o negro de fumo. Entretanto, devido às suas interessantes propriedades químicas e físicas, nanotubos e nanofibras de carbono têm despertado um grande interesse na comunidade científica como potenciais suportes para fases ativas. Esses materiais possuem a vantagem de possuir um alto grau de pureza, uma natureza mesoporosa, o que é interessante para reações em fase líquida, já que não limita a transferência de massa e, devido à sua morfologia, interações específicas entre o metal e o suporte podem afetar diretamente a atividade e seletividade do catalisador (SERP, 2009).

Nanotubos de carbono possuem propriedades únicas como, por exemplo, elevada resistência mecânica e condutividade térmica, flexibilidade e alta área específica, que lhes permitem ter uma variada gama de aplicações que vão desde o armazenamento de energia e hidrogênio até aplicações médicas (TERRONES, 2004). Os nanotubos de carbono possuem também propriedades eletrônicas extraordinárias, podendo apresentar caráter metálico ou semicondutor dependendo de como a folha de grafeno é enrolada, o que aumenta a sua gama de aplicações. Na área da catálise,

vêm sendo bastante empregados como suporte catalítico e a possibilidade de modificar a sua superfície tem aberto novas oportunidades para seu uso como catalisadores ácidos (PENG *et al.*, 2008).

Como citado anteriormente, os catalisadores normalmente empregados nas reações de conversão do ácido levulínico a γ -valerolactona são à base de metais nobres, que são materiais caros. Uma alternativa mais barata para substituir esses catalisadores são carbetos de metais de transição, que possuem propriedades similares e apresentam atividade catalítica semelhante às dos metais nobres. Carbetos de metais de transição vêm sendo estudados em diversas reações como, por exemplo, hidrogenação, hidrogenólise, isomerização, metanação, hidrodessulfurização e síntese de amônia. Em especial, em reações envolvendo hidrogênio, monóxido de carbono e hidrocarbonetos, os carbetos mostram-se mais ativos que os metais nobres (LECLERCQ *et al.*, 1995).

Dessa forma, o principal objetivo desta Tese consistiu em aliar as propriedades dos nanotubos de carbono e do carbeto de molibdênio (Mo_2C), empregando esse sistema na transformação de ácido levulínico em produtos de maior valor agregado como o levulinato de etila e a γ -valerolactona. Para isso, inicialmente, nanotubos de carbono sulfonados a diferentes temperaturas foram utilizados como catalisador na reação de esterificação do ácido levulínico para produção do levulinato de etila. Baseando-se na quantidade de sítios ácidos incorporados à superfície dos nanotubos e na sua atividade na reação de esterificação, o material sulfonado a uma determinada temperatura foi utilizado como suporte de Mo_2C de forma a produzir o catalisador que foi empregado na reação conversão do ácido levulínico a γ -valerolactona.

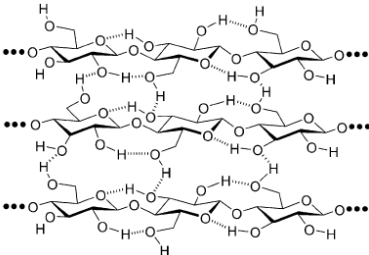
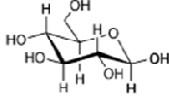
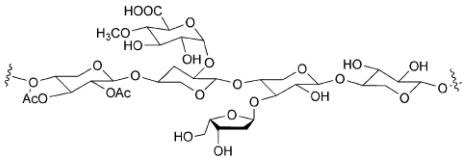



























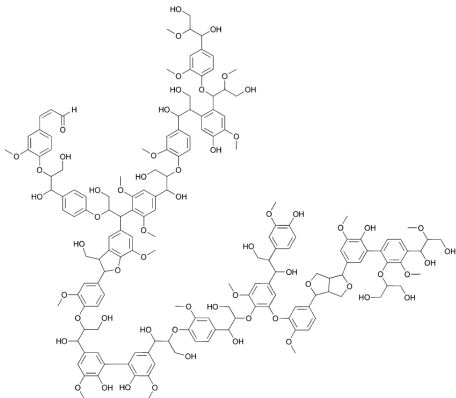
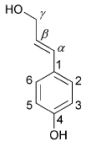
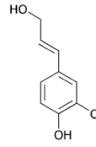
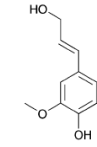
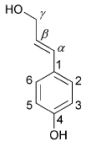
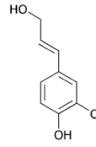
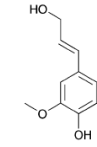
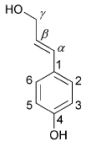
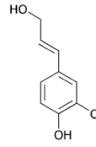
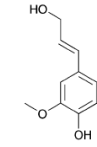
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

Biomassa é toda a matéria orgânica de origem biológica que possui energia química intrínseca e pode ser empregada para fins energéticos. Nessa definição, entretanto, não estão incluídas as fontes fósseis que, embora tenham também origem biológica, não são considerados recursos renováveis.

Os principais componentes da biomassa lignocelulósica são a celulose, a hemicelulose e a lignina. A celulose é um polissacarídeo formado por unidades de D-glicose unidas através de ligações β -1,4-glicosídicas, e corresponde a aproximadamente 40 % (m/m) da composição total da biomassa. A hemicelulose é também um polissacarídeo formado por diversos outros açúcares além da D-glicose como a D-manose, D-galactose, D-xilose e L-arabinose, os quais possuem cinco átomos de carbono, e outros compostos como os ácidos urônicos, e compreende aproximadamente 28 % (m/m) da composição da biomassa. A lignina é uma estrutura polimérica complexa formada por unidades dos alcoóis cumarílico, coniferílico e sinapílico e corresponde a aproximadamente 27 % (m/m) da composição da biomassa lignocelulósica. Além desses componentes, aproximadamente 5 % (m/m) da biomassa é formada por outros compostos naturais como óleos, gorduras, proteínas e outros compostos inorgânicos. Vale destacar que, dependendo da origem, a composição da biomassa pode variar. A Tabela 2.1 apresenta as estruturas dos três principais componentes da biomassa.

Tabela 2.1: Estruturas e unidades de formação dos principais constituintes da biomassa lignocelulósica (adaptado de STOCKER, 2008).

Componente da Biomassa	Estrutura	Unidades de Formação									
Celulose		 <p>D-glucose</p>									
Hemicelulose		<table border="0"> <tr> <td data-bbox="954 786 1038 853">  β-D-xylose </td> <td data-bbox="1070 786 1155 853">  β-D-glucose </td> <td data-bbox="1209 786 1294 853">  β-D-glucuronic acid </td> </tr> <tr> <td data-bbox="954 898 1038 965">  α-L-arabinopyranose </td> <td data-bbox="1070 898 1155 965">  β-D-mannose </td> <td data-bbox="1209 898 1294 965">  α-D-4-methylglucuronic acid </td> </tr> <tr> <td data-bbox="954 1010 1038 1077">  α-L-arabinofuranose </td> <td data-bbox="1070 1010 1155 1077">  α-D-galactose </td> <td data-bbox="1209 1010 1294 1077">  α-D-galacturonic acid </td> </tr> </table> <p>Pentoses Hexoses Ácidos urônicos</p>	 β-D-xylose	 β-D-glucose	 β-D-glucuronic acid	 α-L-arabinopyranose	 β-D-mannose	 α-D-4-methylglucuronic acid	 α-L-arabinofuranose	 α-D-galactose	 α-D-galacturonic acid
 β-D-xylose	 β-D-glucose	 β-D-glucuronic acid									
 α-L-arabinopyranose	 β-D-mannose	 α-D-4-methylglucuronic acid									
 α-L-arabinofuranose	 α-D-galactose	 α-D-galacturonic acid									
Lignina		<table border="0"> <tr> <td data-bbox="959 1290 1054 1435">  Álcool Cumarílico </td> <td data-bbox="1086 1290 1182 1435">  Álcool Coniferílico </td> <td data-bbox="1214 1290 1310 1435">  Álcool Sinapílico </td> </tr> </table>	 Álcool Cumarílico	 Álcool Coniferílico	 Álcool Sinapílico						
 Álcool Cumarílico	 Álcool Coniferílico	 Álcool Sinapílico									

Analisando-se as estruturas dos principais componentes da biomassa lignocelulósica, percebe-se que são moléculas altamente oxigenadas, com alta razão molar O/C. Dessa forma, a transformação da biomassa em combustíveis líquidos requer etapas de desfuncionalização, ao contrário do que ocorre com os compostos derivados das fontes fósseis. Entretanto, essa desfuncionalização não visa a total remoção de oxigênio já que compostos oxigenados são habitualmente usados como

aditivos de combustíveis para aumentar as suas propriedades de queima. Além disso, para produção de produtos químicos, como as moléculas extraídas da biomassa já são funcionalizadas, a síntese de alguns compostos químicos necessita de menos etapas do que quando se parte de alcanos provenientes de fontes fósseis, diminuindo assim a geração de resíduos.

Neste contexto, uma transformação eficiente da biomassa deve então reduzir esses teores de oxigênio - através de processos catalíticos eficientes - fornecendo caminhos alternativos para a produção de combustíveis e outros compostos químicos.

2.1.1. Processos de Conversão da Biomassa Lignocelulósica

Enquanto a conversão da biomassa em biocombustíveis de primeira geração possui tecnologias bem estabelecidas, a produção de biocombustíveis de segunda geração e outros compostos químicos a partir da biomassa lignocelulósica ainda está nos seus primeiros estágios de pesquisa e desenvolvimento.

A conversão da biomassa lignocelulósica em biocombustíveis pode ser alcançada empregando-se diversos processos tais como: (i) gaseificação, (ii) pirólise rápida, (iii) beneficiamento hidrotérmico (HTU - do inglês hydrothermal upgrading) e (iv) hidrólise ácida. A Figura 2.1 apresenta um esquema simplificado desses processos de conversão da biomassa.

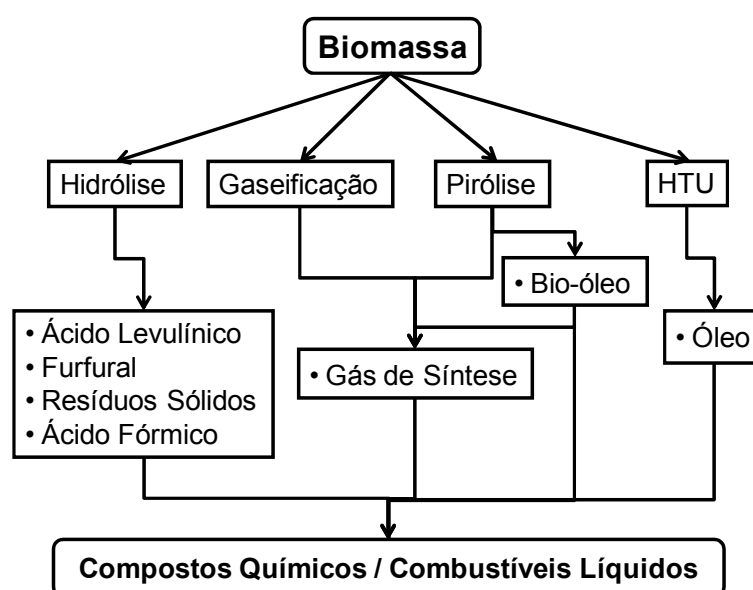


Figura 2.1: Esquema simplificado de conversão da biomassa em compostos químicos e combustíveis líquidos.

O processo de gaseificação envolve altas temperaturas e converte a biomassa lignocelulósica em gás de síntese, o qual pode ser posteriormente convertido a metanol ou hidrocarbonetos através da síntese de Fischer-Tropsch.

A pirólise rápida ocorre a temperaturas em torno de 500 °C, na ausência de oxigênio e converte a biomassa lignocelulósica em gás de síntese e bio-óleo. O bio-óleo é uma mistura de centenas de moléculas e pode ser gaseificado para obtenção de mais gás de síntese, o qual pode ser convertido em outros compostos como citado anteriormente, ou pode ser separado para obtenção de compostos fenólicos e/ou frações de carboidrato. Esses compostos fenólicos podem ser usados para produção de resinas e as frações de carboidratos podem ser convertidas cataliticamente a outros compostos (STOCKER, 2008).

O processo HTU converte a biomassa em um óleo a altas pressões em presença de água. Esse óleo possui uma composição complexa e pode ser posteriormente transformado em combustíveis líquidos, em especial o diesel, e outros compostos químicos (GOUDRIAAN e PEFEROEN, 1990).

A hidrólise ácida ocorre tipicamente a temperaturas moderadas, geralmente menores que 250 °C, e em solução de ácidos concentrados ou diluídos, como o ácido clorídrico, ácido sulfúrico ou ácido fosfórico. Durante a hidrólise da celulose e da hemicelulose, açúcares provenientes da quebra das ligações entre os monômeros desses polissacarídeos são liberados em solução e posteriormente transformados em outros produtos. Dentre esses produtos, os principais são: (i) o ácido levulínico, formado pela degradação da glicose, obtida da hidrólise da celulose e da hemicelulose; (ii) o ácido fórmico, também obtido da degradação da glicose; (iii) e o furfural, produzido pela degradação de pentoses provenientes da hidrólise da hemicelulose. Além desses, outros produtos como o ácido acético, compostos solúveis derivados da degradação da lignina e compostos poliméricos insolúveis podem ser formados durante a hidrólise ácida da biomassa. A Figura 2.2 apresenta um esquema simplificado do processo de hidrólise ácida da biomassa lignocelulósica.

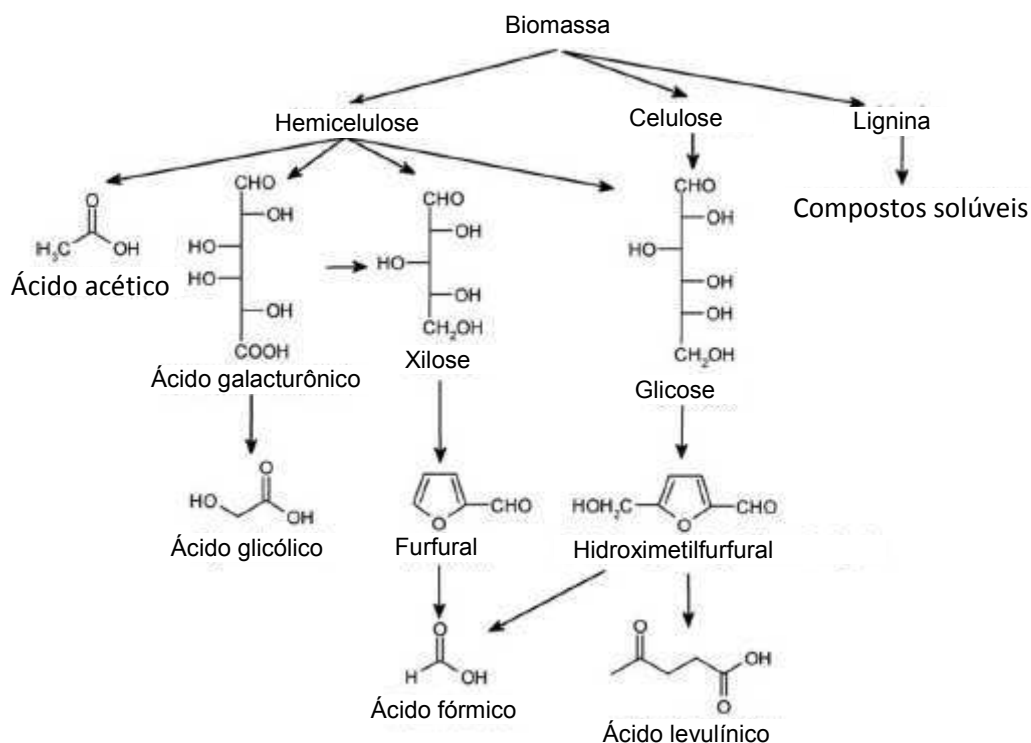


Figura 2.2: Esquema simplificado com possíveis rotas e produtos da hidrólise ácida da biomassa lignocelulósica (adaptado de GIRISUTA *et al.*, 2006).

A hidrólise ácida apresenta a vantagem sobre os outros métodos citados de envolver menores temperaturas e, portanto, um menor consumo de energia. Além disso, é um método a partir do qual moléculas plataforma importantes podem ser produzidas, dentre elas o ácido levulínico. Porém, os seus maiores inconvenientes são, conforme citado anteriormente, o uso de substâncias altamente corrosivas e os problemas associados ao descarte dessas substâncias ao final do processamento.

2.1.2. Ácido Levulínico

O ácido levulínico é considerado uma das moléculas plataforma mais importantes para produção de um grande número de compostos, como visto na Figura 1.3 do capítulo 1. Além disso, ele pode ser empregado como solvente, agente aromatizante de alimentos, em fluidos hidráulicos, como precursor de resinas e polímeros e como material de partida para compostos farmacêuticos, como o levulinato de cálcio, uma forma de cálcio utilizada em injeções intravenosas para tratamento de estados hipocalcêmicos (GHORPADE e HANNA, 1999).

Essa molécula contém dois grupos funcionais altamente reativos, uma carboxila e uma cetona, que permitem esse grande número de transformações sintéticas. O átomo de carbono do grupo cetona é geralmente mais suscetível ao ataque nucleofílico do que o carbono da carboxila, entretanto, muitas reações de ciclização podem também ocorrer devido à relação espacial dos dois grupos, formando moléculas heterocíclicas (TIMOKHIN *et al.*, 1999).

Além da hidrólise ácida da biomassa, diversos outros processos de síntese do ácido levulínico já foram reportados na literatura. Dentre eles estão a hidrólise dos ésteres do acetilsuccinato, hidrólise do álcool furfurílico, carbonilação de cetonas com catalisadores de Pd e alquilação de nitroalcanos (BOZELL *et al.*, 2000). A desvantagem desses métodos é que frequentemente formam grande quantidade de subprodutos ou requerem matérias primas muito caras.

A conversão da biomassa lignocelulósica em ácido levulínico envolve a formação de muitos intermediários químicos e subprodutos. Hexoses, provenientes da hidrólise ácida da celulose e da hemicelulose, são os principais precursores do ácido levulínico. A desidratação em meio ácido de hexoses leva a formação do intermediário hidroximetilfurfural, o qual é reidratado formando o ácido levulínico. Além disso, o furfural, formado durante a hidrólise ácida da hemicelulose, pode também ser convertido em ácido levulínico pela adição de uma etapa redutora subsequente ao tratamento ácido.

Comercialmente, o ácido levulínico é produzido a partir de resíduos da agricultura, da fração orgânica de resíduos municipais e de lamas de papel em um processo contínuo que ocorre em dois estágios denominado Biofine (BOZELL *et al.*, 2000, HAYES, 2009). No primeiro estágio a matéria prima é hidrolisada com ácido sulfúrico diluído (1-5 %, dependendo da matéria prima) a temperaturas em torno de 220 °C e pressão de 25 bar por aproximadamente 15 segundos. Neste estágio há formação de intermediários solúveis como o hidroximetilfurfural, o qual passa para o segundo estágio para ser hidrolisado e produzir o ácido levulínico. Neste segundo estágio as condições de operação são menos severas, envolvem temperaturas entre 190-200 °C e pressão em torno de 14 bar, entretanto o tempo de residência é de aproximadamente 20 minutos. O rendimento deste processo pode alcançar 80 % do rendimento teórico máximo (que é de 71,6 %) e, com esses rendimentos, aproximadamente 50 % da massa de hexoses é transformada em ácido levulínico, com 20 % sendo convertida em ácido fórmico e 30 % em resíduo sólido.

Embora muitos estudos com o objetivo de melhorar o rendimento e diminuir os custos desse processo estejam ainda em andamento, a produção de aditivos oxigenados de combustíveis através de matérias primas renováveis oferece talvez o maior potencial de comercialização do ácido levulínico. Esses aditivos, além de melhorarem a eficiência da queima dos combustíveis, ajudam a reduzir a emissão de gases nocivos do motor e contribuem para diminuição do uso de combustíveis fósseis, que são os grandes vilões no agravamento do efeito estufa. Dentre os derivados do ácido levulínico, o levulinato de etila e a γ -valerolactona despontam como os potenciais candidatos a serem utilizados como aditivos de combustíveis.

2.1.3. Levulinato de Etila

Embora possa ser empregado como solvente renovável, plastificante de polímeros, aromatizante, dentre outros (MAO *et al.*, 2011; LOMBA *et al.*, 2011), devido ao seu alto conteúdo de oxigênio, o levulinato de etila vem despontando como um composto bastante promissor para o uso como aditivo oxigenado de combustíveis (JOSHI *et al.*, 2011; WANG *et al.*, 2012). Atualmente, vem sendo estudado como aditivo do diesel com o objetivo de não só melhorar a queima do combustível, mas também de diminuir as emissões de enxofre e aumentar a lubricidade dos motores. Formulações de diesel contendo 20 % de levulinato de etila vêm sendo desenvolvidas para serem usadas em motores a diesel regulares (HAYES, 2009).

Outra vantagem do uso do levulinato de etila como aditivo de combustíveis é que ele possui baixa solubilidade em água. Essa propriedade é importante para reduzir o impacto no caso de derramamentos e emissões sobre águas superficiais e subterrâneas, já que alguns aditivos usados atualmente em combustíveis, como o MTBE (metil terc-butil éter) que é adicionado à gasolina, já foram detectados nessas águas (MANZER, 2005).

O uso comercial do levulinato de etila tem sido limitado devido ao alto custo de produção. Entretanto, a sua síntese a partir da biomassa residual e bio-etanol representa uma rota de baixo custo e com elevado potencial para sua produção, além de ser um processo sustentável.

Embora existam alguns relatos na literatura da conversão direta de biomassa em levulinato de etila (MAO *et al.*, 2011; CHANG *et al.*, 2012), a maior parte dos trabalhos reportam a sua síntese a partir de moléculas derivadas da biomassa, como o furfural (LANGE *et al.*, 2009), a angélica lactona (MANZER, 2005), a glicose (PENG *et al.*, 2011) e o ácido levulínico.

A síntese do levulinato de etila a partir do ácido levulínico envolve uma reação de esterificação com etanol na presença de um catalisador ácido (Figura 2.3). Entretanto, durante essa reação, o ácido levulínico pode também sofrer uma desidratação formando a angélica lactona, que pode reagir com o etanol para formar o levulinato de etila.

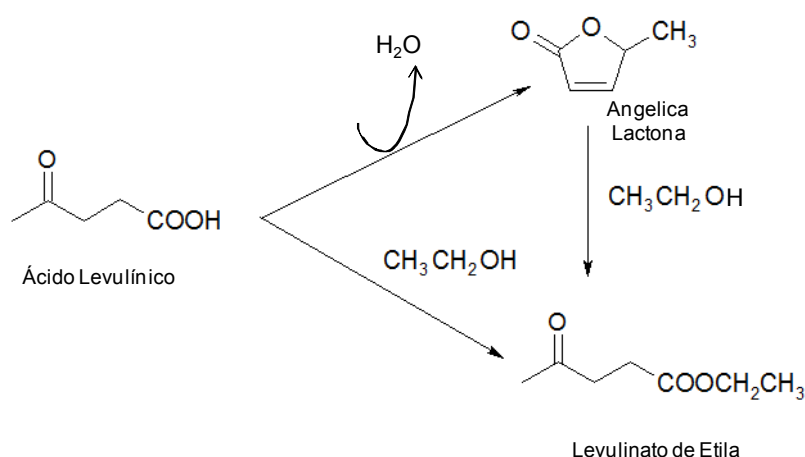


Figura 2.3: Esquema de síntese do levulinato de etila a partir do ácido levulínico.

Os catalisadores mais empregados em reações de esterificação são os ácidos minerais, como o ácido sulfúrico (DING e ZHANG, 2010). Entretanto, a substituição desses ácidos por catalisadores sólidos é desejada a fim de se evitar problemas de corrosão, de descarte e de separação do produto ocasionados por esses ácidos. Além disso, a possibilidade da reutilização do catalisador heterogêneo torna o processo mais econômico.

Diversos sólidos ácidos vêm sendo estudados em reações de esterificação, entretanto poucos estudos reportam o uso destes catalisadores na reação de esterificação do ácido levulínico com etanol. Em trabalho recente, YAN *et al.* (2013) utilizaram H₄SiW₁₂O₄₀-SiO₂ mesoporoso como catalisador sólido na reação de

esterificação do ácido levulínico com etanol e verificaram que após 6 h a 75 °C uma conversão de 75 % e um rendimento de 67 % de levulinato de etila foram alcançados. Foi também avaliada a possibilidade de reciclagem do catalisador e após o segundo ciclo de reação observou-se que houve um decréscimo da conversão e do rendimento, o que foi atribuído à lixiviação de $H_4SiW_{12}O_{40}$.

LI *et al.* (2012) empregaram nanobastões de TiO_2 sulfatada e nanocompósitos de ZrO_2/TiO_2 sulfatados como catalisadores na síntese do levulinato de etila a partir do ácido levulínico. Segundo os autores, uma conversão de 90 % e 100 % de seletividade foram alcançados a 105 °C e após 210 min empregando-se os nanocompósitos de ZrO_2/TiO_2 , entretanto, após 5 ciclos de reação utilizando o mesmo catalisador, a conversão caiu para 60 %.

No trabalho desenvolvido por PASQUALE *et al.* (2012), heteropoliácidos com estrutura Wells-Dawson incorporados em sílica foram estudados como catalisador na síntese do levulinato de etila. Os teste catalíticos foram conduzidos em um sistema batelada por 10 h, utilizando diferentes temperaturas (40, 60 e 78 °C), diferentes razões molar ácido levulínico:etanol (1:3 e 1:64) e variando a quantidade de catalisador (20, 100, 500 e 1000 mg). Rendimentos elevados foram obtidos, alguns em torno de 90 %. Os experimentos realizados com diferentes quantidades de catalisador mostraram que utilizando 20 mg nenhuma conversão foi observada e que o aumento de 100 para 1000 mg conduziu a um pequeno aumento do rendimento (72 para 79 %). Observaram que a elevação da temperatura conduziu a um aumento do rendimento e que a razão molar 1:3 foi suficiente para obter resultados similares aos obtidos com a razão 1:64. Testes de estabilidade do catalisador foram também realizados tendo sido verificado que após o segundo ciclo de reação o rendimento caiu para 68 %, o qual se manteve constante nos dois ciclos seguintes.

PASQUALE *et al.* (2012) propuseram ainda um mecanismo para esterificação do ácido levulínico com etanol, como mostra a Figura 2.4. Segundo os autores primeiramente ocorre a adsorção do ácido levulínico no sítios ácidos de Brønsted presentes na superfície do catalisador, formando um intermediário protonado e aumentando a eletrofilicidade do carbono da carbonila. Esse carbono pode então ser atacado pelo oxigênio do etanol conduzindo à formação de um íon oxônio. Posteriormente, ocorre uma transferência de próton do íon oxônio que leva à formação de um novo íon oxônio. Por fim, este novo íon oxônio perde uma molécula de água e

uma desprotonação subsequente conduz ao éster, com o sítio ácido do catalisador sendo regenerado.

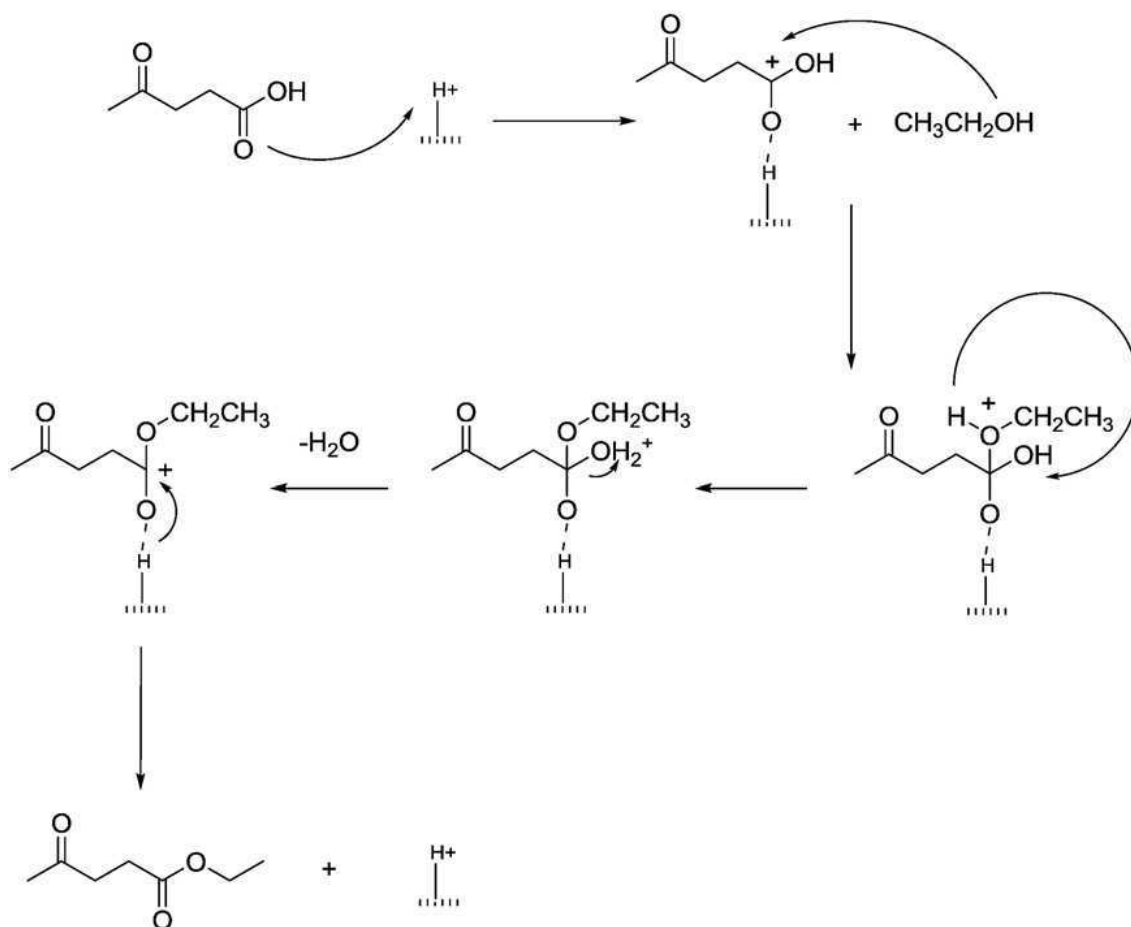


Figura 2.4: Mecanismo proposto por PASQUALE *et al.* (2012) para síntese do levulinato de etila a partir do ácido levulínico.

FERNANDES *et al.* (2012) empregaram dois grupos de catalisadores sólidos ácidos (óxidos sulfatados e zeólitas com diferentes estruturas porosas) e a resina trocadora de íons Amberlyst-15 na produção do levulinato de etila a partir do ácido levulínico. Utilizando um sistema batelada a 70 °C, uma razão molar ácido levulínico:etanol de 1:5, com uma quantidade fixa de catalisador de 2,5 % (m/m), após 5 h de reação observaram que para os óxidos sulfatados existia uma correlação entre o número de sítios ácidos e a atividade do catalisador. Dentre os óxidos utilizados, a estanha sulfatada apresentou o maior valor de acidez (1167 μmol g⁻¹) e conduziu ao maior valor de conversão, 44 %. Já no caso em que as zeólitas foram empregadas o mesmo não ocorreu e verificou-se que a atividade estava relacionada à formação dos

intermediários de reação dentro dos seus canais. A estabilidade da estanha sulfatada e da Amberlyst-15 foram estudadas e os resultados mostraram que enquanto a atividade desta última se manteve a mesma após 4 ciclos de reação, para o caso da estanha a conversão diminuiu consideravelmente após o primeiro ciclo de reação. Segundo os autores, a perda de atividade ocorreu não só devido ao fato de que houve lixiviação dos grupos sulfato mas também pelo fato da estanha sulfatada ser parcialmente solúvel no meio reacional.

No trabalho desenvolvido por MELERO *et al.* (2013) grupos arenosulfônicos e propilsulfônicos foram incorporados em sílica de elevada área específica (SBA-15) e empregados como catalisador na reação de esterificação do ácido levulínico com etanol. A atividade desses catalisadores foi comparada à de catalisadores ácidos comerciais contendo grupos sulfônicos como Amberlyst-15, Nafion NR-50 e Nafion SAC-13. Foi verificado que a SBA-15 modificada com os grupos arenosulfônicos (Ar-SO₃H-SBA-15) e propilsulfônicos (Pr-SO₃H-SBA-15) mesmo possuindo um menor valor de acidez, apresentaram atividade catalítica superior à da Amberlyst-15 e Nafion NR-50. Isso foi atribuído ao fato dos catalisadores comerciais possuírem baixa área específica, o que limita o acesso aos sítios ácidos, e apresentarem poros tortuosos e um grande tamanho de partícula, limitando a transferência de massa interna. Dentre os catalisadores comerciais, a resina Nafion SAC-13, por possuir maior força ácida devido à presença dos grupos fluorosulfônicos, apresentou atividade superior. Além disso, a estabilidade do catalisador Pr-SO₃H-SBA-15 foi avaliada tendo sido observado que após o primeiro ciclo de reação há uma pequena diminuição progressiva da conversão do ácido levulínico, o que foi atribuído à desativação do catalisador causada por uma forte adsorção de ácido levulínico e/ou levulinato de etila próximo aos sítios ácidos.

Dentre os poucos relatos na literatura sobre a utilização de catalisadores heterogêneos para conversão do ácido levulínico a levulinato de etila, NANDIWALE *et al.* (2013), além de estudar os efeitos da temperatura, velocidade de agitação, razão molar entre os reagentes e concentração de catalisador no meio reacional, propuseram um modelo cinético para essa reação. Neste estudo os autores utilizaram o ácido dodecatungstofosfórico suportado em H-ZSM-5 dessilicada como catalisador, tendo sido alcançada uma conversão do ácido levulínico de 94 % com 100 % de seletividade a levulinato de etila após 4 h de reação. Para isso, foi utilizado um sistema batelada a 78 °C, com razão molar ácido levulínico:etanol de 1:8 e catalisador:ácido levulínico de 1:4, com agitação de 250 rpm.

Para construção do modelo cinético, NANDIWALE *et al.* (2013) assumiram que a reação é de segunda ordem, tendo sido levantadas as seguintes hipóteses: (i) a taxa da reação não catalisada (reversa) é desprezível frente à reação catalisada (direta); (ii) a atividade catalítica é a mesma em todos os sítios ativos; (iii) o sistema reacional é uma solução ideal e (iv) não há limitações difusionais. Assim, os autores chegaram a seguinte equação:

$$\frac{X}{1-X} = kC_{A_0} t \quad \text{Equação 2.1}$$

onde X é a conversão do ácido levulínico, k é velocidade específica da reação direta, C_{A_0} é a concentração inicial do ácido levulínico e t o tempo. As constantes cinéticas para experimentos realizados a diferentes temperaturas foram calculadas construindo os gráficos de $\frac{X}{1-X}$ versus $C_{A_0} t$, cujos coeficientes angulares das retas obtidas representam os valores de k ($L \text{ mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$), como mostra a Figura 2.5.

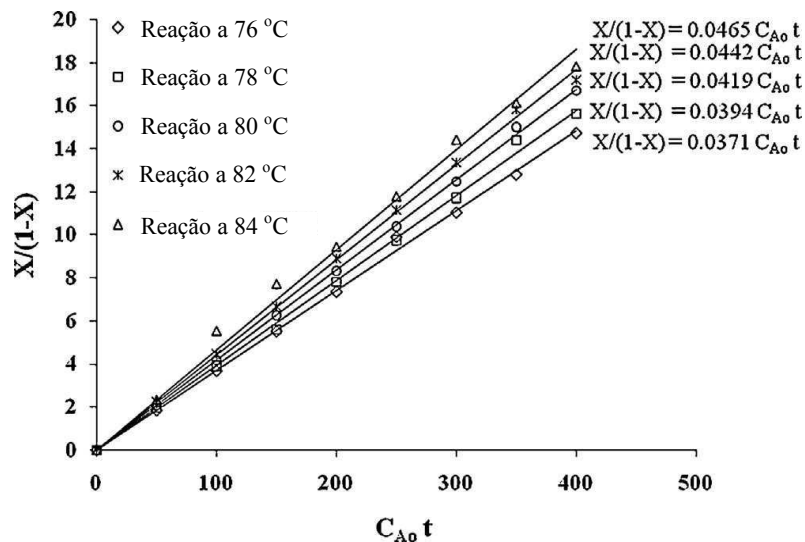


Figura 2.5: Gráfico de $\frac{X}{1-X}$ versus $C_{A_0} t$ para obtenção das velocidades específicas de reações de esterificação realizadas a diferentes temperaturas (adaptado de NANDIWALE *et al.*, 2013).

Com base no modelo cinético proposto e utilizando a equação de Arrhenius os autores determinaram ainda a energia de ativação da esterificação do ácido levulínico com etanol, como apresentado na Figura 2.6, tendo sido encontrado um valor de $29,35 \text{ kJ mol}^{-1}$.

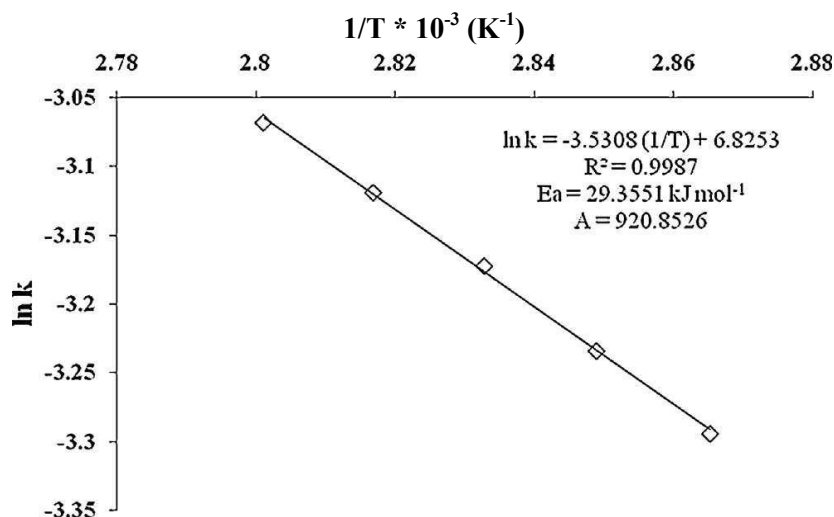


Figura 2.6: Dependência de $\ln k$ em função de $1/T$ descrita pela equação de Arrhenius para reação de esterificação do ácido levulínico com etanol (adaptado de NANDIWALE *et al.*, 2013).

Sólidos ácidos com base em carbono vêm sendo bastante estudados como catalisadores em reações em fase líquida pelo fato de serem materiais estáveis tanto em meio ácido quanto em básico e possuírem baixo custo (SUGANUMA *et al.*, 2008; LIU *et al.*, 2012; LIU *et al.*, 2013). Dentre estes, materiais carbonáceos sulfonados ganharam bastante destaque na literatura já que normalmente possuem elevada acidez e são facilmente preparados (HARA *et al.*, 2004; DORA *et al.*, 2012; NAKAJIMA e HARA, 2012). Neste contexto, recentemente LEE (2013) empregou material carbonáceo sulfonado obtido pela reação de lignosulfonato de sódio com ácido sulfúrico na conversão do ácido levulínico a levulinato de etila. O material apresentou atividade na reação, entretanto o rendimento alcançado (67 %) foi ligeiramente menor que o obtido empregando-se a Amberlyst-15 (75 %) como catalisador. Além disso, após o primeiro ciclo de reação houve uma diminuição da atividade do catalisador, o que foi atribuído a uma possível dessulfonação do material.

2.1.4. γ -Valerolactona

A γ -valerolactona é considerada por muitos autores como um composto muito atrativo já que apresenta propriedades interessantes como baixo ponto de fusão, alto ponto de ebulição e baixa pressão de vapor, além de ser biodegradável. É bastante usada na indústria alimentícia e como solvente, mas é também um composto promissor para emprego como aditivo de combustíveis e como precursor na indústria de polímeros (LANGE *et al.*, 2007). Segundo HORVÁTH *et al.* (2008), a γ -valerolactona pode substituir o etanol na mistura gasolina-etanol, apresentando ainda um melhor desempenho devido à sua menor pressão de vapor. Além disso, como a produção de etanol e γ -valerolactona a partir de biomassa demandam a mesma quantidade de energia, a γ -valerolactona possui a vantagem de ser separada mais facilmente da água que o etanol, já que este último forma uma mistura azeotrópica com a água e, portanto, demanda menos energia na etapa de separação.

A γ -valerolactona pode ainda ser convertida em uma variedade de outros compostos químicos como, por exemplo, o 2-metiltetrahydrofurano, um potencial aditivo de combustível, a α -metileno- γ -valerolactona, que é um monômero acrílico que pode ser empregado na produção de novos polímeros acrílicos, e metilpentanoato e ácido pentanóico, que são também precursores de muitos compostos importantes na indústria química (SERRANO-RUIZ *et al.*, 2010).

A γ -valerolactona pode ser sintetizada por hidrogenação e ciclização do ácido levulínico, usando tanto catalisadores homogêneos quanto heterogêneos (HEERES *et al.*, 2009). Essas reações podem ocorrer de duas formas: (1) hidrogenação do ácido levulínico a ácido γ -hidroxivalérico e posterior ciclização do mesmo a γ -valerolactona e (2) ciclização do ácido levulínico a angélica lactona com posterior hidrogenação a γ -valerolactona (Figura 2.7). O que determina a rota pela qual ocorre a reação é a presença ou não de um ácido forte e a temperatura de reação. A presença de ácidos fortes e/ou temperaturas elevadas favorecem primeiramente a desidratação e ciclização do ácido levulínico, conduzindo à formação do intermediário angélica lactona.

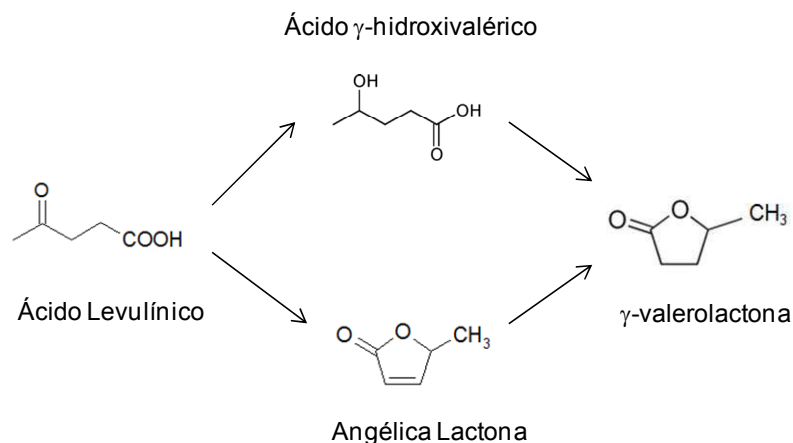


Figura 2.7: Possíveis rotas de conversão do ácido levulínico a γ -valerolactona.

A etapa de hidrogenação é normalmente feita com hidrogênio molecular, entretanto muitos casos estão sendo reportados na literatura empregando transferência de hidrogênio com ácido fórmico. O ácido fórmico, como citado no item 2.1.1., é um co-produto da reação de hidrólise da biomassa lignocelulósica para obtenção do ácido levulínico e seu uso tem atraído a atenção de muitos pesquisadores já que torna o processo independente de hidrogênio molecular, entretanto, rendimentos superiores são alcançados nas reações onde hidrogênio molecular é empregado. Em um estudo conduzido por HEERES *et al.* (2009), os autores reportaram o uso tanto de hidrogênio molecular quanto de ácido fórmico como doador de hidrogênio, na conversão de açúcares diretamente a γ -valerolactona empregando o catalisador Ru/C. Para isso foi adicionado no meio reacional o ácido trifluoroacético para etapa de hidrólise ácida dos açúcares a ácido levulínico. Para a reação de conversão direta da D-frutose a γ -valerolactona empregando o catalisador Ru/C e ácido fórmico como doador de hidrogênio o maior rendimento encontrado foi 43 % de γ -valerolactona. Já quando hidrogênio molecular foi utilizado nesta mesma reação, o maior rendimento foi de 62 %.

O exato mecanismo da reação de hidrogenação empregando transferência de hidrogênio ainda não está claro na literatura. Segundo HEERES *et al.* (2009), é geralmente aceito que a hidrogenação empregando o ácido fórmico como fonte de hidrogênio envolve a formação de espécies metalatos de formila, as quais se decompõem a hidreto metálico e CO_2 . A reação subsequente do hidreto metálico com o ácido levulínico resulta na redução do grupamento cetona com posterior formação

da γ -valerolactona. Nesse mecanismo, hidrogênio molecular livre não é formado. Um mecanismo alternativo, embora intimamente relacionado com o anterior, envolve a formação de hidrogênio molecular pela decomposição do ácido fórmico nas condições reacionais. O hidrogênio é novamente ativado sobre o metal e usado para hidrogenar o ácido levulínico a γ -valerolactona.

Embora o emprego do ácido fórmico como fonte de hidrogênio para produção da γ -valerolactona seja bastante atraente, os menores rendimentos alcançados fazem com que a maior parte dos estudos relacionados à síntese desse composto empreguem o hidrogênio molecular. Nesses estudos, uma variedade de catalisadores e diferentes condições reacionais são utilizados, como mostra a Tabela 2.2. Dentre esses catalisadores o Ru é o mais estudado, pois apresenta elevada atividade e seletividade à γ -valerolactona, embora dependendo do sistema reacional utilizado, a sua estabilidade seja baixa.

Tabela 2.2: Resumo dos diferentes catalisadores heterogêneos empregados na síntese da γ -valerolactona a partir do ácido levulínico.

Catalisador	Condições reacionais*	Temperatura de reação (°C)	Pressão de H ₂ (bar)	Conversão (%)	Seletividade a GVL (%)	Rendimento a GVL (%)	Taxa de hidrogenação ($\mu\text{mol min}^{-1} \text{g}^{-1}$)	Referência
Cu-ZrO ₂ (1:1)	Reator batelada, H ₂ O	200	34	100	100	-	-	HENGNE e RODE (2012)
Cu-Al ₂ O ₃ (1:1)	Reator batelada, H ₂ O	200	34	100	100	-	-	
Cu-ZrO ₂ (1:1)	Reator batelada, metanol	200	34	100	90	-	-	
Ru/C	Reator de leito fixo, 2-sec-butilfenol	180	35	-	77	-	455	WETTSTEIN <i>et al.</i> (2012)
RuSn/C	Reator de leito fixo, 2-sec-butilfenol	180	35	-	100	-	116	
5 % Ru/SiO ₂	Reator de leito fixo, H ₂ O e CO ₂ supercrítico	200	100	100	-	> 99	-	BOURNE <i>et al.</i> (2007)
Ni Raney	Reator batelada, metanol	130	12	20	35	-	-	YAN <i>et al.</i> (2009)
Ni Urushibara	Reator batelada, metanol	130	12	50	10	-	-	
5 % Ru/C	Reator batelada, metanol	130	12	92	99	-	-	

Tabela 2.2 (continuação): Resumo dos diferentes catalisadores heterogêneos empregados na síntese da γ -valerolactona a partir do ácido levulínico.

5 % Ru/C	Reator de leito fixo, 1,4-dioxano	265	1	100	98,6	-	-	
5 % Pd/C	Reator de leito fixo, 1,4-dioxano	265	1	100	90	-	-	UPARE <i>et al.</i> (2011)
5 % Pt/C	Reator de leito fixo, 1,4-dioxano	265	1	100	30	-	-	
5 % Ru/Al ₂ O ₃ , Amberlyst-70	Reator batelada, H ₂ O	70	30	57	98,6	-	-	GALLETTI <i>et al.</i> (2012)
5 % Ru/C, Amberlyst-70	Reator batelada, H ₂ O	70	30	100	99,9	-	-	
5 % Ru/C	Reator batelada, 1,4-dioxano	130	12	98,8	97,7	95,9	-	PALKOVITS <i>et al.</i> (2012)
5 % Ru/C	Reator batelada, etanol	130	12	75,5	81	61,1	-	
5 % Ru/TiO ₂	Reator batelada, etanol	130	12	67,7	92,2	62,4	-	
5 % Ru/Al ₂ O ₃	Reator batelada, etanol	130	12	37,7	85,8	32,3	-	
5 % Ru/SiO ₂	Reator batelada, etanol	130	12	82,9	92,8	77	-	

* Tipo de reator e solvente utilizado na reação.

Além da influência do catalisador na conversão e seletividade durante a síntese da γ -valerolactona, alguns estudos mostram também a importância de outros fatores como a temperatura, pressão, solvente e até mesmo o suporte do catalisador.

Em estudo realizado por YAN *et al.* (2009), catalisadores 5 % Ru/C, 5 % Pd/C, níquel Raney e níquel Urushibara foram empregados na hidrogenação do ácido levulínico a γ -valerolactona. Desses, o catalisador Ru/C mostrou-se o mais ativo e seletivo, o que foi atribuído ao alto grau de dispersão do metal. Empregando esse catalisador, os autores estudaram também a influência da pressão parcial de hidrogênio e da temperatura sobre a taxa de hidrogenação do ácido levulínico (Figuras 2.8(a) e 2.8(b), respectivamente). Foi observado que a elevação da pressão conduziu a um aumento da taxa de hidrogenação, no entanto, a seletividade a γ -valerolactona aumenta no primeiro momento e depois diminui após a pressão alcançar 1,2 MPa. O mesmo foi observado aumentando-se a temperatura pois acima de 130 °C há uma diminuição da seletividade a γ -valerolactona. Vale ressaltar que o catalisador níquel Urushibara foi primeiramente sintetizado por Yoshiyuki Urushibara e está incluído numa série de outros catalisadores denominados de Urushibara, os quais são sintetizados por um processo que compreende uma etapa de precipitação seguida de outra de digestão (URUSHIBARA, 1967).

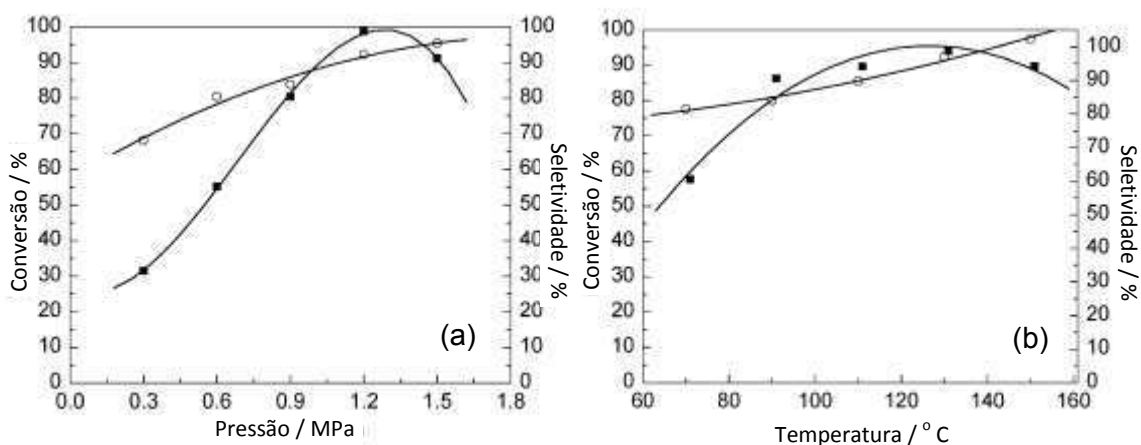


Figura 2.8: Efeito da pressão (a) e da temperatura (b) do sistema na conversão do ácido levulínico a γ -valerolactona. Os círculos abertos representam a conversão do ácido levulínico e os quadrados cheios representam a seletividade a γ -valerolactona (adaptado de YAN *et al.*, 2009).

YAN *et al.* (2009) verificaram também que após alguns ciclos de reação empregando o catalisador Ru/C, ocorreu uma diminuição na conversão. Após o primeiro ciclo de reação foi alcançada uma conversão de 92 % do ácido levulínico e 99 % de seletividade a γ -valerolactona. No segundo ciclo de reação, a conversão do ácido levulínico e a seletividade à γ -valerolactona caíram para 61 e 70 %, respectivamente, e após o quarto ciclo os valores caíram para 42 e 28 %. Isso os levou a concluir que a estabilidade do catalisador Ru/C não é muito boa.

Os produtos da hidrogenação foram também analisados, por GC-MS, durante a reação, sendo detectada a presença de levulinato de metila, γ -valerolactona, ácido pseudo-levulínico e ácido γ -hidroxivalérico. Segundo a rota proposta pelos autores, apresentada na Figura 2.9, o levulinato de metila é produzido pela reação de esterificação do ácido levulínico com o solvente metanol, catalisada pelo próprio ácido levulínico. O ácido pseudo-levulínico coexiste com o levulinato de metila no meio reacional, entretanto, a quantidade desse isômero diminui gradualmente com o progresso da reação. O ácido γ -hidroxivalérico é um intermediário da reação de síntese da γ -valerolactona, que lactoniza facilmente ao produto. Dessa forma, como nenhum outro composto foi encontrado na mistura reacional, os autores concluíram que o catalisador exibe uma alta seletividade catalítica.

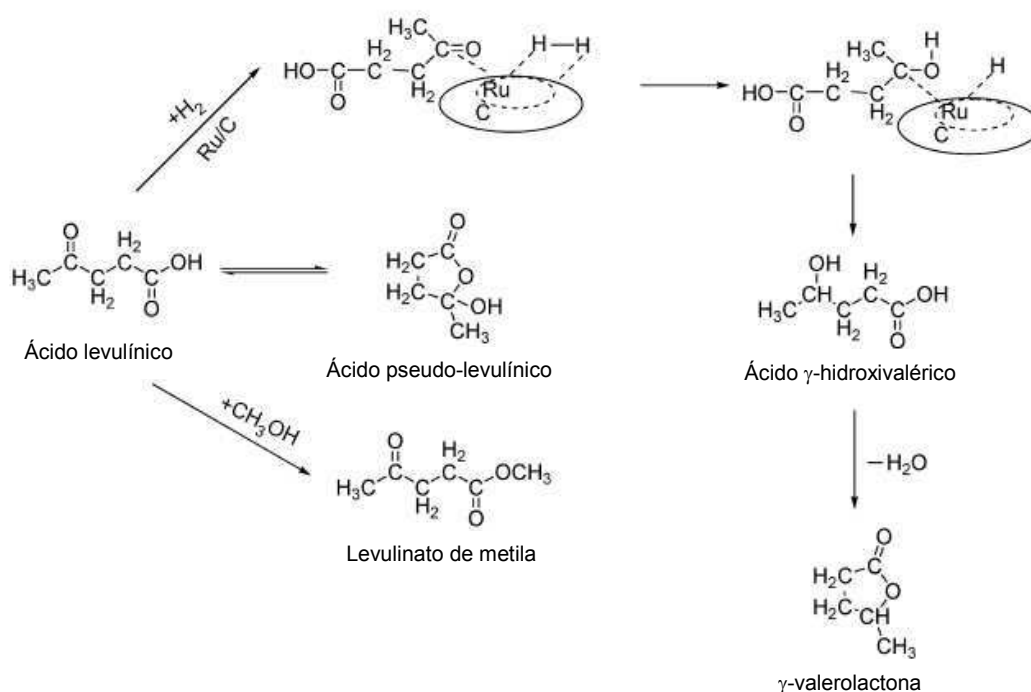


Figura 2.9: Rota proposta para a conversão do ácido levulínico a γ -valerolactona em meio alcoólico (adaptado de YAN *et al.*, 2009).

Empregando catalisadores com base em Ru, PALKOVITS *et al.* (2012) investigaram a influência do solvente, suporte e temperatura de reação na produção da γ -valerolactona a partir de ácido levulínico em um reator batelada. Como solvente foram estudados os alcoóis metanol, etanol e 1-butanol, sendo que em metanol a reação alcançou um maior rendimento seguido de etanol e 1-butanol. Segundo os autores isso ocorreu pelo fato do H_2 ser mais solúvel em metanol, seguido de etanol e depois 1-butanol e, por isso, a concentração de H_2 na mistura reacional foi menor quando estes dois últimos solventes foram utilizados. Sabendo-se que a concentração de H_2 no meio reacional pode ser aumentada adicionando-se água à mistura reacional, estudos utilizando misturas desses alcoóis com água (10 % (v/v)) foram também realizados e, de uma forma geral, a presença de água aumentou o rendimento a γ -valerolactona. Além disso, os autores mostraram que o emprego de água pura também conduziu a um elevado rendimento e seletividade a γ -valerolactona, o que indica que a alta dissolução de H_2 na água conduz a elevados rendimentos reacionais.

Como a presença de água pode interferir na estabilidade do suporte do catalisador, outros materiais além do C foram utilizados por PALKOVITS *et al.* (2012), como TiO_2 , SiO_2 e Al_2O_3 . As reações foram realizadas empregando etanol e uma mistura etanol/água como solvente. Os resultados mostraram que os catalisadores de Ru suportados nesses materiais foram ativos na reação, no entanto o uso de C como suporte conduziu a uma maior conversão e seletividade. Além disso, diferentemente do que foi observado quando o C foi empregado como suporte, a adição de água ao meio resultou na diminuição da seletividade a γ -valerolactona, mas os autores não explicaram os motivos de isto ter ocorrido. Foi também estudada uma condição mais branda de reação utilizando 25 °C ao invés de 130 °C e foi verificado que após 50 h a reação alcançou 100 % de conversão e 97,5 % de seletividade a γ -valerolactona mesmo sem o emprego de solvente. Esse longo tempo reacional foi necessário já que a taxa de hidrogenação é consideravelmente diminuída à 25 °C.

Como visto, a síntese da γ -valerolactona a partir do ácido levulínico envolve uma etapa de desidratação, a qual pode ser acelerada pelo emprego de temperaturas elevadas ou pela utilização de catalisadores ácidos. A vantagem do uso de catalisadores ácidos é a possibilidade do uso de condições reacionais mais brandas, tornando o processo mais econômico. Nesse sentido, no trabalho desenvolvido por GALLETTI *et al.* (2012), diferentes sólidos ácidos como óxido de nióbio, fosfato de

nióbio e as resinas comerciais sulfonadas Amberlyst- 15 e Amberlyst-70 foram estudados como co-catalisador. Os resultados mostraram que o uso desses materiais conduziu a um aumento significativo da conversão e seletividade a γ -valerolactona e que a resina Amberlyst-70 foi a mais efetiva em todos os experimentos. Experimentos realizados em condições mais brandas de reação (5 bar e 50 °C) mostraram também que embora haja uma pequena diminuição na conversão nestas condições, elevadas seletividades foram alcançadas, sendo a Amberlyst-70 a mais efetiva também. Isso foi atribuído ao fato dos grupos ácidos atuarem tanto na etapa de hidrogenação do grupo cetona quanto na etapa de ciclização do ácido γ -hidroxivalérico, o que foi comprovado através de experimentos de hidrogenação realizados com duas cetonas similares ao ácido levulínico, onde elevados rendimentos foram encontrados com o uso dos co-catalisadores ácidos.

2.2. NANOTUBOS DE CARBONO

Os nanotubos de carbono foram descobertos em 1991 quando IIJIMA (1991) tentava produzir fulerenos pela técnica de descarga por arco. Os nanotubos observados por esse autor eram formados por múltiplas paredes de folhas de grafeno, possuindo diâmetros na ordem de nanômetros e comprimentos maiores que 1 μm , como mostrado na Figura 2.10.

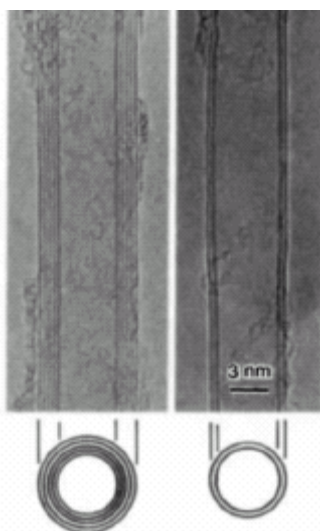


Figura 2.10: Micrografias eletrônicas dos nanotubos de carbono de múltiplas paredes observados por IIJIMA (1991).

Os nanotubos de carbono são formados pelo enrolamento de folhas de grafeno formando um cilindro, podendo ser classificados em duas categorias: nanotubos de carbono de parede simples (SWCNTs – do inglês, Single-Walled Carbon Nanotubes) ou nanotubos de carbono de múltiplas paredes (MWCNTs – do inglês, Multi-Walled Carbon Nanotubes), como mostrado na Figura 2.11. O diâmetro interno dos SWCNTs pode variar entre 0,4 e 2,5 nm e o comprimento pode chegar a alguns milímetros. Na maioria dos casos a razão comprimento/diâmetro atinge valores entre 100 e 1000 e, portanto, são considerados como sistemas unidimensionais.

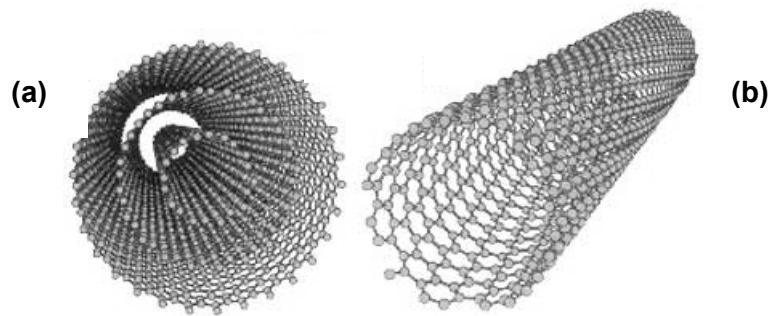


Figura 2.11: Representação esquemática de um nanotubo de múltiplas paredes (a) e um nanotubo de parede simples (b).

Os nanotubos de carbono de múltiplas paredes são formados por nanotubos de carbono de parede simples concêntricos, com espaçamento entre os tubos próximo à distância intercamada da grafita (0,34 nm). Esses nanotubos concêntricos são mantidos juntos através de interações fracas do tipo van der Waals e o número de paredes pode variar de duas a dezenas, podendo o diâmetro externo dos mesmos alcançar 100 nm.

2.2.1. Estrutura e Propriedades dos Nanotubos de Carbono

A estrutura dos nanotubos de carbono é descrita em termos da quiralidade do tubo, a qual é definida pelo vetor quiral C , que determina a direção de enrolamento da folha de grafeno, e o ângulo quiral θ , como mostra a Figura 2.12 (BELIN e EPRON, 2005). O vetor quiral é descrito pela seguinte equação:

$$C = na_1 + ma_2$$

Equação 2.2

sendo n e m números inteiros positivos e a_1 e a_2 vetores unitários. Sendo assim, cada par de inteiros (n,m) descreve um dos três possíveis tipos de nanotubos de carbono: (i) quando $n = m$, o nanotubo é denominado “armchair” ($\theta = 0^\circ$); (ii) quando $m = 0$, ele é denominado “zigzag” ($\theta = 30^\circ$); (iii) quando $n \neq m$, o nanotubo é chamado de quiral e θ possui um valor entre 0° e 30° .

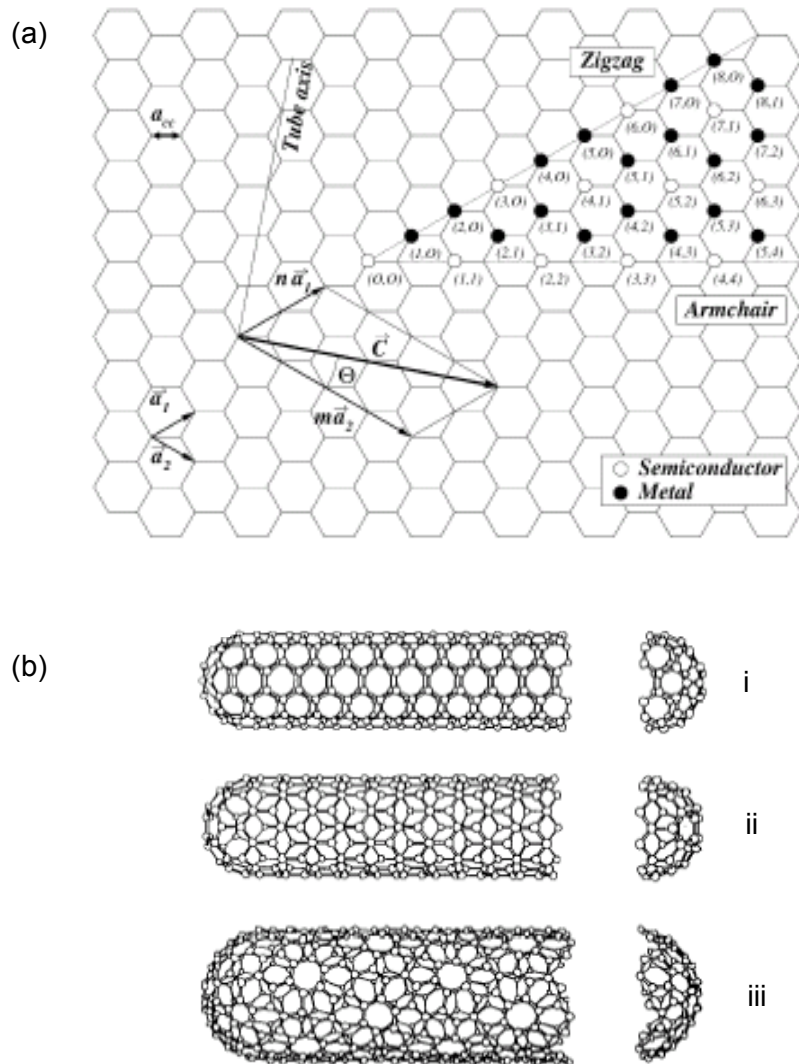


Figura 2.12: Definição de vetor quiral através da representação esquemática de uma folha de grafeno (a) e os três possíveis tipos de nanotubos de carbono: (i) armchair ($\theta = 0^\circ$); (ii) zigzag ($\theta = 30^\circ$); (iii) e quiral ($0^\circ < \theta < 30^\circ$) (BELIN e EPRON, 2005; DRESSSELHAUS *et al.*, 1995).

A tampa terminal do nanotubo é formada por átomos de carbono dispostos em hexágonos e pentágonos, assim como nos fullerenos. Segundo cálculos teóricos, para

o menor valor possível de diâmetro de nanotubos (0,7 nm) a menor estrutura estável que se encaixa no cilindro é a hemisfera do C_{60} . Entretanto, QUIN *et al.* (2000) conseguiram produzir nanotubos com diâmetros ainda menores, de 0,4 nm e nesse caso a tampa terminal é um dodecaedro C_{20} .

As propriedades dos nanotubos de carbono estão diretamente relacionadas à sua quiralidade e diâmetro. Em particular, a quiralidade do tubo afeta as suas propriedades eletrônicas. Dependendo de como a folha de grafeno é enrolada (“armchair”, “zigzag” ou quiral), um nanotubo de carbono de parede simples pode ter propriedades semicondutoras ou metálicas. Todos os tubos do tipo “armchair” são metálicos, enquanto que os “zigzag” e quiral podem ser metálicos ou semicondutores. Essa propriedade única dos nanotubos de carbono é devido aos elétrons estarem confinados ao longo do eixo do tubo, que possui um valor elevado para a razão comprimento/diâmetro (sistema unidimensional). Nesse sentido, são considerados como fios quânticos. Essas propriedades preditas teoricamente podem, entretanto, ser afetadas por defeitos estruturais como, por exemplo, a substituição de hexágonos por heptágonos ou pentágonos, ou pela presença de impurezas que são introduzidas na estrutura durante ou após a etapa de síntese. Já no caso de nanotubos de múltiplas paredes é mais difícil prever suas propriedades eletrônicas, pois o enrolamento das folhas de grafeno pode variar ao longo das diferentes paredes e, além disso, a alta complexidade da estrutura aumenta a possibilidade da presença de defeitos.

As propriedades de adsorção dos nanotubos de carbono são também de grande interesse devido à influência que gases adsorvidos causam sobre as outras propriedades, além da possibilidade de usá-los para o armazenamento de gás. Alguns estudos de adsorção de nitrogênio em SWCNT (ESWARAMOORTHY *et al.*, 1999) e MWCNT (YANG *et al.*, 2001) demonstraram que os SWCNTs possuem uma natureza microporosa, enquanto que os MWCNTs possuem uma natureza mesoporosa. Vale ressaltar que devido aos nanotubos comumente formarem emaranhados pelo fato de possuírem uma elevada energia superficial, esses poros podem ser formados tanto pela cavidade oca interna dos tubos ou pela interação de nanotubos isolados nos emaranhados, sendo estes últimos muito mais importantes para adsorção.

Outra característica importante que deve ser levada em consideração é a estabilidade térmica dos nanotubos de carbono sob condições reacionais. Uma propriedade importante dos nanotubos de carbono que deve ser ressaltada é a de que são mais estáveis à oxidação que o carbono ativado, mas possuem uma reatividade

maior que a grafita. Entretanto, dois fatores podem afetar a temperatura na qual ocorre a taxa máxima de decomposição dos nanotubos de carbono: (i) a presença de metal residual da etapa de síntese que se encontra localizado dentro ou fora dos nanotubos pode catalisar a sua decomposição e/ou (ii) a quantidade de defeitos na sua superfície. A Tabela 2.3 apresenta resultados de análise termogravimétrica obtidos na oxidação de diferentes alótropos de carbono e também propriedades texturais (SERP *et al.*, 2003).

Tabela 2.3: Propriedades de adsorção e resistência térmica de nanotubo de carbono, nanofibra de carbono, carbono ativado e grafita (SERP *et al.*, 2003).

Tipo de carbono	Porosidade (cm ³ g ⁻¹)	Área específica (m ² g ⁻¹)	Resistência térmica em ar (° C)
SWCNT	Microporoso, $V_{\text{micro}}: 0,15-0,3$	400-900	~800
MWCNT	Mesoporoso, $V_{\text{meso}}: 0,5-2$	200-400	~650
Nanofibras	Mesoporoso, $V_{\text{meso}}: 0,5-2$	10-200	~600-900
Carbono ativado	Microporoso	700-1200	~500-600
Grafita de alta superfície	Mesoporoso	60-300	~800

2.2.2. Síntese de Nanotubos de Carbono

Como os nanotubos de carbono foram descobertos há mais de uma década, diversas técnicas de síntese foram desenvolvidas, sendo que as mais utilizadas são: (i) descarga por arco, (ii) ablação por laser e (iii) deposição catalítica química de vapor. Cada uma delas apresenta vantagens e desvantagens e conduz a materiais de natureza diferente (BADDOUR e BRIENS, 2005).

A técnica mais utilizada atualmente é a deposição catalítica química de vapor (DCQV), onde os nanotubos são formados pela decomposição de um gás (fonte de carbono) na presença de um catalisador à pressão atmosférica, conforme esquematizado na Figura 2.13 (OLIVEIRA, 2009). Este é um método mais barato e requer temperaturas relativamente baixas, entre 500° e 1000° C, quando comparado aos métodos citados anteriormente. Além disso, é o único que permite a produção em larga escala podendo ser operado continuamente, já que há uma contínua alimentação da fonte de carbono pelo fluxo de gás, e a pureza do produto final é maior, minimizando as subseqüentes etapas de purificação.

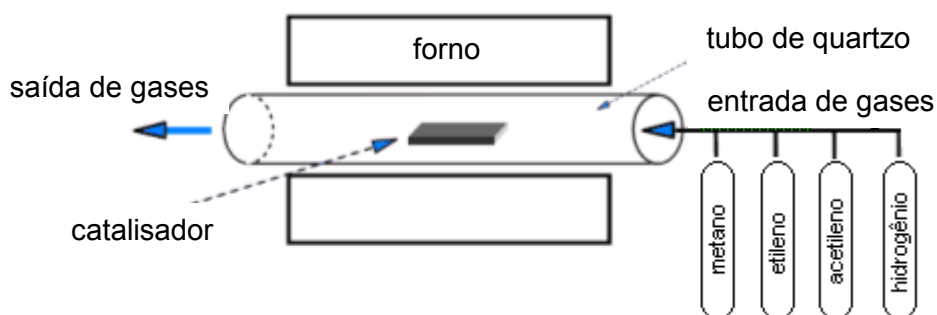


Figura 2.13: Ilustração esquemática de um sistema típico de deposição catalítica química de vapor.

Os catalisadores mais comumente utilizados na síntese de nanotubos de carbono pelo método da DCQV são ferro, níquel e cobalto. Além disso, diferentes materiais, como Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , CaCO_3 e zeólitas, são usados como suporte dos metais de modo a conferir uma alta dispersão e, assim, facilitar o crescimento dos nanotubos de carbono. Já como fonte de carbono, os gases mais empregados são o acetileno, metano, etileno, e CO.

Após a síntese dos nanotubos de carbono é necessário remover as partículas de catalisador, pois as mesmas podem afetar as propriedades do material e interferir no processo no qual os nanotubos serão aplicados. Dessa forma, é necessário realizar etapas subseqüentes de purificação que normalmente utilizam tratamentos ácidos e/ou básicos. Tratamentos ácidos são utilizados, na maioria dos casos, para remover o catalisador metálico e o ácido mais empregado é o HNO_3 . Já tratamentos básicos são utilizados para remover o suporte do catalisador, como sílicas e aluminas.

2.2.3. Caracterização dos Nanotubos de Carbono

Várias técnicas podem ser utilizadas na caracterização morfológica e estrutural dos nanotubos de carbono e identificação de suas propriedades. Dentre as mais utilizadas estão: microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), difração de raios X (DRX), espectroscopia Raman e análise termogravimétrica (ATG).

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) e a microscopia eletrônica de varredura (MEV) são técnicas importantes de caracterização dos nanotubos de carbono e se complementam na determinação de informações morfológicas e estruturais gerais. As imagens de microscopia eletrônica de varredura fornecem informações sobre a morfologia dos nanotubos, entretanto não permitem distinguir as suas diferentes formas (simples ou múltiplas paredes). Já as imagens de microscopia eletrônica de transmissão, além de possibilitar a identificação da forma filamentar de carbono presente na amostra, possibilita a obtenção de medidas do diâmetro interno e externo de nanotubos de carbono de múltiplas paredes, número de paredes e espaçamento interparedes, como mostrado na Figura 2.14. Isso faz da microscopia eletrônica de transmissão a técnica mais importante na caracterização dos nanotubos de carbono.

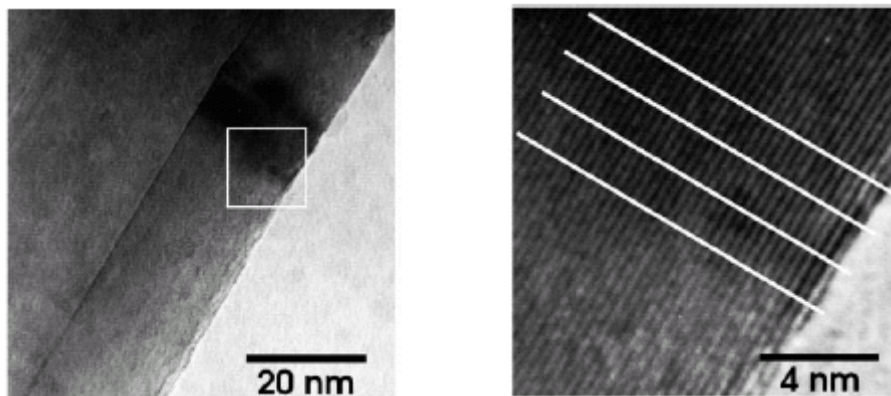


Figura 2.14: Micrografias de microscopia eletrônica de transmissão de um MWCNT com diâmetro de aproximadamente 65 nm. As linhas brancas são usadas na determinação do espaçamento interparedes (BELIN e EPRON, 2005).

A difração de raios X é um método não destrutivo e é usado para obter informações sobre o espaçamento interparedes, tensão estrutural e pureza da amostra. Entretanto, como as principais características do padrão de difração dos nanotubos de carbono são muito próximas às da grafita, o perfil de difração de raios X

não é muito útil para diferenciar detalhes microestruturais entre nanotubos de carbono e a estrutura da grafita.

No padrão de difração dos nanotubos (Figura 2.15) está presente, assim como na grafita, o pico (0 0 2 *l*) e medidas do espaçamento interparedes podem ser obtidas da sua posição usando a lei de Bragg. A intensidade e a largura desse pico (0 0 2 *l*) estão relacionadas ao número de paredes, às variações do espaçamento interparedes, às distorções da rede e à orientação dos nanotubos de carbono se comparados ao feixe de raios X incidente.

Além do pico (0 0 2 *l*), uma família de picos (*h k* 0), devido à rede do tipo colméia da folha de grafeno, também é encontrada no padrão de difração dos nanotubos. Esses picos (*h k* 0) apresentam uma forma assimétrica devido à curvatura dos nanotubos e as reflexões (*h k l*) somente aparecem nos padrões de difração com um empilhamento regular das paredes.

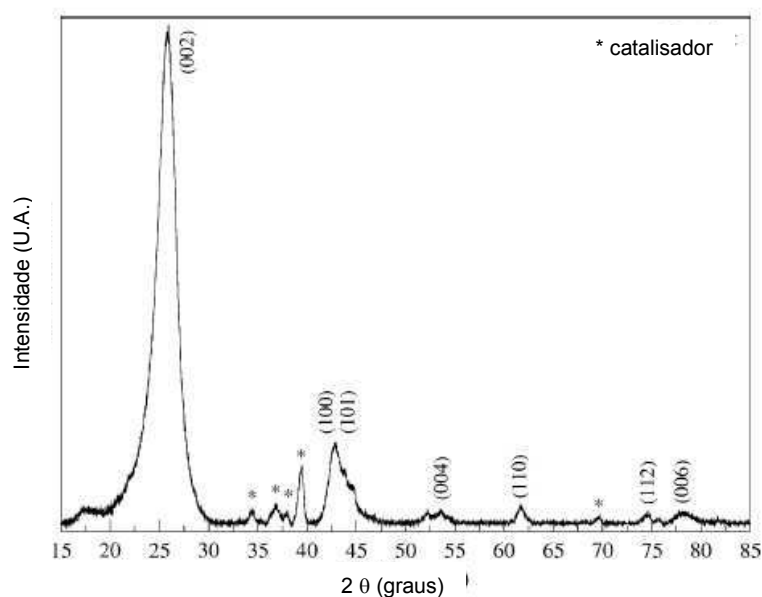


Figura 2.15: Difratograma de raios X típico de MWCNTs. Os principais picos estão marcados com seus respectivos índices de Miller. Os asteriscos mostram a presença de partículas de catalisador (Co e Mo) na amostra (adaptado de BELIN e EPRON, 2005).

A espectroscopia Raman é uma técnica importante empregada na caracterização de nanotubos de carbono, já que todas as formas alotrópicas de carbono, como fulereno, carbono amorfo, nanotubo de carbono e diamante são ativas,

sendo a posição, largura e a intensidade relativa das bandas modificadas de acordo com a forma de carbono (LOBO *et al.*, 2005).

O espectro Raman dos nanotubos de carbono (Figura 2.16) geralmente apresenta as seguintes características:

(i) um pico de baixa frequência ($< 250 \text{ cm}^{-1}$) dos modos radiais de respiração (RBM - radial breathing mode), característico de SWCNT, cuja frequência depende essencialmente do diâmetro do tubo;

(ii) um pico largo em torno de 1340 cm^{-1} , atribuído a estruturas de carbono desordenadas e com hibridização sp^3 , a chamada banda D (D – desordem);

(iii) um pico de alta frequência entre 1500 e 1600 cm^{-1} , chamado de banda G, que é associado a nanotubos perfeitos e com hibridização sp^2 ;

(iv) uma banda fraca em torno de 1620 cm^{-1} chamada de D';

(v) modos de segunda ordem entre 2450 e 2650 cm^{-1} associados ao primeiro sobretom do modo D e geralmente chamado de modo G';

(vi) um modo de combinação dos modos D e G entre 2775 e 2950 cm^{-1} .

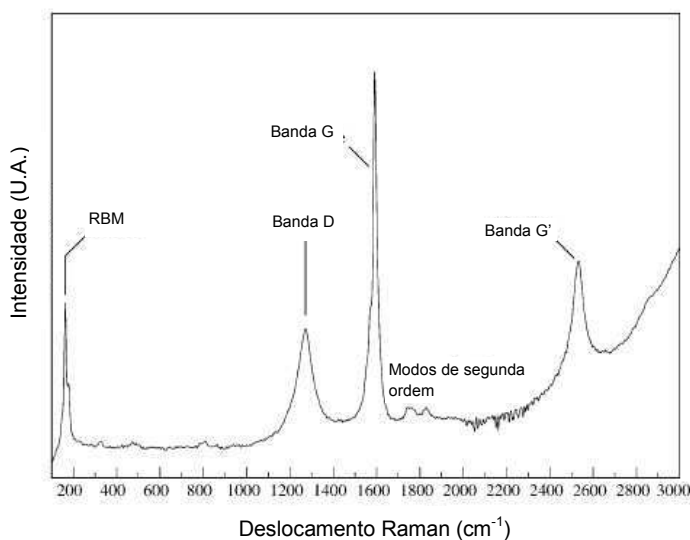


Figura 2.16: Espectro Raman típico de nanotubos de carbono de parede simples obtido utilizando um laser com energia de excitação de $1,16 \text{ eV}$ ($\lambda = 1064,5 \text{ nm}$) (adaptado de BELIN e EPRON, 2005).

Cada região do espectro Raman fornece informações sobre diferentes propriedades dos nanotubos de carbono. Por exemplo, os modos radiais de respiração são muito úteis na determinação do diâmetro de SWCNTs através da relação $\omega_{\text{RBM}} = (A / d) + B$, onde ω_{RBM} é a frequência RBM em número de onda, d é o diâmetro do nanotubo e A e B são parâmetros determinados experimentalmente (JORIO *et al.*, 2003).

A posição da banda D pode ser deslocada de acordo com a energia de excitação do laser. Segundo LOBO *et al.* (2005) quanto maior o comprimento de onda de excitação, menor o número de onda onde a banda D aparece no espectro. Entretanto, a largura da banda D no espectro Raman pode ser utilizada para distinguir as diferentes formas alotrópicas de carbono: carbono amorfo apresenta uma linha larga ($> 100 \text{ cm}^{-1}$), SWCNT apresentam a banda D com a largura da linha entre 10 e 30 cm^{-1} , formas de grafite cristalinas apresentam larguras entre 30 e 60 cm^{-1} , e MWCNTs apresentam perfil similar ao das formas de grafite cristalinas.

A forma da linha da banda G pode ser utilizada para caracterizar SWCNTs quanto à sua natureza metálica ou semicondutora. A forma da linha da banda G é composta de seis picos, mas somente os dois mais intensos são úteis para análise (JORIO *et al.*, 2003). Para nanotubos semicondutores o perfil dos dois picos é estreito. Já para nanotubos metálicos o perfil do pico de menor frequência é largo e assimétrico, como mostrado na Figura 2.17.

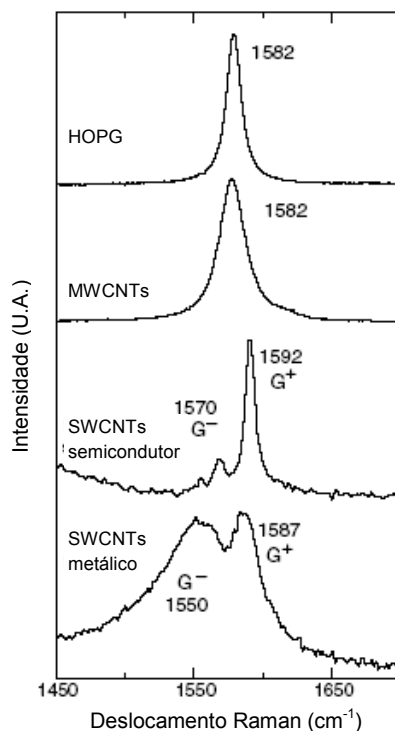


Figura 2.17: Banda G para HOPG (Grafite Pirolítico Altamente Ordenado, do inglês “Highly Ordered Pyrolytic Graphite”), MWCNTs, um SWCNT semiconductor isolado e um SWCNT metálico isolado. Para MWCNTs os múltiplos picos característicos da banda G não estão visíveis devido ao largo diâmetro do tubo (adaptado de JORIO *et al.*, 2003).

A espectroscopia Raman permite ainda obter informações sobre o grau de grafitação de um material baseando-se na razão das intensidades das bandas D e G, (I_D/I_G) utilizada para comparar diferentes amostras de nanotubos de carbono.

A análise termogravimétrica (ATG) é utilizada para caracterizar a pureza dos nanotubos de carbono. Através do termograma é possível identificar a presença de impurezas como carbono amorfo e partículas de grafite em amostras não purificadas, pois, em geral, os nanotubos de carbono são menos reativos que o carbono amorfo, porém mais reativos que as partículas de grafite sob condições oxidantes. Dados da literatura revelam que a temperatura de oxidação de carbono amorfo é em torno de 330° C (KITIYANAN *et al.*, 2000) e a de nanotubos de carbono pode variar dependendo do seu tipo (SERP *et al.*, 2003). Como mostrado na Tabela 2.3, nanotubos de carbono de múltiplas paredes sofrem oxidação em torno de 650° C, enquanto que nanotubos de parede simples são queimados em aproximadamente

800° C. Entretanto, a presença de metal residual dentro ou fora dos nanotubos que possa catalisar a sua decomposição e/ou a quantidade de defeitos na superfície dos nanotubos pode afetar a temperatura na qual ocorre a taxa máxima de decomposição. A análise termogravimétrica não pode ser utilizada para identificação da forma de carbono presente na amostra, pois, como visto na Tabela 2.3, nanotubos de carbono de múltiplas paredes, nanofibras e carbono ativado sofrem oxidação a temperaturas muito próximas. Já os nanotubos de parede simples podem sofrer oxidação na mesma temperatura que a grafita de alta superfície.

2.2.4. Nanotubos de Carbono e a Catálise

Pelo fato dos nanotubos de carbono serem materiais com elevada área específica e quimicamente inertes tanto em meio ácido quanto em meio básico, possuem um vasto campo de aplicações em catálise podendo ser empregados tanto como catalisador quanto como suporte. Como catalisador, podem ser utilizados, por exemplo, na decomposição do metano e em algumas reações de oxidação, esterificação e hidroxilação; no entanto, são mais empregados como suporte de partículas metálicas em diversas reações como hidrogenações, polimerizações, decomposição e síntese de amônia, oxidações, Fischer-Tropsch, dentre outras (SERP, 2009). Em particular, a capacidade de armazenamento de hidrogênio dos nanotubos de carbono conduz a altos níveis de atividade de catalisadores metálicos suportados em nanotubos em reações de hidrogenação, já que a migração do hidrogênio contido no suporte cria sítios ativos ricos em hidrogênio na superfície do metal, o que pode afetar significativamente a atividade e seletividade do catalisador (DENG *et al.*, 2009).

Além da capacidade de fisissorver hidrogênio molecular, nanotubos de carbono podem também armazenar hidrogênio na forma atômica por quimissorção e uma das maneiras de isto acontecer é através do mecanismo de “spillover”, no qual hidrogênio molecular se dissocia na superfície de um catalisador metálico suportado sobre os nanotubos e as espécies atômicas geradas migram para a superfície do material (NILSSON *et al.*, 2011; MAITI, 2011). Recentemente, XIANLONG *et al.* (2013) mostraram que catalisador de irídio suportado em nanotubos de carbono foi capaz de adsorver reversivelmente uma grande quantidade de H₂, estando uma boa parte deste gás adsorvido sobre o suporte. Os autores atribuíram esse fato a superior atividade desse catalisador na reação de conversão do ácido levulínico a γ -valerolactona frente

a catalisadores de Ir suportados em materiais como CeO₂, Al₂O₃, ZnO, TiO₂, SiO₂ e MgO.

Devido a sua morfologia, partículas metálicas podem também se depositar no interior dos tubos e produzir um efeito de confinamento, conduzindo a um aumento na atividade e/ou modificação na seletividade do catalisador. PAN *et al.* (2007) mostraram que nanopartículas de Rh confinadas no interior de nanotubos de carbono são muito mais ativas na conversão de gás de síntese (CO e H₂) a etanol que as partículas suportadas na sua superfície, mesmo estas últimas sendo muito mais acessíveis aos reagentes.

Como nanotubos de carbono são considerados materiais relativamente inertes, os principais sítios de ancoramento desses materiais na superfície são os defeitos estruturais onde há uma alta densidade de elétrons desemparelhados. Dessa forma, é consenso na literatura que, para se obter uma elevada concentração metálica e atingir uma alta dispersão, a superfície dos nanotubos deve ser ativada (SERP *et al.*, 2003; KANG *et al.*, 2009). Essa ativação é feita através da introdução de grupos funcionais na superfície dos nanotubos de carbono empregando, na maior parte dos casos, métodos químicos como a oxidação, que pode ser feita por ácidos, ar, CO₂ ou por outros agentes oxidantes (peróxido de hidrogênio, permanganato, ozônio).

Tratamentos ácidos com HNO₃ e HNO₃/H₂SO₄ são os mais empregados para ativação da superfície dos nanotubos de carbono, os quais incorporam normalmente grupos oxigenados à superfície do material, como mostrado na Figura 2.18. A natureza e concentração desses grupos dependem das condições do tratamento realizado (HULL *et al.*, 2006; KUNDU *et al.*, 2008) e sua identificação e quantificação podem ser feitas empregando-se técnicas como titulação ácido-base, espectroscopia no infravermelho, espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) e decomposição com programação de temperatura.

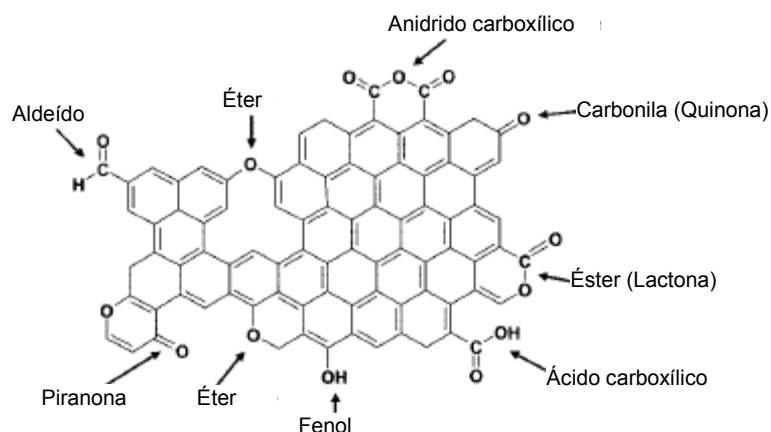


Figura 2.18: Representação esquemática dos possíveis grupos oxigenados que podem estar presentes na superfície de nanotubos de carbono (adaptado de KUNDU *et al.*, 2008).

Dentre essas técnicas, a decomposição com programação de temperatura vem sendo bastante utilizada na identificação desses grupos funcionais, os quais se decompõem liberando CO, CO₂ e H₂O. Dependendo da temperatura na qual há a liberação dessas moléculas é possível definir quais grupos estão presentes na superfície dos nanotubos, no entanto, as condições nas quais a análise é realizada (taxa de aquecimento, vazão de gás, dimensões do reator e massa de amostra), podem deslocar os picos para temperaturas diferentes. Dessa forma, costuma-se definir na literatura uma faixa de temperatura para um determinado grupo funcional, como mostrado na Figura 2.19.

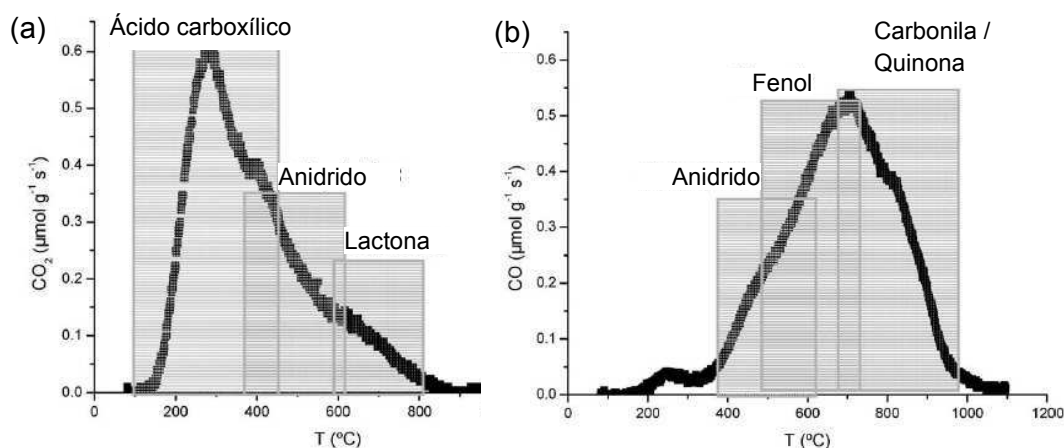


Figura 2.19: Faixas de temperatura correspondentes a liberação de CO₂ (a) e CO (b) durante a decomposição de grupos funcionais presentes na superfície de materiais com base em carbono gráfico (adaptado de FIGUEIREDO e PEREIRA, 2010).

Dependendo das condições reacionais em que os tratamentos visando a incorporação de grupamentos superficiais são realizados, danos podem ser causados às paredes dos nanotubos e suas tampas terminais podem ser abertas, o que pode ser interessante devido ao aumento da área específica do material. Dessa forma, essas condições devem ser bem controladas para que os danos não alterem de forma significativa outras propriedades dos nanotubos. Além disso, condições drásticas podem levar à destruição total da estrutura.

A incorporação de grupos funcionais pode também modificar algumas propriedades dos nanotubos, como a hidrofobicidade. Por exemplo, nanotubos de carbono tratados com HNO₃ se tornam hidrofílicos, enquanto que os não tratados são hidrofóbicos, o que é de grande importância para a utilização desses materiais em reações em fase líquida. Além disso, no caso do preparo de catalisadores pelo método da impregnação, a diminuição do caráter hidrofóbico desses materiais torna a superfície mais acessível à solução do precursor, que normalmente é aquosa, aumentando a dispersão metálica. Esses grupos podem também introduzir acidez na superfície dos nanotubos, o que os torna útil para várias aplicações, em especial como catalisador ácido.

PENG *et al.* (2005) trataram MWCNTs com H₂SO₄ concentrado a altas temperaturas (250° C) para incorporar grupos sulfônicos (-SO₃H) na superfície do

material. Os autores verificaram que uma alta densidade de grupos sulfônicos foi incorporada à superfície dos nanotubos, os quais atuaram com excelentes catalisadores na esterificação do ácido acético com metanol. Em outro trabalho desse mesmo grupo (PENG *et al.*, 2008), SWCNTs foram também sulfonados e os autores verificaram que esses nanotubos foram mais ativos na esterificação do ácido acético com etanol que outros materiais sólidos ácidos normalmente empregados na literatura, como mostra a Figura 2.20. Além disso, o alto grau de sulfonação da superfície modificou a afinidade dos nanotubos por alguns solventes, permitindo que os mesmos fossem uniformemente dispersados em água e etanol, o que minimiza os problemas relacionados à transferência de massa em sistemas heterogêneos sólido-líquido.

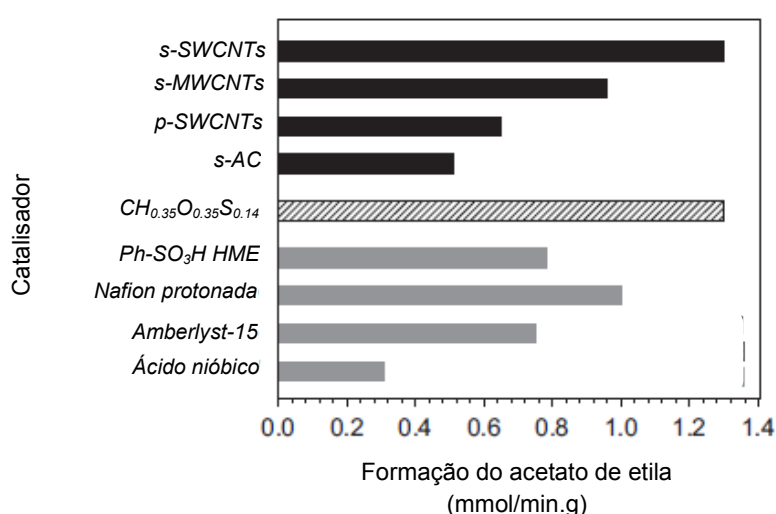


Figura 2.20: Atividade catalítica dos SWCNTs sulfonados (s-SWCNTs), MWCNTs sulfonados (s-MWCNTs), SWCNTs tratados com HNO₃ e HCl (p-SWCNTs), carbono ativado sulfonado (s-AC) e outros materiais sólidos ácidos empregados na literatura (adaptado de PENG *et al.*, 2008).

Nanotubos de carbono, além de poderem atuar como catalisadores ganharam bastante destaque na literatura como suporte de diversos materiais, como mostra a Figura 2.21. Além de partículas mono-, bi- ou trimetálicas, óxidos, semimetais, nitretos, fosfetos, sulfetos, selenetos e hidretos também têm sido depositados em nanotubos de carbono para aplicação nos mais variados tipos de reação (SERP, 2009). Outra classe de materiais que, embora em poucos trabalhos, vem sendo suportada em nanotubos são os carbetos de metais de transição (BARTHOS *et al.*, 2008).

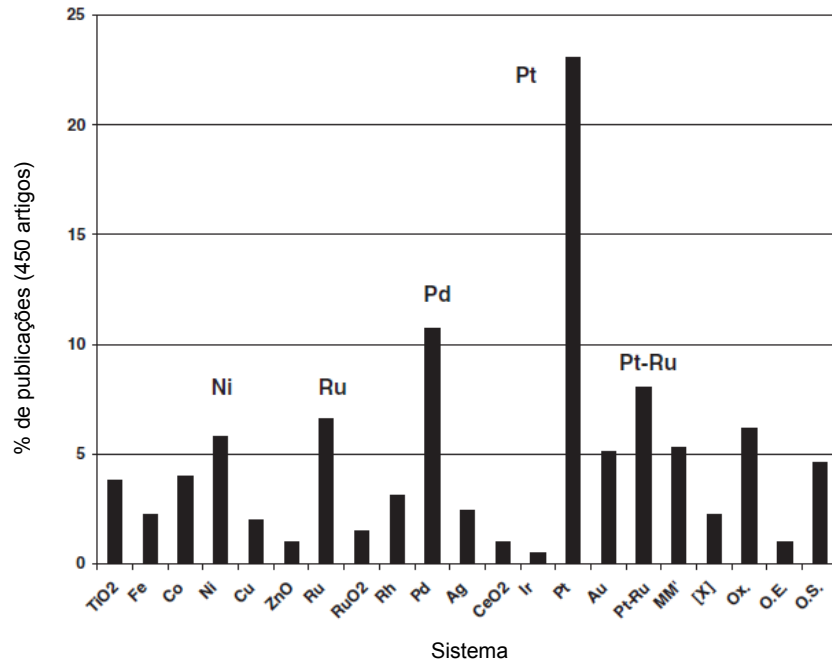


Figura 2.21: Elementos que vem sendo depositados em nanotubos de carbono. MM': sistema bimetálico; [X]: complexos moleculares; Ox.: óxidos; O.E.: outros elementos; O.S.: outros sistemas (adaptado de SERP, 2009).

Carbetos de metais de transição apresentam desempenho catalítico similar ao dos metais nobres em diversas reações, sendo uma alternativa mais barata para substituir esses catalisadores. Em particular, o carbeto de molibdênio mostra-se bastante eficiente em reações que envolvem hidrogênio, como, por exemplo, em hidrogenações e no processo de hidrotreatamento (OYAMA, 1992; CELZARD *et al.*, 2005; PANG *et al.*, 2012; SOUSA *et al.*, 2012), podendo ser empregado tanto na forma mássica quanto suportado. Diversos materiais como alumina, sílica, zeólitas e carbono ativado são normalmente empregados com suporte para Mo₂C, no entanto, a utilização de nanotubos de carbono vem atraindo bastante a atenção de pesquisadores (PANG *et al.*, 2010; GAO *et al.*, 2010; CHEN *et al.*, 2013).

O catalisador de carbeto de molibdênio suportado em nanotubos de carbono vem sendo empregado em algumas reações e apresentando bons resultados. Por exemplo, BARTHOS *et al.* (2008) verificaram que o catalisador de Mo₂C suportado em nanotubos de carbono de múltiplas paredes (MWCNTs) apresentou desempenho catalítico semelhante ao de catalisadores de Pt na reação de produção de H₂ a partir do etanol. Os autores estudaram também a influência do suporte sobre a reação,

comparando catalisadores de Mo₂C suportados em MWCNTs e SiO₂, e observaram que, além da rota de reação ter sido modificada, a produção de H₂ foi muito maior quando nanotubos de carbono foram empregados. Em trabalho anterior similar, BARTHOS e SOLYMOSI (2007) verificaram também que o catalisador Mo₂C/NTC foi ativo na produção de H₂ a partir da decomposição de metanol, tendo sido alcançando 100 % de conversão e, aproximadamente, 80 % de seletividade a H₂.

Catalisadores de carbeto de molibdênio suportados em nanotubos de carbono foram também estudados por LI *et al.* (2007) na reação de desidrogenação do metilciclohexano. Os catalisadores foram sintetizados empregando-se nanotubos de carbono tratados com HNO₃, para incorporação de grupos oxigenados a sua superfície, e nanotubos de carbono originais, ou seja, não tratados com ácido. Os resultados mostraram que o tratamento com HNO₃ foi essencial para obtenção de partículas de Mo₂C menores e mais dispersas sobre a superfície do suporte, pois, além dos grupos incorporados à superfície dos nanotubos de carbono atuarem como sítios de ancoramento das partículas do catalisador, as tampas terminais dos tubos foram removidas, aumentando a área específica do material. Por outro lado, com relação à atividade dos catalisadores, foi observado que a mesma aumentou com o aumento do tamanho da partícula de Mo₂C, sendo o catalisador suportado em nanotubos de carbono originais mais ativo que o suportado em nanotubos tratados com HNO₃.

No estudo realizado por HAN *et al.* (2011) catalisadores de Mo₂C/NTC se mostram bastante promissores para o preparo de hidrocarbonetos ramificados a partir de fontes renováveis. Esses catalisadores foram capazes de promover a hidredesoxigenação e isomerização de óleos vegetais em uma só etapa e, quando comparados a catalisadores de Pt e Pd, apresentaram uma melhor atividade catalítica e maior resistência a lixiviação.

Frente ao exposto, pode-se dizer que nanotubos de carbono apresentam um grande potencial para uso como catalisador ácido, pois uma grande quantidade de sítios ácidos pode ser incorporada à sua superfície. Em particular, a funcionalização de nanotubos com grupos sulfônicos proporciona a formação de um material menos hidrofóbico e com forte acidez na sua superfície. Nanotubos de carbono são também bastante eficientes como suporte de catalisadores, apresentando a vantagem de, frente a outros materiais como os óxidos, serem estáveis em meio líquido. Além disso, o uso de nanotubos de carbono como suporte de Mo₂C vem se mostrando bastante

promissor já que o material obtido alia as interessantes propriedades do suporte com o bom desempenho catalítico e o baixo custo do carvão.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. MATERIAIS

Os seguintes materiais foram empregados no desenvolvimento deste trabalho:

- Nanotubos de carbono (> 95 % de pureza, NANOCYL™ NC3100);
- Amberlyst-15 (Rohm e Haas);
- Ácido sulfúrico (95-99 %, Vetec);
- Ácido levulínico (98 % de pureza, Aldrich);
- Etanol (absoluto, Merck);
- Acetonitrila ($\geq 99,9$ % de pureza, Sigma-Aldrich);
- Heptamolibdato de amônio ($\geq 99,0$ % de pureza, Fluka-Analytical);
- Hélio (99,995 % de pureza, Linde Gases);
- Hidrogênio (99,995 % de pureza, Linde Gases);
- Metano (99,995 % de pureza, Linde Gases);
- Nitrogênio (99,999 % de pureza, Linde Gases);
- Monóxido de carbono (99,995 % de pureza, Linde Gases);
- Mistura 0,5 % (v/v) O₂/He (99,995 % de pureza, Linde Gases);
- Mistura 20,3 % NH₃/He (99,997 % de pureza, Linde Gases).

3.2. MÉTODOS

3.2.1. Sulfonação de Nanotubos de Carbono de Múltiplas Paredes

Nanotubos de carbono de múltiplas paredes foram sulfonados empregando diferentes temperaturas (150, 180, 210, 230, 250 e 280 °C). Para isso, 1,0 g de nanotubos de carbono e 100 mL de H₂SO₄ foram adicionados a um frasco cilíndrico de vidro, o qual foi acoplado a um condensador de refluxo resfriado a 15 °C por circulação de etileno glicol proveniente de um banho de refrigeração. Esse sistema foi deixado em agitação e sob aquecimento (na temperatura desejada), com auxílio de uma placa elétrica, durante 18 h. Ao término dessa etapa, o material foi resfriado, diluído em 4 L de água, filtrado a vácuo, lavado com H₂O até a verificação da neutralidade da água de lavagem e seco em estufa a 110 °C por 12 h. Após a secagem as amostras foram maceradas e peneiradas, utilizando-se a fração que passou através da peneira 170 Mesh Tyler.

Os materiais obtidos foram codificados como NTC-TTT, onde TTT representa a temperatura de sulfonação empregada.

3.2.2. Conversão do Ácido Levulínico a Levulinato de Etila

O sistema utilizado na reação de esterificação do ácido levulínico com etanol consistiu de um balão de vidro de três bocas acoplado a um condensador de refluxo resfriado a 5 °C por circulação de água, como esquematizado na Figura 3.1. Ao balão foram primeiramente adicionados 12,3 mL de ácido levulínico e 35 mL de etanol (razão molar ácido levulínico:etanol = 1:5) e, posteriormente, o catalisador quando então teve início a reação. A mistura reacional ficou sob agitação magnética de 650 rpm e o aquecimento do sistema foi feito por um banho de silicone. Dois teores de catalisador (0,5 e 2,5 % (m/m)) e três diferentes temperaturas (50, 60 e 70 °C) foram estudados. Os teores de catalisador e a temperaturas de reação estudadas foram baseados em estudos preliminares realizados no mesmo grupo de pesquisa. Além disso, foram também testadas as duas frações obtidas no peneiramento das amostras após o procedimento de sulfonação: a que ficou retida na peneira de 170 Mesh Tyler e a que passou pela mesma. Vale ressaltar que nenhum pré-

tratamento foi realizado com os catalisadores antes de serem adicionados ao meio reacional.

Após o início da reação, amostras (0,5 mL) foram coletadas periodicamente com uma seringa, filtradas e analisadas por HPLC usando um equipamento Shimadzu, modelo LC-20AD, equipado com um detector de índice de refração (modelo RID-10A) e uma coluna Shim-pack VP-ODS (tamanho de partícula de 4.6 μm , 150 mm de comprimento e 4.6 mm de diâmetro interno). Foi utilizada como fase móvel uma mistura 50 % (v/v) de acetonitrila em água com uma vazão de 0,4 mL min^{-1} . A coluna foi mantida a 40 $^{\circ}\text{C}$, o volume de injeção foi de 1 μL e o tempo total de análise de 10 min.

A conversão do ácido levulínico (X_{HLev}) foi calculada com base na quantidade de levulinato de etila formado, empregando-se a Equação 3.1, e isso foi feito porque nas condições de análise cromatográfica utilizadas os picos do ácido levulínico e do etanol se sobrepõem.

$$X_{\text{HLev}} (\%) = \frac{n_{\text{EtLev}}}{n^0_{\text{HLev}}} \times 100 \quad \text{Equação 3.1}$$

onde n_{EtLev} é a quantidade de levulinato de etila (mol) formado e n^0_{HLev} é a quantidade inicial do ácido levulínico (mol).

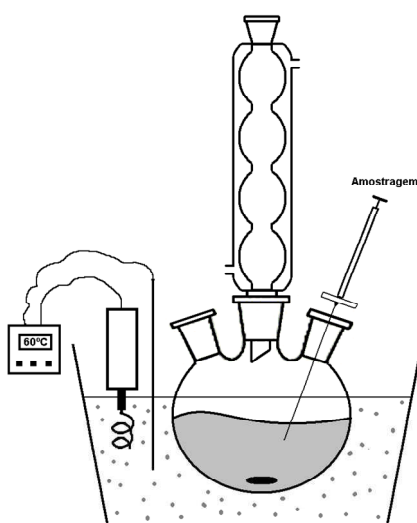


Figura 3.1: Esquema do sistema empregado na síntese do levulinato de etila.

O reuso do catalisador foi estudado por repetição do teste de avaliação. Para isso, após o término da reação e resfriamento do sistema, o catalisador foi filtrado a vácuo, lavado com etanol e secado em estufa a 110 °C.

Para efeito de comparação, a Amberlyst-15 foi também empregada como catalisador na reação de esterificação do ácido levulínico. Esse material é uma resina trocadora de íons, com base em poliestireno, funcionalizada com grupos sulfônicos, como apresentado na Figura 3.2, e foi escolhido por apresentar os mesmos grupos funcionais que os incorporados à estrutura dos nanotubos de carbono e por apresentar excelentes resultados como catalisador em reações em fase líquida (FERNANDES *et al.*, 2012; FRIJA e AFONSO, 2012, PAL *et al.*, 2012).

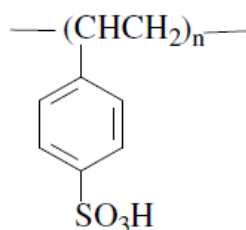


Figura 3.2: Representação da unidade de formação da resina Amberlyst-15 (PAL *et al.*, 2012).

A taxa específica de reação (r_{LevEt}) foi calculada utilizando-se a Equação 3.2:

$$r_{LevEt} = \frac{1}{S} \frac{dn_{LevEt}}{dt} \quad \text{Equação 3.2}$$

onde S é a área do catalisador empregado (m^2), n_{LevEt} é a quantidade de levulinato de etila produzida (mol) e t o tempo de reação (min). Para esse cálculo, inicialmente foram construídas as curvas n_{LevEt} versus t obtidas para cada catalisador. Essas curvas cinéticas foram ajustadas por uma exponencial do tipo $n_{LevEt}(t) = A_1 \exp(-t/x_1) + y_0$, tendo-se encontrado coeficientes de correlação (r^2) na

faixa de 0,994 a 0,999. A função obtida foi derivada em função do tempo, calculada para o tempo igual a zero e dividida pela área do catalisador (S).

Para o cálculo das frequências de rotação (TOF) foi empregado a seguinte equação:

$$\text{TOF} = \frac{\text{Taxa Específica de Reação } (mol_{LevEt} m_{cat}^{-2} min^{-1}) \times 1 (min)}{\text{Acidez Total do Catalisador } (mol_{SO_3H} m_{cat}^{-2}) \quad 60 (s)} \quad \text{Equação 3.3}$$

que implicitamente assume que todos os sítios ácidos dos grupamentos sulfônicos estão acessíveis às moléculas dos reagentes.

3.2.2.1. Determinação das Velocidades Específicas da Reação de Esterificação do Ácido Levulínico

Para determinação das velocidades específicas das reações direta e reversa foi assumido que tanto a primeira quanto a segunda são de segunda ordem e que o sistema pode ser descrito por um modelo pseudo-homogêneo (NANDIWALE *et al.*, 2013). Dessa forma, a taxa de reação é dada pela seguinte equação:

$$(-r_{HLev}) = k_1 C_{HLev} C_{EtOH} - k_{-1} C_{LevEt} C_{H_2O} \quad \text{Equação 3.4}$$

onde $-r_{HLev}$ é a taxa de reação, k_1 e k_{-1} são as velocidades específicas da reação direta e reversa e C_{HLev} , C_{EtOH} , C_{LevEt} e C_{H_2O} são as concentrações do ácido levulínico, etanol, levulinato de etila e da água, respectivamente.

Expressando as concentrações em função da concentração inicial do ácido levulínico (C_{HLev}^0) e da sua conversão (X_{HLev}), a equação 3.4 pode ser reescrita como:

$$(-r_{HLev}) = k_1 (C_{HLev}^0)^2 (1 - X_{HLev}) (M - X_{HLev}) - k_{-1} (C_{HLev}^0)^2 (X_{HLev})^2 \quad \text{Equação 3.5}$$

onde M é a razão molar entre o etanol e o ácido levulínico (C_{EtOH}^0 / C_{HLev}^0).

Colocando o termo $k_1 (C_{HLev}^0)^2$ em evidência, a Equação 3.5 converte-se em:

$$(-r_{HLev}) = k_1 (C_{HLev}^0)^2 [(1 - X_{HLev}) (M - X_{HLev}) - (1/K) (X_{HLev})^2] \quad \text{Equação 3.6}$$

onde $K = k_1/k_{-1}$ é a constante de equilíbrio termodinâmico. Mas, K é dado por:

$$K = \frac{C_{LevEt_{eq}} C_{H_2O_{eq}}}{C_{HLev_{eq}} C_{EtOH_{eq}}} \quad \text{Equação 3.7}$$

onde $C_{LevEt_{eq}}$, $C_{H_2O_{eq}}$, $C_{HLev_{eq}}$ e $C_{EtOH_{eq}}$ são as concentrações no equilíbrio.

Expressando as concentrações em função da concentração de equilíbrio do ácido levulínico e da sua conversão de equilíbrio ($X_{HLev_{eq}}$), a equação 3.7 pode ser reescrita

como:

$$K = \frac{(X_{HLev_{eq}})^2}{(1 - X_{HLev_{eq}})(M - X_{HLev_{eq}})} \quad \text{Equação 3.8}$$

Substituindo a Equação 3.8 em 3.6:

$$(-r_{HLev}) = k_1 (C_{HLev}^0)^2 \left[(1 - X_{HLev}) (M - X_{HLev}) - \frac{(1 - X_{HLev_{eq}})(M - X_{HLev_{eq}})}{(X_{HLev_{eq}})^2} (X_{HLev})^2 \right]$$

Equação 3.9

Por outro lado, a taxa de reação ($-r_{HLev}$) é também descrita como:

$$(-r_{HLev}) = C_{HLev}^0 \frac{dX_{HLev}}{dt} \quad \text{Equação 3.10}$$

Igualando as Equações 3.9 e 3.10, obtêm-se:

$$\frac{dX_{HLev}}{dt} = k_1 C_{HLev}^0 \left[(1 - X_{HLev})(M - X_{HLev}) - \frac{(1 - X_{HLev_{eq}})(M - X_{HLev_{eq}})}{(X_{HLev_{eq}})^2} (X_{HLev})^2 \right]$$

Equação 3.11

Integrando a Equação 3.11 em função de X_{HLev} e t :

$$\int_0^{X_{HLev}} \left[(1 - X_{HLev})(M - X_{HLev}) - \frac{(1 - X_{HLev_{eq}})(M - X_{HLev_{eq}})}{(X_{HLev_{eq}})^2} (X_{HLev})^2 \right] dX_{HLev} = k_1 C_{HLev}^0 \int_0^t dt$$

Resolvendo essa integral, obtêm-se:

$$\ln \left(\frac{1 - \frac{X_{HLev}}{P}}{1 - \frac{X_{HLev_{eq}}}{P}} \right) = k_1 C_{HLev}^0 (P - 1) \frac{(K - 1)}{K} t \quad \text{Equação 3.12}$$

$$\text{onde } P = \frac{K(1+M)}{(K-1)X_{HLev_{eq}}}.$$

Sabendo-se que M é igual a 5 e $X_{HLev_{eq}}$ é igual a 0,88, da Equação 3.8 é possível obter o valor da constante de equilíbrio K , a qual é igual a 1,50. Conhecendo-se K obtém-se P , o qual vale 20,46. Vale ressaltar que, como o tempo de reação adotado nesta tese não foi suficiente para a mesma alcançar o equilíbrio, $X_{HLev_{eq}}$ foi obtido por cálculos termodinâmicos (CARDOZO FILHO, L., comunicação pessoal).

3.2.2.2. Determinação da Energia de Ativação Aparente da Reação de Esterificação do Ácido Levulínico

A determinação da energia de ativação aparente (E_A) da reação de esterificação do ácido levulínico com etanol foi feita utilizando-se a equação de Arrhenius:

$$k = Ae^{\left(\frac{-E_A}{RT}\right)} \quad \text{Equação 3.13}$$

Essa equação pode ser reescrita como:

$$\ln k = \left(\frac{-E_A}{RT}\right) + \ln A \quad \text{Equação 3.14}$$

onde k é a velocidade específica, A é o fator de frequência, R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) e T é a temperatura (K).

Para o cálculo foram utilizados os resultados dos testes catalíticos realizados a diferentes temperaturas (50, 60 e 70 °C). As velocidades específicas foram determinadas como descrito no item anterior e a obtenção do valor da E_A foi feita construindo-se o gráfico de $\ln k$ versus $1/T$, cujo coeficiente angular é igual a $-E_A/R$.

3.2.3. Síntese dos Catalisadores 20 % Mo₂C/NTC-150 e 20 % Mo₂C/NTC

Para sínteses do catalisador 20 % (m/m) de carbeto de molibdênio suportado em nanotubos de carbono sulfonados foi utilizada a amostra NTC-150 e este catalisador foi codificado como 20 % Mo₂C/NTC-150. Para estudar a influência dos grupos sulfônicos sobre a atividade e seletividade na reação de hidrogenação do ácido levulínico, foi também sintetizada uma amostra de carbeto de molibdênio suportado em nanotubos de carbono não sulfonados, sendo esta codificada como 20 % Mo₂C/NTC.

A incorporação de molibdênio aos nanotubos de carbono foi feita pelo método da impregnação ao ponto úmido. Inicialmente foi preparada 3 mL de uma solução aquosa contendo 0,4330 g de heptamolibdato de amônio ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O). Esta solução foi gotejada aos poucos a 1 g do suporte. Para evitar a formação de lama, aquecimentos intermediários foram realizados por 1 h a 110 °C em mufla, sendo este procedimento repetido até o término da solução. Ao final do preparo o material foi seco a 110 °C por 12 h. A amostra obtida será daqui por diante chamada de precursor do catalisador.

A síntese dos catalisadores foi feita pelo método da carburação com programação de temperatura (TPC) baseando-se no procedimento descrito por VOLPE e BOUDART (1985). Inicialmente 100 mg do precursor do catalisador foi colocado em um reator de quartzo em U que foi aquecido a uma taxa de 2,5 °C min⁻¹ desde a temperatura ambiente até 650 °C sob corrente de 100 mL min⁻¹ de uma mistura 20 % (v/v) CH₄/H₂. O sistema permaneceu nesta temperatura por 2 h e ao término foi resfriado sob corrente de He com uma vazão de 100 mL min⁻¹. Como o Mo₂C é pirofórico, as amostras destinadas a caracterizações posteriores foram passivadas logo após a sua síntese. Assim, após o resfriamento do sistema, uma corrente de 0,5 % (v/v) O₂/He com vazão de 50 mL min⁻¹ foi introduzida no sistema, mantendo-se esta condição por um período de 12 h.

A carburação foi feita utilizando-se uma unidade de bancada dotada de um controlador de vazão (MKS, modelo 1179A12CS1AV) ligado a um painel de controle (MKS, modelo Type 247). O aquecimento do reator foi feito por um forno, sendo o programa de temperatura realizado através de um controlador/programador (Therma, modelo TH 2031P). Os gases efluentes do reator foram analisados continuamente por

um espectrômetro de massas (Pfeiffer Vacuum, modelo QME 200) em linha, com aquisição de dados computadorizada.

3.2.4. Avaliação Catalítica das Amostras 20 % Mo₂C/NTC-150 e 20 % Mo₂C/NTC

A reação de conversão do ácido levulínico a γ -valerolactona empregando os catalisadores 20 % Mo₂C/NTC-150 e 20 % Mo₂C/NTC foi realizada em uma unidade completamente automatizada (PID Eng&Tech, modelo MAPGLM3), representada na Figura 3.3.

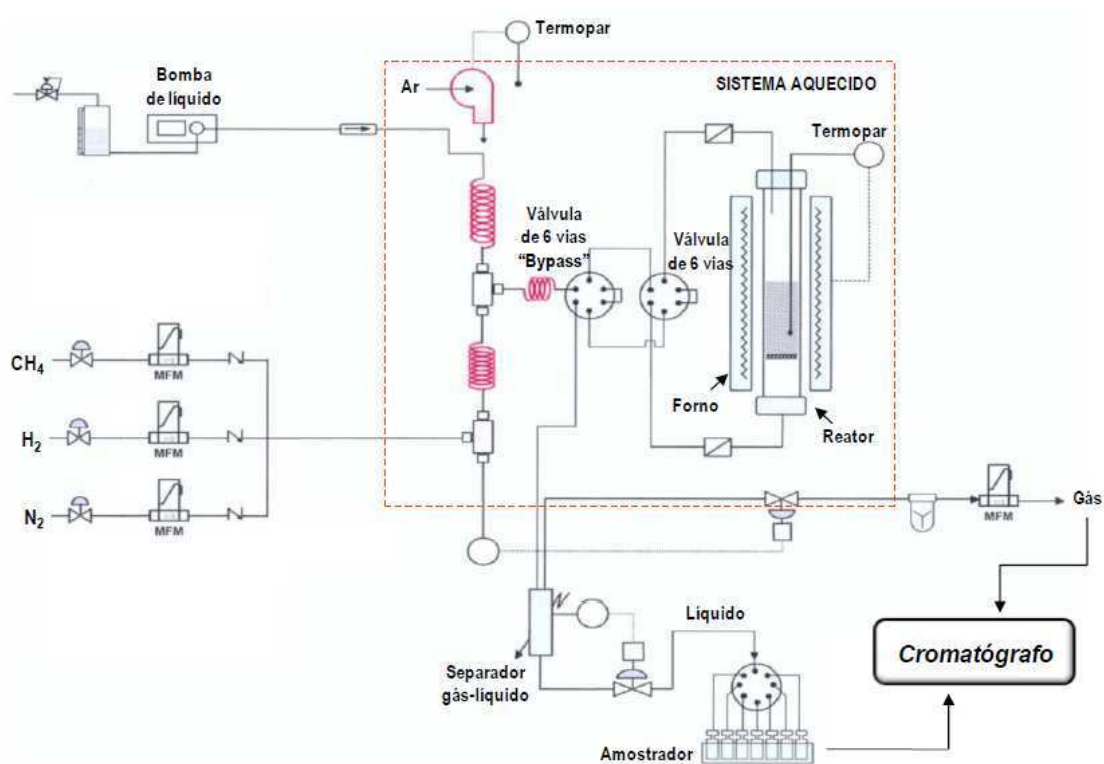


Figura 3.3: Representação esquemática da unidade utilizada na reação de conversão do ácido levulínico a γ -valerolactona.

O sistema consiste de um reator tubular de aço inoxidável com diâmetro interno de 9 mm e 195 mm de comprimento. O catalisador, misturado a SiC numa razão de 1:5 (m/m), foi colocado sobre uma placa porosa de aço inoxidável que fica no interior

do reator. Sobre o leito catalítico foi adicionado SiC puro de modo a preencher o reator e manter a temperatura uniforme ao longo de todo o seu comprimento.

A carga de ácido levulínico (solução aquosa 5 % (m/m)) foi dosada por meio de uma bomba (Gilson, modelo 307 5SC) e introduzida no reator, de forma descendente, através de uma válvula anti-retorno (“check-valve”). Os gases foram alimentados ao reator por meio de um controlador de vazão (Bronkhorst, modelo F-211-FAC-11-V).

Para realização dos testes catalíticos, o precursor do catalisador (0,3 g) foi carburado *in situ* empregando o mesmo procedimento descrito no item 3.2.3. Vale ressaltar que a vazão da mistura 20 % (v/v) CH₄/H₂ foi ajustada para 300 mL min⁻¹ de modo a manter-se a mesma velocidade espacial. Posteriormente o reator foi resfriado até temperatura de reação e alimentado com a carga líquida, numa vazão de 0,057 mL min⁻¹, e com H₂, numa vazão de 57 mL min⁻¹. O sistema foi então pressurizado e assim foi dado início ao teste catalítico. Cada teste teve a duração de 9 h sendo a primeira amostra coletada após 1,5 h de reação e, as seguintes, utilizando este mesmo intervalo de tempo.

De forma a determinar as condições adequadas de síntese, foram utilizadas diferentes pressões (10, 30 e 50 bar) e, para cada pressão, a temperatura foi variada de 50 a 200 °C, com exceção da pressão de 10 bar já que, de acordo com o diagrama de fases da água, na pressão de 10 bar e temperaturas superiores a 170 °C, a água deixa de ser líquida e passa a ser vapor. Assim, de forma a garantir que todos os testes catalíticos fossem realizados no regime trifásico, na pressão de 10 bar a temperatura foi variada somente de 50 a 150 °C. Esses testes foram realizados empregando o catalisador 20% Mo₂C/NTC-150.

O teste empregando o catalisador 20% Mo₂C/NTC foi realizado somente na pressão de 30 bar e a 150 °C. Essa mesma condição foi utilizada para realização do teste em branco (o reator foi carregado somente com SiC) e dos testes com os suportes NTC-150 e NTC.

3.2.4.1. Identificação e Quantificação dos Produtos de Reação

As análises dos produtos da reação de hidrogenação do ácido levulínico foram realizadas por cromatografia gasosa. Os gases efluentes do reator foram analisados em linha por um CG-MS (Shimadzu, modelo QP2010) equipado com uma coluna capilar CPSill 5 CB, com fase estacionária 100 % dimetilpolisiloxano, de 60 m de

comprimento e 250 μm de diâmetro. Como gás de arraste foi utilizado o He com uma vazão de 1,5 mL min^{-1} . Para identificação dos produtos foi empregado um detector seletivo de massas. Durante as análises a temperatura do injetor permaneceu a 250 $^{\circ}\text{C}$ e a coluna inicialmente a 35 $^{\circ}\text{C}$ por 35 min, sendo posteriormente aquecida até 200 $^{\circ}\text{C}$ a uma taxa 20 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

As frações líquidas coletadas durante a reação foram analisadas em outro CG-MS (Agilent, modelo 7890 – 5975C) equipado com uma coluna capilar HP – 5, com fase estacionária 5 % fenil e 95 % dimetilpolisiloxano, de 30 m de comprimento e 250 μm de diâmetro. Como gás de arraste foi utilizado He (1,5 mL min^{-1}). Alíquotas de 0,3 μL foram inseridas no sistema por um injetor automático. Um detector seletivo de massas e um detector de ionização de chama (FID) foram utilizados na identificação dos compostos presentes nas amostras. Durante as análises o FID permaneceu a 300 $^{\circ}\text{C}$ e o injetor a 270 $^{\circ}\text{C}$. A coluna permaneceu inicialmente a 80 $^{\circ}\text{C}$ por 3 min, sendo posteriormente aquecida até 230 $^{\circ}\text{C}$ a uma taxa de 8 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e, após 1 min nesta temperatura, foi aquecida até 280 $^{\circ}\text{C}$ a 40 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, permanecendo assim até o término da análise.

A conversão do ácido levulínico (X_{HLev}) foi calculada da seguinte forma:

$$X_{\text{HLev}} (\%) = \frac{C_{\text{HLev}}^0 - C_{\text{HLev}}}{C_{\text{HLev}}^0} \times 100 \quad \text{Equação 3.15}$$

onde C_{HLev}^0 é a concentração do ácido levulínico na carga e C_{HLev} é a concentração do ácido levulínico na fração líquida coletada durante a reação.

A distribuição de produtos (S_i) foi calculada utilizando-se a Equação 3.16:

$$S_i (\%) = \frac{A_i}{\sum A_j} \times 100 \quad \text{Equação 3.16}$$

onde A_i é a área do produto de interesse e $\sum A_j$ é o somatório das áreas de todos os produtos.

As taxas específicas de reação ($-r_{HLev}$) foram calculadas utilizando-se a Equação 3.17 que assume que a reação é de primeira ordem em relação ao ácido levulínico:

$$(-r_{HLev}) = \frac{F_{HLev_0} (1 - X_{HLev})}{W} [-\ln(1 - X_{HLev})] \quad \text{Equação 3.17}$$

onde F_{HLev_0} é a vazão molar ($2,45 \cdot 10^{-5} \text{ mol min}^{-1}$), X_{HLev} é a conversão do ácido levulínico e W a massa de catalisador (g). A massa de catalisador foi calculada levando-se em consideração que durante a carburação há uma perda de massa de aproximadamente 42 % na transformação do heptamolibdato de amônio em carbeto de molibdênio. Com relação ao suporte, foi considerado que o mesmo não sofre perda de massa. Assim, para o cálculo da taxa de reação, a massa de catalisador (W) utilizada foi de 0,262 g.

Para o cálculo da frequência de rotação (TOF) foi empregado a Equação 3.18:

$$\text{TOF} = \frac{\text{Taxa de Reação } (mol_{HLev} g_{cat}^{-1} min^{-1}) \times 1 (min)}{\text{Quimissorção de CO } (mol g_{cat}^{-1}) \quad 60 (s)} \quad \text{Equação 3.18}$$

que implicitamente assume que todos os sítios metálicos titulados pelo CO estão acessíveis às moléculas dos reagentes.

3.2.5. Caracterizações

3.2.5.1. Difractometria de Raios X (DRX)

A identificação das fases cristalinas presentes nas amostras foi feita por difração de raios X utilizando um difratômetro modelo Miniflex (Rigaku) com radiação $CuK\alpha$ ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$), sendo os dados coletados no intervalo de $5^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$, no modo

contínuo, com passos de $0,05^\circ$ e tempo de contagem de 1 segundo por passo. As fases foram identificadas utilizando-se o *software* JADE e através da comparação dos difratogramas obtidos com as fichas do banco de dados ICDD (Internacional Center for Diffraction Data).

3.2.5.2. Espectroscopia Raman

A técnica de espectroscopia Raman foi utilizada para determinar o grau de grafitação dos nanotubos de carbono empregados neste trabalho. Os espectros Raman foram obtidos à temperatura ambiente utilizando um espectrômetro LabRam HR-UV800 / Jobin-Yvon, com resolução de $1 \mu\text{m}^3$, equipado com laser de He-Ne ($\lambda=632 \text{ nm}$), detector de condutividade térmica ($T = -70 \text{ }^\circ\text{C}$) e microscópio Olympus BX41. Foi utilizado a objetiva de 100x e tamanho de “spot” de $200 \mu\text{m}$. O grau de grafitação calculado pela média das razões das intensidades das bandas D e G obtidas em cada espectro.

3.2.5.3. Decomposição com Programação de Temperatura (TPDe)

A determinação da estabilidade térmica dos nanotubos de carbono sulfonados foi feita utilizando-se a técnica de decomposição com programação de temperatura. Essa técnica foi também empregada para identificar se outros grupos funcionais além dos grupos sulfônicos foram incorporados à superfície dos nanotubos de carbono. Estes experimentos foram realizados em uma unidade de bancada dotada de um controlador de vazão (MKS, modelo 1179A12CS1AV) ligado a um painel de controle (MKS, modelo Type 247). O aquecimento do reator foi feito por um forno, sendo o programa de temperatura realizado através de um controlador/programador (Therma, modelo TH 2031P). Os gases efluentes do reator foram analisados por um espectrômetro de massas (Pfeiffer Vacuum, modelo QME 200) em linha, com aquisição de dados computadorizada.

Para a obtenção dos perfis de decomposição a amostra foi aquecida sob corrente de He a uma vazão de 60 mL min^{-1} , desde a temperatura ambiente até $600 \text{ }^\circ\text{C}$ com uma taxa de aquecimento de $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Ao atingir $600 \text{ }^\circ\text{C}$ a amostra permaneceu nesta temperatura até que os sinais monitorados pelo espectrômetro de massas ($m/z = 18$, $m/z = 28$, $m/z = 44$ e $m/z = 64$) retornassem a linha base.

3.2.5.4. Fisissorção de N₂

A determinação dos valores de área específica dos nanotubos de carbono sulfonados, da Amberlyst-15 e dos precursores dos catalisadores 20 % Mo₂C/NTC-150 e 20 % Mo₂C/NTC foi realizada através da técnica de adsorção de N₂, utilizando um equipamento ASAP (do inglês Accelerated Surface Area and Porosity) modelo 2010 da Micromeritics. As amostras, com exceção da Amberlyst-15, passaram por tratamento prévio sob vácuo a 150 °C por 12 h para eliminação de água e gases fisissorvidos. No caso da Amberlyst-15, como a mesma se decompõe em temperaturas superiores a 120 °C, o pré-tratamento foi realizado a 100 °C. Após o término desse tratamento, as amostras foram resfriadas a -196 °C, sendo então realizada a adsorção de N₂. A área específica foi calculada empregando-se o método B.E.T..

Para os catalisadores 20 % Mo₂C/NTC-150 e 20 % Mo₂C/NTC a determinação da área específica foi feita empregando-se a metodologia similar à descrita por TEIXEIRA DA SILVA (2009) na qual a análise é realizada *in situ*, já que a etapa de passivação conduz a um decréscimo do valor de área específica dos carbetos de metal de transição. Dessa forma, as medidas foram realizadas utilizando-se a mesma unidade descrita no item 3.2.3 e empregando-se o método de B.E.T. de um ponto por adsorção de N₂ a -196 °C, em regime dinâmico, através do monitoramento do íon m/z = 28, característico do N₂.

Inicialmente, uma mistura 30 % (v/v) N₂/He com vazão de 50 mL min⁻¹ foi passada pelo reator. Após a estabilização do sinal correspondente ao íon m/z = 28 a análise foi iniciada promovendo-se a injeção de 3 pulsos de N₂ puro de volume igual a 2,4 mL. Em seguida, para promover a adsorção de N₂ na amostra, a temperatura foi baixada para -196 °C por submersão do reator em um frasco de Dewar contendo N₂ líquido. Um pico negativo referente ao sinal do íon m/z = 28 foi observado. Após o sinal retornar à linha base o frasco de Dewar foi retirado, sendo observado um pico positivo referente a dessorção do N₂ fisissorvido na amostra. Esse procedimento foi realizado em triplicata e ao término outros três pulsos de N₂ puro foram injetados no reator.

Para o cálculo da área específica, a área média dos pulsos de dessorção, que é proporcional à quantidade de N₂ (mol) fisissorvidos, foi relacionada com a área média dos pulsos de calibração de volume conhecido. Sabendo-se então a quantidade de N₂ dessorvido, o valor de área foi obtido pela equação:

$$S_g (m^2 g^{-1}) = \frac{V_{des} N_A A_{N_2}}{m_{cat}} \times \left(1 - \frac{p}{p_o} \right) \quad \text{Equação 3.19}$$

onde V_{des} é a quantidade de N_2 desorvido, N_A é o número de Avogadro, A_{N_2} é a área de cobertura de uma molécula de N_2 ($16 \times 10^{-20} \text{ m}^2$), m_{cat} é a massa de catalisador e p/p_o é a pressão parcial de N_2 na mistura 30 % (v/v) N_2/He .

Para verificar a eficácia do método a área específica do suporte não sulfonado (NTC) foi determinada empregando-se o equipamento ASAP e a Equação 3.19, sendo os valores encontrados iguais a 270 e 280 $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$, respectivamente.

3.2.5.5. Quimissorção de CO

A determinação dos valores de quimissorção de CO dos catalisadores 20 % Mo_2C/NTC e 20 % $Mo_2C/NTC-150$ também foi efetuada *in situ* e imediatamente após realização da medida de área específica citada no item anterior. Para isso, ao término da fisissorção de N_2 , a corrente da mistura 30 % (v/v) N_2/He que passava pelo reator foi substituída por uma corrente He puro, mantendo-se a vazão de 50 mL min^{-1} . Após a estabilização do sinal do íon $m/z=28$, característico de CO e monitorado continuamente no espectrômetro de massas, pulsos de uma mistura 20 % (v/v) CO/He foram dados na corrente de He que passava pelo reator. Após cada pulso, o seguinte só era iniciado após o sinal do íon $m/z=28$ retornasse a linha base. Foram dados tantos pulsos quantos os necessários até que os três últimos tivessem a mesma intensidade.

A quantidade de CO quimissorvida foi calculada através da seguinte equação:

$$CO_{Total} (\mu mol) = 21,4 \sum_{i=1}^{N_{inj}} \left(1 - \frac{A_i}{A_{cte}} \right) \quad \text{Equação 3.20}$$

onde 21,4 é a quantidade de CO em cada pulso (μmol), A_i é a área de cada um dos pulsos injetados, A_{cte} é a área dos pulsos onde não ocorreu consumo de CO e N_{inj} é o número total de injeções.

3.2.5.6. Dessorção de NH₃ com Programação de Temperatura (TPD de NH₃)

A obtenção dos valores de acidez dos nanotubos de carbono sulfonados foi feita empregando-se a técnica de dessorção de NH₃ com programação de temperatura. Eesses experimentos foram realizados em uma unidade de bancada munida de um controlador de vazão (MKS, modelo 1179A12CS1AV) ligado a um painel de controle (MKS, modelo Type 247). O aquecimento do reator foi feito por um forno, sendo o programa de temperatura realizado através de um controlador/programador (Therma, modelo TH 2031P). Os gases efluentes foram analisados por um espectrômetro de massas (Pfeiffer Vacuum, modelo QME 200) em linha, com aquisição de dados computadorizada.

Inicialmente, foi realizada a secagem da amostra sob corrente de He por 1 h a 180 °C, utilizando uma vazão de 60 mL min⁻¹ e uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Ao término desse tratamento, a amostra foi resfriada e realizou-se então a adsorção de NH₃ por 30 min empregando-se uma mistura 20,3 % (v/v) NH₃/He com vazão de 60 mL min⁻¹. Posteriormente essa mistura foi substituída por He, com vazão de 60 mL min⁻¹, permanecendo assim por 1,5 h. Para obtenção do perfil de dessorção a amostra foi então aquecida sob corrente de He a uma taxa de 20 °C min⁻¹ até 600 °C.

A quantidade de NH₃ adsorvida nas amostras foi calculada utilizando-se um fator de calibração obtido dividindo-se a área de um pulso de N₂ pela área de um pulso da mistura 20,3 % (v/v) NH₃/He, sabendo-se que cada pulso contém 22,32 μmol de gás. Essa calibração foi feita antes do início de cada análise. Assim, ao final de cada análise, era dado um pulso de N₂ e, dessa forma, a acidez foi obtida pela seguinte equação:

$$\text{Acidez } (\mu\text{mol}) = \frac{A_{des} \times 22,32 \times 0,203}{A_{N_2} / f_{cal}} \quad \text{Equação 3.21}$$

onde A_{des} é a área do pico onde ocorreu a dessorção de NH₃, 22,32 é a quantidade de gás em cada pulso, 0,203 é o teor de NH₃ na mistura NH₃/He, A_{N_2} é a área do pulso de N₂ dado após a análise e f_{cal} é o fator de calibração.

Para obtenção do valor de acidez da Amberlyst-15 foi utilizado o método de pulsos, já que temperaturas superiores a 150 °C causam a destruição da resina. Para isso foi utilizada a mesma unidade e o mesmo procedimento empregado na análise de quimissorção de CO (item 3.2.5.5). Uma mistura 20 % (v/v) NH₃/He foi utilizada nesta análise a quantificação dos sítios ácidos foi feita pelo sinal do íon m/z=17. Anteriormente à análise, a amostra foi tratada sob corrente de 100 mL min⁻¹ de He a 120 °C.

3.2.5.7. Microscopia Eletrônica de Varredura

O estudo da morfologia das amostras foi feito empregando-se microscopia eletrônica de varredura utilizando um microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (FEG-SEM) da FEI Company, modelo Quanta 400, com tensão máxima de operação de 30 kV e resolução nominal de 1,2 nm em alto vácuo. As amostras foram depositadas na forma de pó sobre uma fita adesiva dupla face de carbono afixada em um porta amostra de alumínio e foram analisadas sem recobrimento. A tensão utilizada para a maior parte das análises dos materiais estudados foi de 20 kV e as imagens foram adquiridas utilizando o detector de SE (elétrons secundários). Detalhes sobre as condições de operação para a aquisição das imagens, tais como tamanho de "spot" e distância de trabalho (WD), bem como sobre as ampliações das regiões observadas estão disponíveis na barra de escala das micrografias.

3.2.5.8. Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM)

A análise de HRTEM foi realizada no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) pertencente ao Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM). As micrografias foram obtidas em equipamento JEOL 3010 operando a 300 kV. A preparação da amostra consistiu, numa primeira etapa, em suspendê-la em álcool isopropílico e dispersá-la em ultrassom. Em seguida, a suspensão obtida foi depositada em um porta amostra de cobre coberto com filme de carbono.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS NANOTUBOS DE CARBONO SULFONADOS A DIFERENTES TEMPERATURAS

4.1.1. Fisissorção de N₂ e TPD de NH₃

Os valores de área específica e da acidez dos nanotubos de carbono sulfonados a diferentes temperaturas são apresentados na Tabela 4.1. Observa-se que valores de área específica similares foram obtidos para os nanotubos sulfonados a 150, 180, 210 e 230 °C, sendo esses valores próximos ao do material não sulfonado. A pequena diminuição observada pode ser devido ao aumento da interação entre os tubos ocasionada pela introdução dos grupos sulfônicos, os quais podem formar ligações hidrogênio e, desta forma, conduzir a uma diminuição dos poros gerados pelo emaranhado de nanotubos. De fato, o material original que era um pó pouco denso transformou-se num sólido duro e mais denso após a etapa de sulfonação. Vale ressaltar que não foram encontrados estudos na literatura que relatassem esse fato, no entanto, no trabalho realizado por KUKOVECZ *et al.* (2002), foi observado por microscopia eletrônica de varredura que nanotubos de carbono de parede simples após passarem por um tratamento com ácido nítrico (HNO₃) tornaram-se mais densos, o que foi atribuído à formação de ligações hidrogênio entre os grupos –COOH.

Para os nanotubos sulfonados a 250 e 280 °C foi verificado um aumento no valor de área específica que pode estar associado à abertura das tampas terminais dos tubos em função do tratamento mais severo. As tampas terminais de nanotubos de carbono, devido à presença dos anéis pentagonais, são normalmente mais reativas que o cilindro formado por anéis hexagonais e, portanto, podem ser removidas durante o tratamento do material em condições mais drásticas (HERNADI *et al.*, 2001).

A análise da Tabela 4.1 mostra ainda que as amostras NTC-150, NTC-180, NTC-210 e NTC-230 apresentam valores de acidez semelhantes, enquanto que os nanotubos sulfonados a 250 e 280 °C possuem acidez menor. Verifica-se também que o material Amberlyst-15, escolhido como referência para reação de esterificação do ácido levulínico, apresenta uma acidez muito superior à dos nanotubos de carbono sulfonados.

Observa-se, na Tabela 4.1, que o material comercial original apresenta um baixo valor de acidez. Esse fato pode estar associado a grupos funcionais presentes na sua superfície como, por exemplo, carboxilas. Esses grupos funcionais são normalmente incorporados à superfície dos nanotubos de carbono após a sua síntese, durante a etapa de purificação. A purificação desses materiais é normalmente realizada com ácidos (por exemplo, HNO₃) para remoção de partículas do catalisador empregado na sua síntese.

Tabela 4.1: Valores de área específica, acidez e densidade de sítios ácidos dos nanotubos de carbono sulfonados a diferentes temperaturas e da Amberlyst-15.

Amostra	Área Específica (m² g⁻¹)	Acidez (μmol g⁻¹)	Densidade de Sítios (μmol m⁻²)
NTC	270	91	0,3
NTC-150	255	504	2,0
NTC-180	252	458	1,8
NTC-210	256	491	1,9
NTC-230	267	459	1,7
NTC-250	305	320	1,1
NTC-280	378	236	0,3
Amberlyst-15	35	2360	64,4

Dividindo-se o valor de acidez pelo da área específica foi possível determinar a densidade de sítios ácidos na superfície das amostras. Os valores apresentados na Tabela 4.1 mostram as amostras NTC-150, NTC-180, NTC-210 e NTC-230, por apresentarem valores de área específica e acidez similares, possuem a mesma

densidade de sítios. Já as amostras NTC-250 e NTC-280, pelo fato de possuírem uma maior área específica e um menor valor de acidez, apresentaram uma menor densidade de sítios ácidos nas suas superfícies. Além disso, foi observado que a Amberlyst-15 apresenta uma densidade de sítios pelo menos uma ordem de grandeza superior à dos nanotubos sulfonados e isto ocorreu porque embora possua uma grande quantidade de sítios ácidos incorporados à sua superfície possui uma baixa área específica.

Os perfis de dessorção de NH_3 da amostra NTC e dos nanotubos de carbono sulfonados são apresentados na Figura 4.1 (a-g). Observa-se no perfil das amostras NTC-TTT que cada um apresenta diversos máximos de temperatura, indicando que sítios de diferentes forças estão presentes nos materiais. Além disso, é possível observar que o pico com máximo em torno de $220\text{ }^\circ\text{C}$ tem uma maior intensidade nas amostras NTC-150, NTC-180 e NTC-210, enquanto que o pico em aproximadamente $150\text{ }^\circ\text{C}$ se torna mais intenso para as amostras NTC-230, NTC-250 e NTC-280.

Os sítios ácidos, com relação à sua força, são normalmente classificados como fracos, intermediários e fortes em função de faixas de temperaturas pré-estabelecidas, que são: (i) $< 200\text{ }^\circ\text{C}$, (ii) $200\text{-}400\text{ }^\circ\text{C}$ e (iii) $> 400\text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente (BERTEAU e DELMON, 1989). No entanto, como se pode observar na Figura 4.1, devido ao formato dos perfis de TPD de NH_3 das amostras NTC-TTT, essa classificação não se aplica a esses materiais e isso será discutido mais adiante.

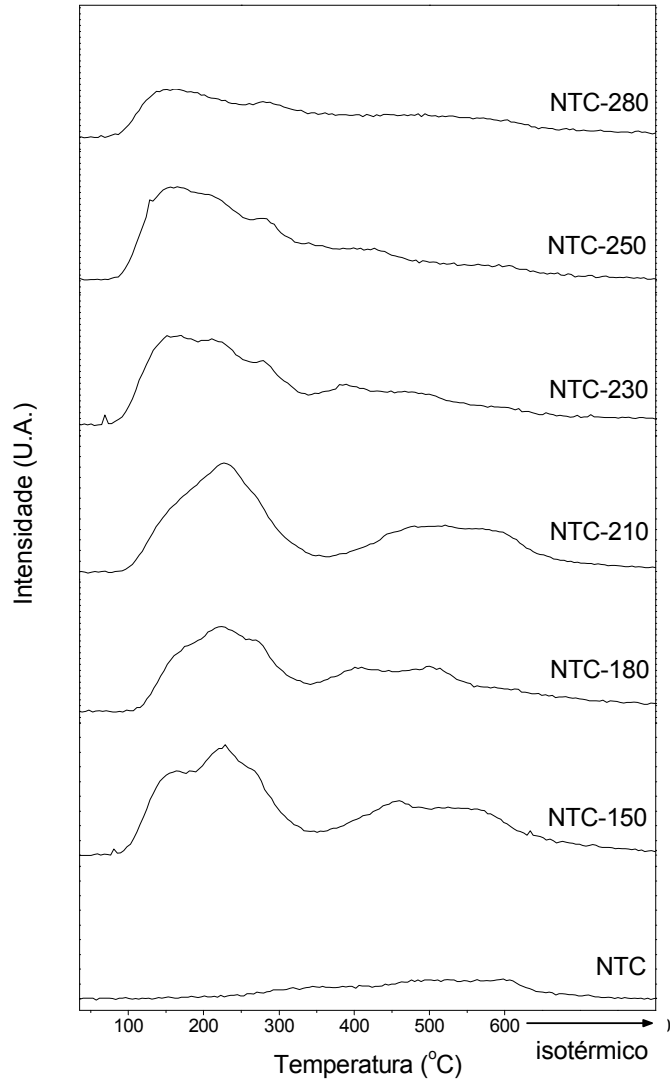


Figura 4.1: Perfis de dessorção de NH_3 das amostras NTC e NTC-TTT.

4.1.2. Difratometria de Raios X (DRX)

A Figura 4.2 apresenta os difratogramas de raios X das amostras NTC e NTC-TTT onde se observa que a etapa de sulfonação não conduziu a alterações significativas do material original. Os picos de difração foram identificados por comparação com fichas do banco de dados ICDD (International Center for Diffraction Data).

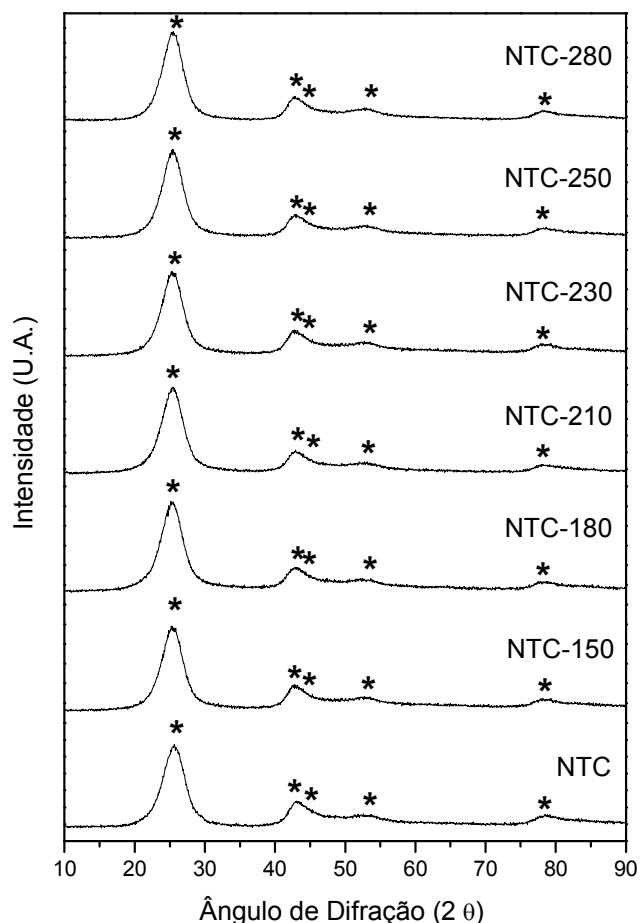


Figura 4.2: Difratoogramas de raios X dos nanotubos de carbono sulfonados a diferentes temperaturas. Os asteriscos assinalam os picos referentes a carbono gráfico (ficha PDF#26-1079).

Sabe-se que nanotubos de carbono são materiais resistentes ao meio ácido. Entretanto, em condições severas de tratamento, como meio ácido concentrado e elevadas temperaturas, esses materiais podem sofrer danos ou até mesmo ter sua estrutura gráfica destruída. Embora não seja possível distinguir nanotubos de carbono da grafita por comparação dos seus perfis de difração de raios X, a Figura 4.2 mostra que a estrutura gráfica das amostras foi preservada independentemente da temperatura de tratamento, já que o padrão de difração não foi modificado após a etapa de sulfonação.

A técnica de difração de raios X aplicada a nanotubos de carbono é bastante útil também para inferir sobre o grau de pureza desses materiais. Segundo a empresa fornecedora (Nanocyl), a amostra NTC apresenta um grau de pureza superior a 95 %.

De fato, o difratograma dessa amostra apresenta somente picos referentes a carbono grafítico, o que confirma o seu elevado grau de pureza.

4.1.3. Espectroscopia Raman

Os espectros Raman das amostras NTC e NTC-TTT são apresentados na Figura 4.3 e, em todos eles, se observa a presença de duas bandas. A primeira, situada em torno de 1330 cm^{-1} , denominada de banda D, é característica de materiais carbonosos com estrutura desordenada e hibridização sp^3 . Já a banda em torno de 1600 cm^{-1} , chamada de banda G, está associada a estruturas gráficas que possuem hibridização sp^2 . A razão entre as intensidades dessas bandas (D/G) permite inferir sobre o grau de grafitação do material e assim comparar diferentes amostras de nanotubos de carbono e classificá-los em termo de “qualidade”. Em geral, quanto menor for o valor da razão D/G, também chamado de “parâmetro de qualidade”, maior o grau de grafitação do material e, portanto, melhor a qualidade dos nanotubos.

Pela análise dos espectros observa-se que as intensidades das bandas D e G não sofreram modificação após os procedimentos de sulfonação a diferentes temperaturas, podendo-se concluir que a qualidade da amostra NTC não foi alterada após o tratamento com H_2SO_4 mesmo nas temperaturas mais elevadas. Além disso, para todas as amostras, inclusive a NTC, um elevado valor da razão D/G foi obtido, aproximadamente 1,7, e este resultado revela que os nanotubos de carbono possuem um elevado grau de desordem na sua estrutura.

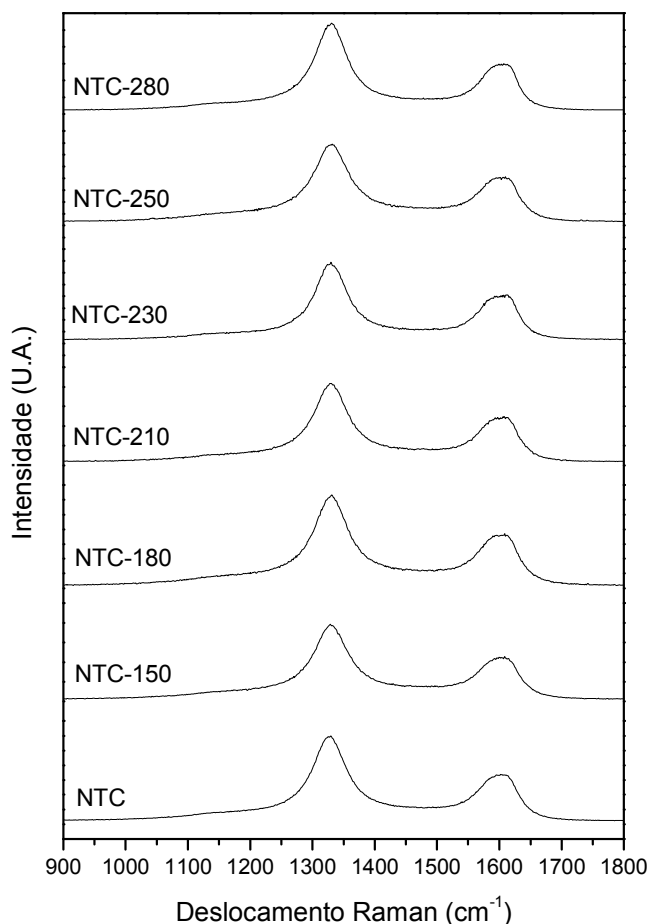


Figura 4.3: Espectros Raman das amostras NTC e NTC-TTT.

4.1.4. Decomposição com Programação de Temperatura (TPDe)

A estabilidade térmica dos grupos sulfônicos incorporados à superfície dos nanotubos de carbono foi avaliada pela técnica de decomposição com programação de temperatura. Isso foi feito monitorando-se o sinal do íon $m/z = 64$ correspondente ao SO_2 que foi liberado durante o aquecimento a que a amostra foi submetido devido à decomposição dos grupamentos sulfônicos ($\text{NTC-SO}_3\text{H} \rightarrow \text{NTC} + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$). De acordo com os perfis de formação de SO_2 , apresentados na Figura 4.4, a taxa máxima de decomposição desses grupos ocorre na faixa de temperatura de 275 a 300 °C.

Os resultados de TPD de NH_3 revelaram que as amostras NTC-250 e NTC-280 apresentaram uma menor acidez em relação às amostras sulfonadas em temperaturas inferiores, o que poderia estar associado a danos causados à estrutura dos materiais devido a maior severidade do tratamento. No entanto, os difratogramas de raios X e os

espectros Raman mostraram que a estrutura gráfrica de todas as amostras NTC-TTT não foi danificada após o procedimento de sulfonação. Os experimentos de TPDe mostraram que a decomposição dos grupos sulfônicos ocorre em temperaturas próximas às de sulfonação das amostras NTC-250 e NTC-280. Assim, propõe-se que durante o tratamento dessas amostras, ao mesmo tempo em que ocorre a incorporação de grupos sulfônicos à superfície dos nanotubos de carbono, também ocorre a decomposição de outros já incorporados. A acidez dessas amostras resulta então do equilíbrio entre a taxa de incorporação e a taxa de decomposição dos grupamentos sulfônicos.

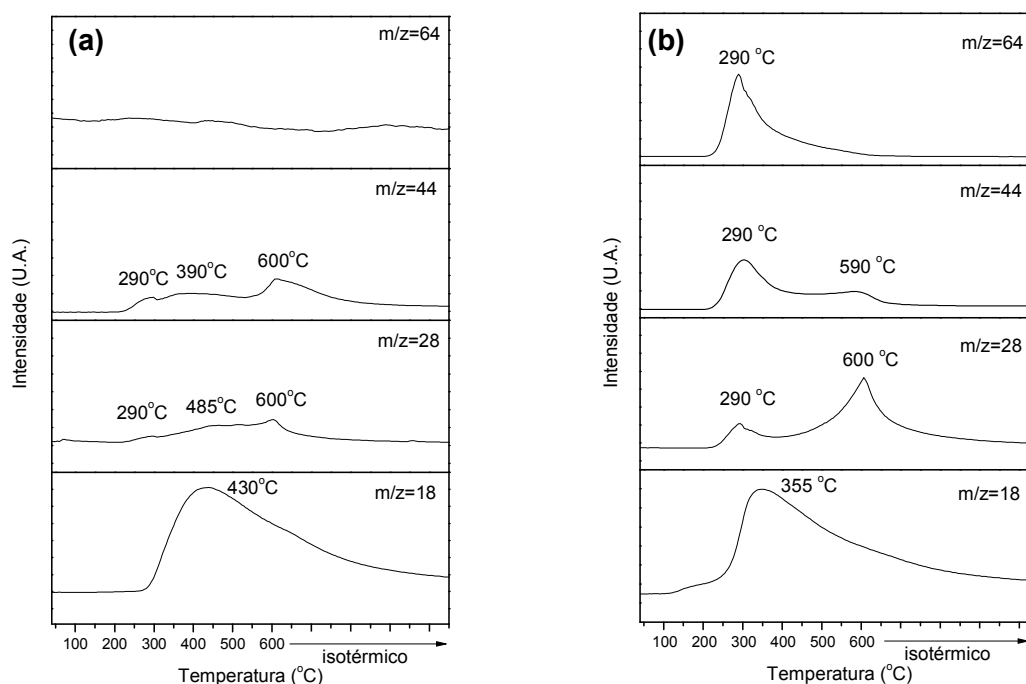


Figura 4.4: Perfis de TPDe das amostras NTC (a), NTC-150 (b), NTC-180 (c), NTC-210 (d), NTC-230 (e), NTC-250 (f) e NTC-280 (g).

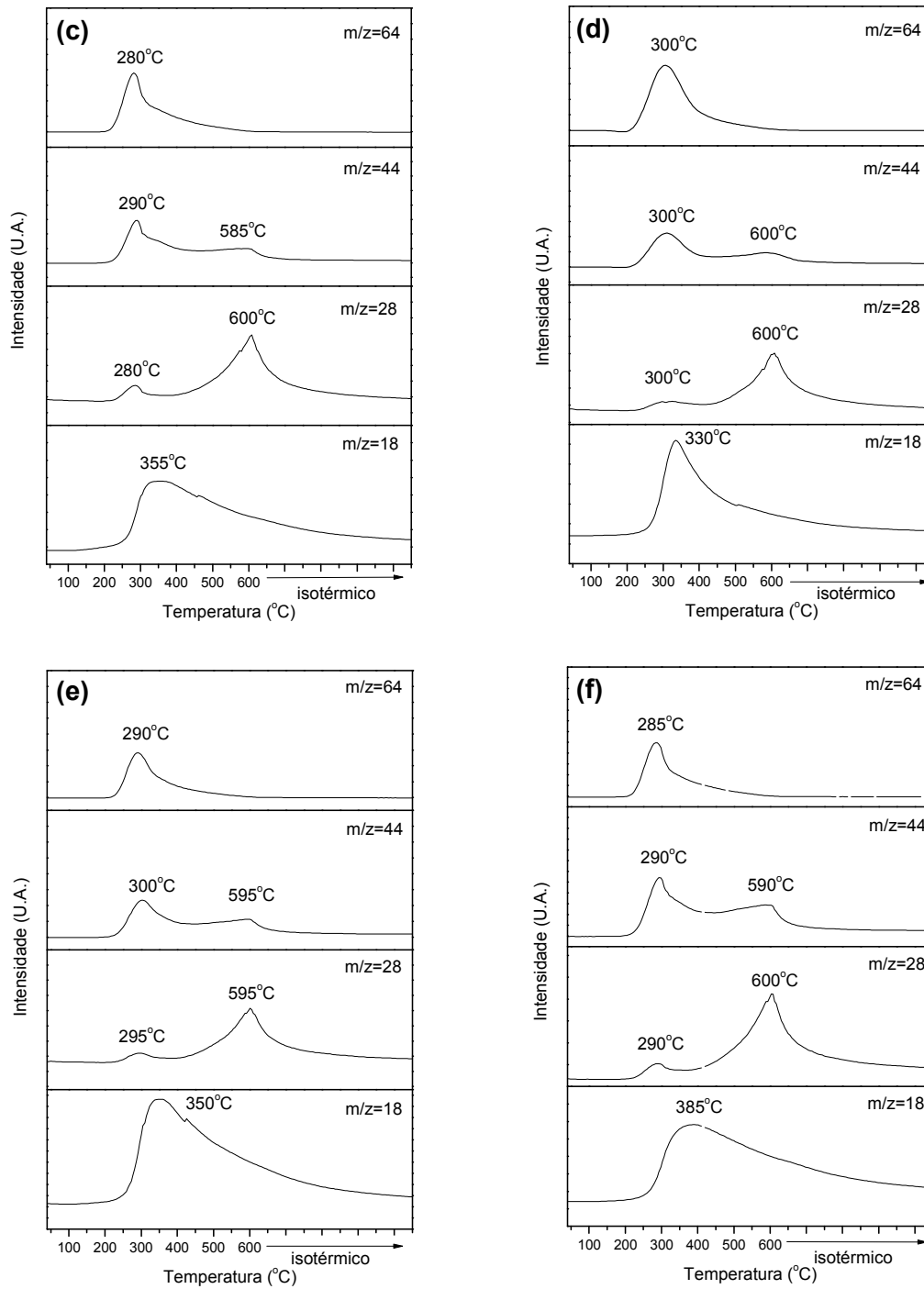


Figura 4.4 (continuação): Perfis de TPDe das amostras NTC (a), NTC-150 (b), NTC-180 (c), NTC-210 (d), NTC-230 (e), NTC-250 (f) e NTC-280 (g).

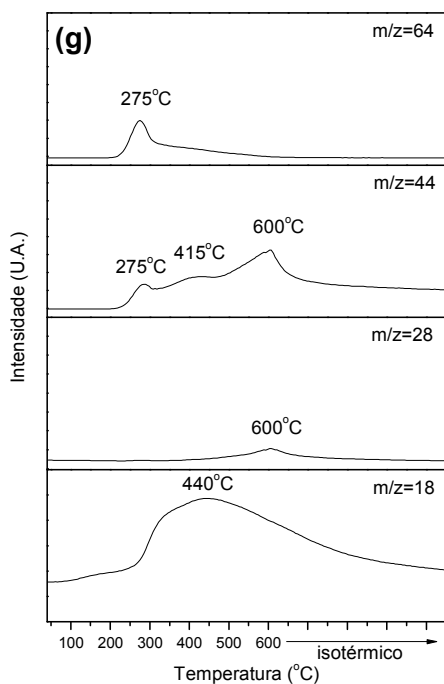


Figura 4.4 (continuação): Perfis de TPDe das amostras NTC (a), NTC-150 (b), NTC-180 (c), NTC-210 (d), NTC-230 (e), NTC-250 (f) e NTC-280 (g).

Diversos grupos funcionais oxigenados podem ser incorporados à superfície de nanotubos de carbono durante tratamentos ácidos como por exemplo carboxilas, fenóis, anidridos, aldeídos, dentre outros, os quais durante a sua decomposição podem liberar moléculas de CO, CO₂ e H₂O. Esses grupamentos estão normalmente presentes na superfície de nanotubos de carbono produzidos pelo método da deposição catalítica química de vapor, que é o caso da amostra NTC, já que após a sua síntese uma etapa de purificação com ácido é realizada para remoção de partículas de catalisador. Assim sendo, durante a análise de TPDe os sinais dos íons $m/z = 28$ (CO), $m/z = 44$ (CO₂) e $m/z = 18$ (H₂O) foram monitorados e os resultados apresentados na Figura 4.4 mostram, de fato, que o material comercial original apresenta grupos funcionais oxigenados incorporados na sua superfície. Além disso, isso explica a acidez da amostra NTC, como observado na Tabela 4.1, já que alguns desses grupos funcionais tais como ácidos carboxílicos, anidridos, lactonas e fenóis são ácidos. Vale ressaltar que o fornecedor da amostra NTC confirmou através de comunicação pessoal que o material passou por um tratamento ácido após a sua síntese, mas não informou o ácido empregado neste procedimento.

A análise dos perfis de TPDe das amostras NTC-TTT permite verificar que grupos funcionais oxigenados, além dos sulfônicos, estão presentes nas suas superfícies. Isso era esperado visto que ocorreu com o material precursor dessas amostras, entretanto, uma maior quantidade desses grupos ou ainda grupamentos diferentes dos já presentes na amostra NTC podem também ter sido incorporados durante o tratamento com o H_2SO_4 . Dessa forma, é importante então ressaltar que a acidez total dos nanotubos de carbono sulfonados está associada não só aos grupos sulfônicos, mas também a outros grupos ácidos presentes na sua superfície.

A identificação dos grupos funcionais oxigenados presentes na superfície de materiais com base em carbono pode ser feita empregando-se diversas técnicas de análise, dentre as quais se encontra a decomposição com programação de temperatura. Há algumas controvérsias na literatura quanto à atribuição de um pico à decomposição de um grupo funcional específico já que a temperatura do pico pode variar dependendo das condições de análise e do material analisado. Sendo assim, é costume definir uma faixa de temperatura para um determinado grupo funcional, conforme proposto por FIGUEIREDO e PEREIRA (2010).

Observa-se nos perfis de TPDe das amostras NTC e NTC-280 que o sinal referente ao CO_2 apresenta três picos principais: o primeiro em torno de 275- 290 °C, o segundo em torno de 390-415 °C e o último em 600 °C, os quais sugerem a presença de ácidos carboxílicos, anidridos carboxílicos e lactonas, respectivamente, na superfície desses materiais. No perfil de CO observa-se um pico largo em torno de 600 °C que pode estar relacionado principalmente a decomposição de fenol, mas também pode ter contribuição de anidrido carboxílico. O largo pico de água, com um máximo em torno de 430-440 °C, pode estar relacionado à desidratação de anidridos carboxílicos e de hidroxilas provenientes de fenol e, no caso da amostra NTC-280, à decomposição dos grupos sulfônicos.

As amostras NTC-150, NTC-180, NTC-210, NTC-230 e NTC-250 apresentaram perfis de formação de CO_2 , CO e H_2O bastante semelhantes. Dois picos de CO_2 foram observados em torno de 290-300 °C e 585-595 °C, os quais são indicativos da presença de ácidos carboxílicos e lactonas, respectivamente, na superfície das amostras. No perfil de formação de CO verifica-se também a presença de dois picos: o primeiro em torno de 280-300 °C, o qual pode ser atribuído à decomposição de grupos cetona e aldeídos, e o segundo, mais largo, em 600 °C, que pode estar relacionado a

fenol. O pico de água entre aproximadamente 250 e 600 °C pode ser atribuído à decomposição de hidroxilas provenientes de fenol e grupos sulfônicos.

A análise dos perfis de TPDe das amostras NTC-TTT revelou também que o pico de CO₂ situado em torno de 290 °C, relacionado ao ácido carboxílico, é bem menos intenso na NTC-280. Isso ocorreu devido ao fato da temperatura de tratamento dessa amostra ser muito próxima da de decomposição desses grupamentos. Por outro lado, entre os nanotubos de carbono sulfonados, a presença de anidrido carboxílico somente foi observada no perfil de decomposição dessa amostra, o que também pode estar relacionado à sua temperatura de sulfonação.

4.1.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Micrografias de microscopia eletrônica da varredura da amostra NTC, apresentadas na Figura 4.5, mostram a presença de emaranhados de nanotubos de carbono. Esses nanotubos, na sua maioria, apresentam diâmetros externos que variam entre 5 e 15 nm o que está de acordo com os dados fornecidos pelo fabricante da amostra (~ 9,5 nm). Segundo a empresa Nanocyl, esses nanotubos apresentam ainda comprimento médio de 1,5 µm.

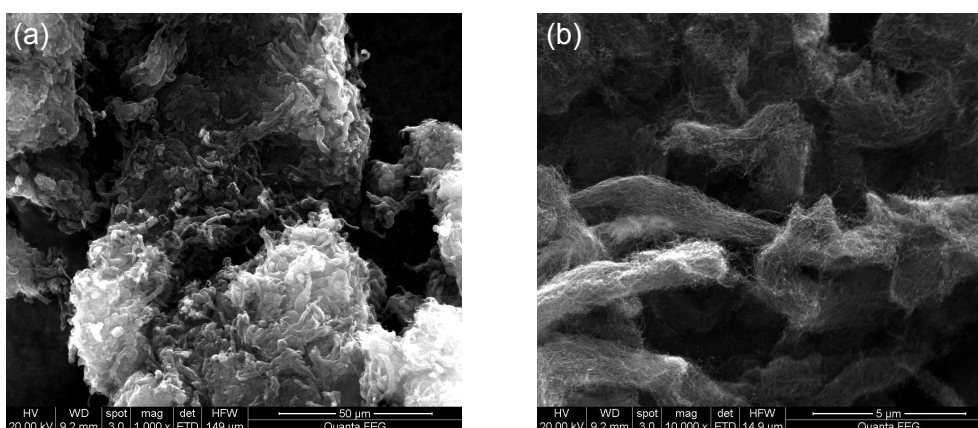


Figura 4.5: Micrografias de microscopia eletrônica de varredura da amostra NTC obtidas com as seguintes magnificações: 1000 x (a), 10000 x (b), 50000 x (c) e 200000 x (d).

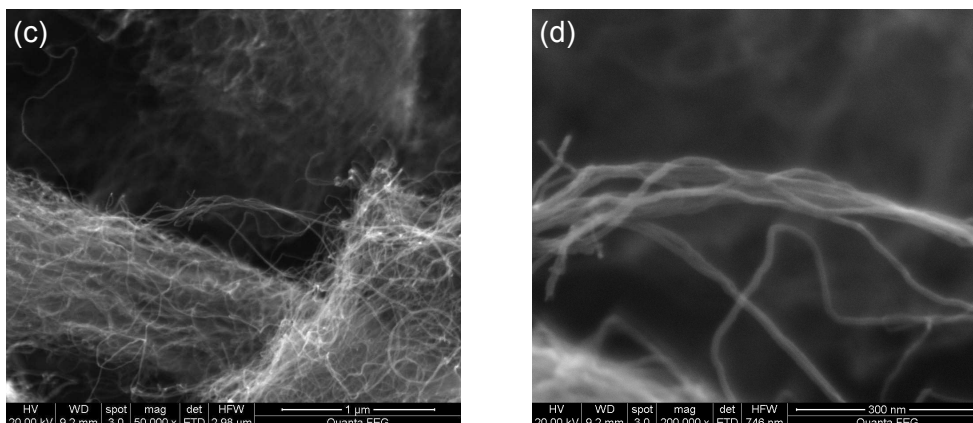


Figura 4.5 (continuação): Micrografias de microscopia eletrônica de varredura da amostra NTC obtidas com as seguintes magnificações: 1000 x (a), 10000 x (b), 50000 x (c) e 200000 x (d).

As micrografias de MEV das amostras NTC-TTT são apresentadas na Figura 4.6 e não se observa diferenças na morfologia dos nanotubos de carbono presentes no diversos materiais em relação à amostra NTC. Entretanto, na menor magnificação (1000 x, Figuras 4.6 (a, c, e, g, i, l)), verifica-se que após o tratamento ácido o emaranhado de nanotubos tornou-se mais compactado em comparação com o emaranhado do material original.

As amostras NTC-150, NTC-180 e NTC-210 apresentaram valores de área específica ligeiramente inferiores ao da NTC, o que permite supor que isto ocorreu devido ao aumento da interação entre os tubos ocasionado pela formação de ligações hidrogênio entre os grupos sulfônicos, o que conduziria a uma diminuição dos poros gerados pelo emaranhado de nanotubos. Assim, os resultados de MEV apresentam mais indícios que de fato isto possa ter ocorrido. Esse mesmo comportamento foi observado por KUKOVECZ *et al.* (2002) ao estudar nanotubos de carbono de parede simples tratados com ácido nítrico. Segundo os autores, a incorporação de grupos -COOH à superfície dos materiais fez com que o emaranhado de nanotubos se tornasse mais denso devido à formação de ligações hidrogênio entre os grupamentos.

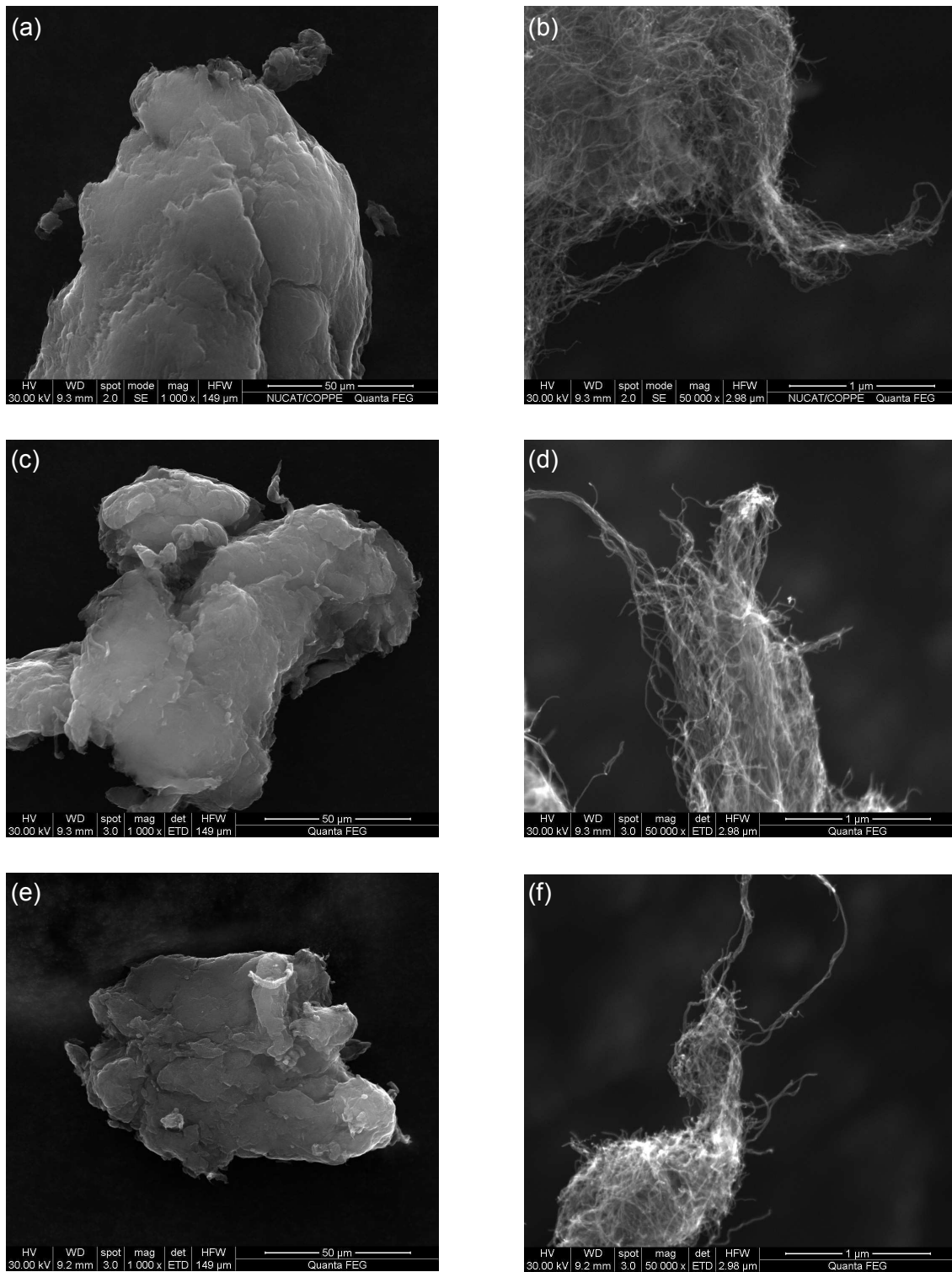


Figura 4.6: Micrografias de microscopia eletrônica de varredura das amostras NTC-150 (a,b), NTC-180 (c,d), NTC-210 (e,f), NTC-230 (g,h), NTC-250 (i,j) e NTC-280 (l,m). As micrografias da esquerda foram obtidas em magnificação de 1000 x e as da direita em 50000 x.

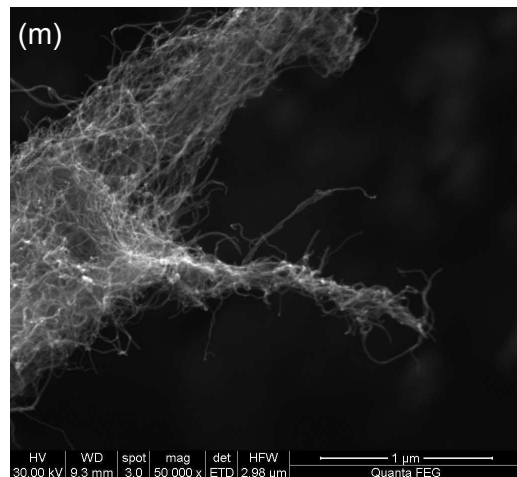
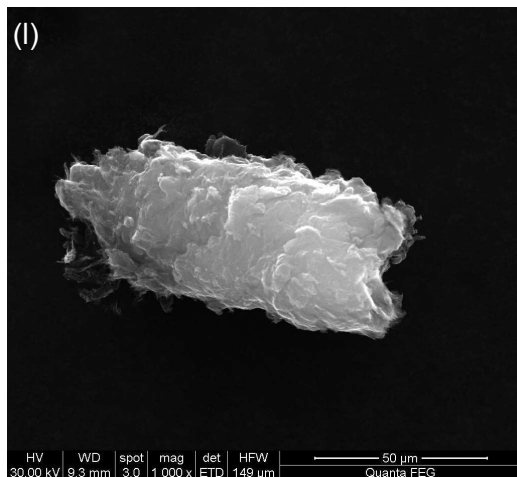
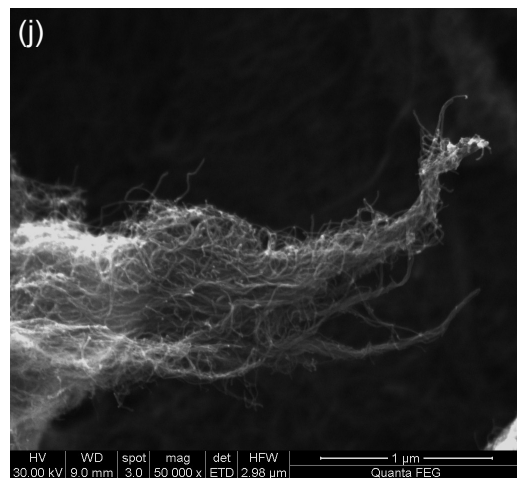
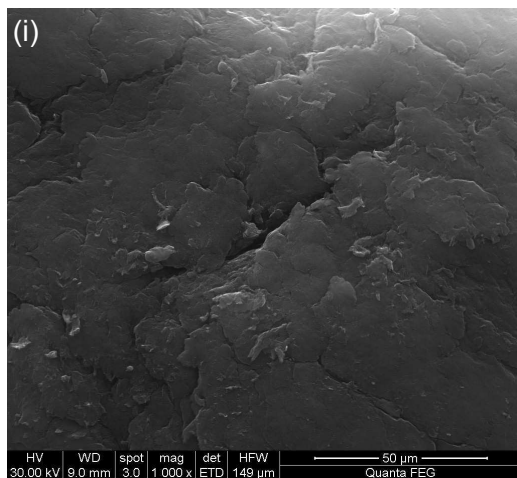
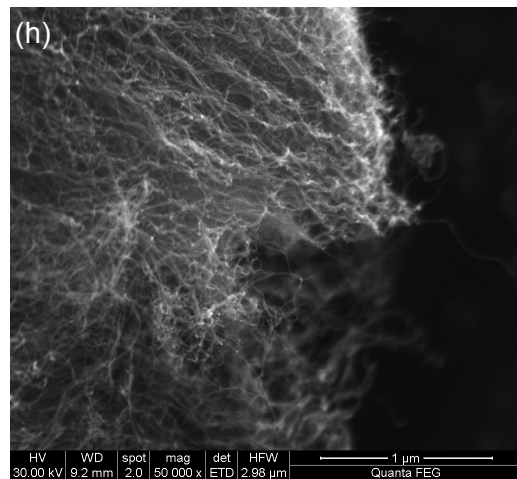
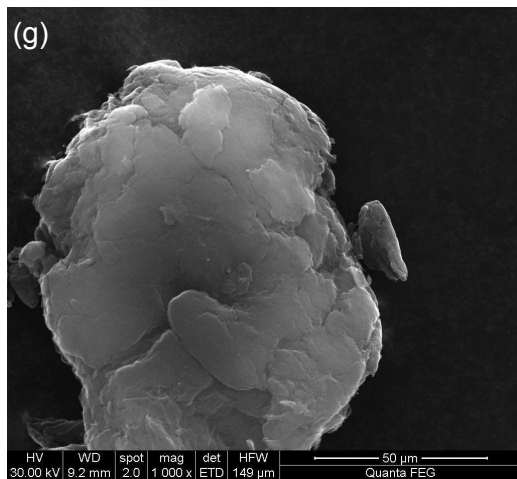


Figura 4.6 (continuação): Micrografias de microscopia eletrônica de varredura das amostras NTC-150 (a,b), NTC-180 (c,d), NTC-210 (e,f), NTC-230 (g,h), NTC-250 (i,j) e NTC-280 (l,m). As micrografias da esquerda foram obtidas em magnificação de 1000 x e as da direita em 50000 x.

O mapeamento de oxigênio e enxofre feito por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) das amostras NTC e NTC-TTT, apresentados na Figura 4.7, indica que esses elementos estão distribuídos de forma homogênea sobre a superfície dos materiais.

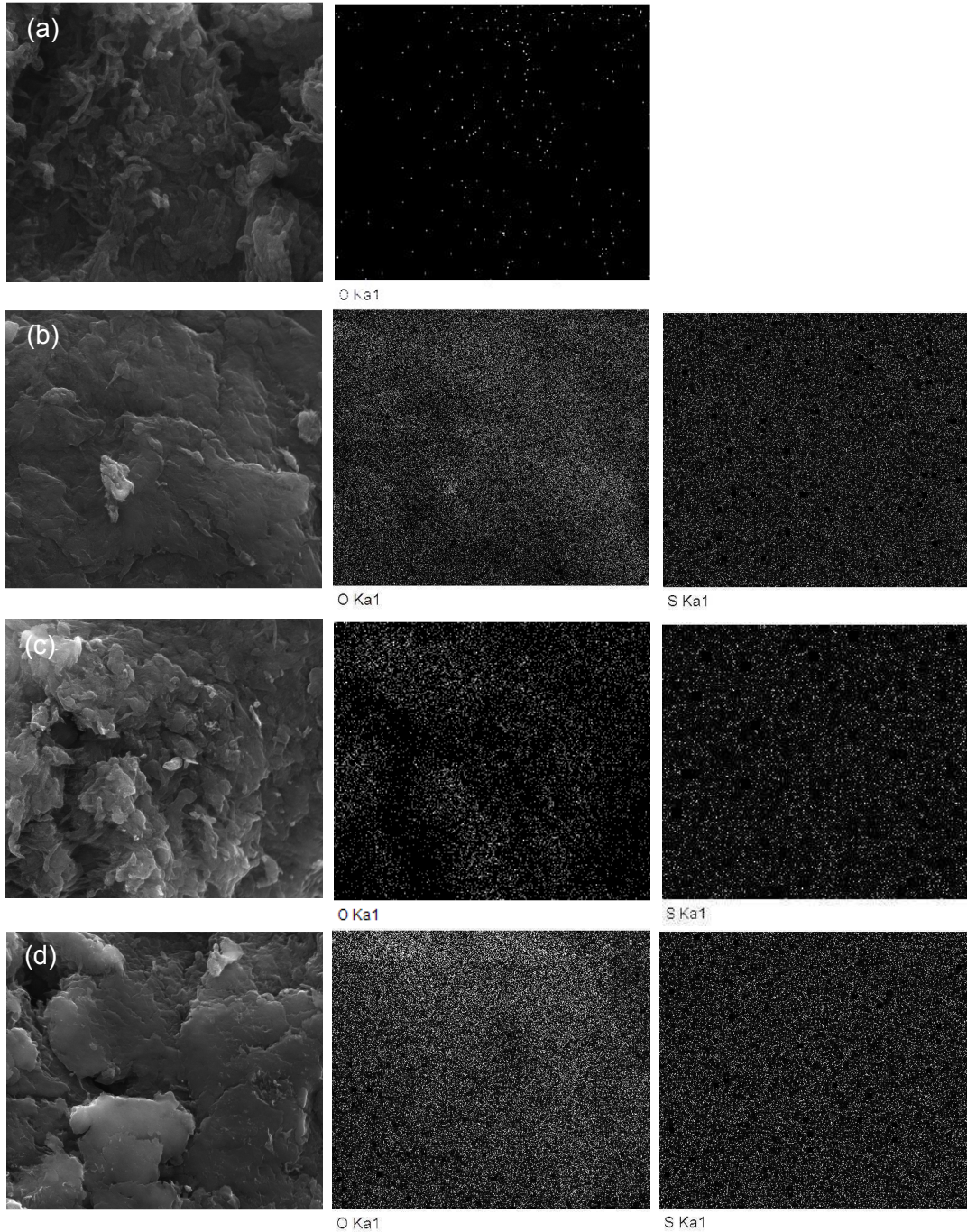


Figura 4.7: Mapeamento por EDS de oxigênio (O Ka1) e enxofre (S Ka1) das amostras NTC (a), NTC-150 (b), NTC-180 (c), NTC-210 (d), NTC-230 (e), NTC-250 (f) e NTC-280 (g). A região da amostra onde foi feito o mapeamento é apresentada a esquerda dos seus respectivos mapas.

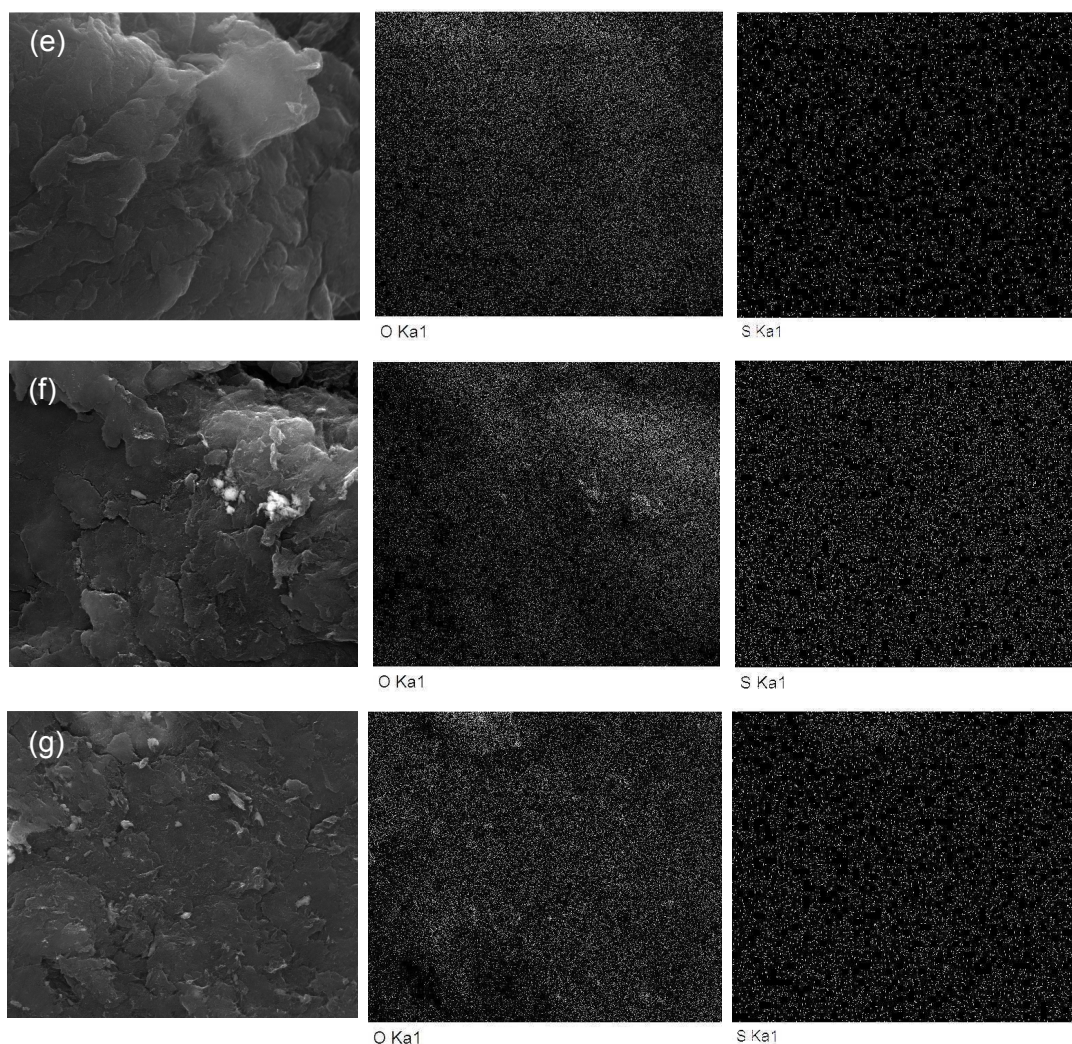


Figura 4.7 (continuação): Mapeamento por EDS de oxigênio (O Ka1) e enxofre (S Ka1) das amostras NTC (a), NTC-150 (b), NTC-180 (c), NTC-210 (d), NTC-230 (e), NTC-250 (f) e NTC-280 (g). A região da amostra onde foi feito o mapeamento é apresentada a esquerda dos seus respectivos mapas.

4.1.6. Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução

As micrografias de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução da amostra NTC-150 são apresentadas na Figura 4.8. Observa-se a presença de estruturas tubulares formadas por múltiplas paredes, com diâmetro interno em torno de 5 nm. Em sua maioria os tubos apresentam de 5 a 8 paredes e, além disso, verifica-se a presença de defeitos estruturais causados por estreitamentos da sua

parte interna, como fica evidente na micrografia da Figura 4.8 (d). Esse tipo de defeito é um dos motivos para os elevados valores da razão I_D/I_G obtidos por espectroscopia Raman.

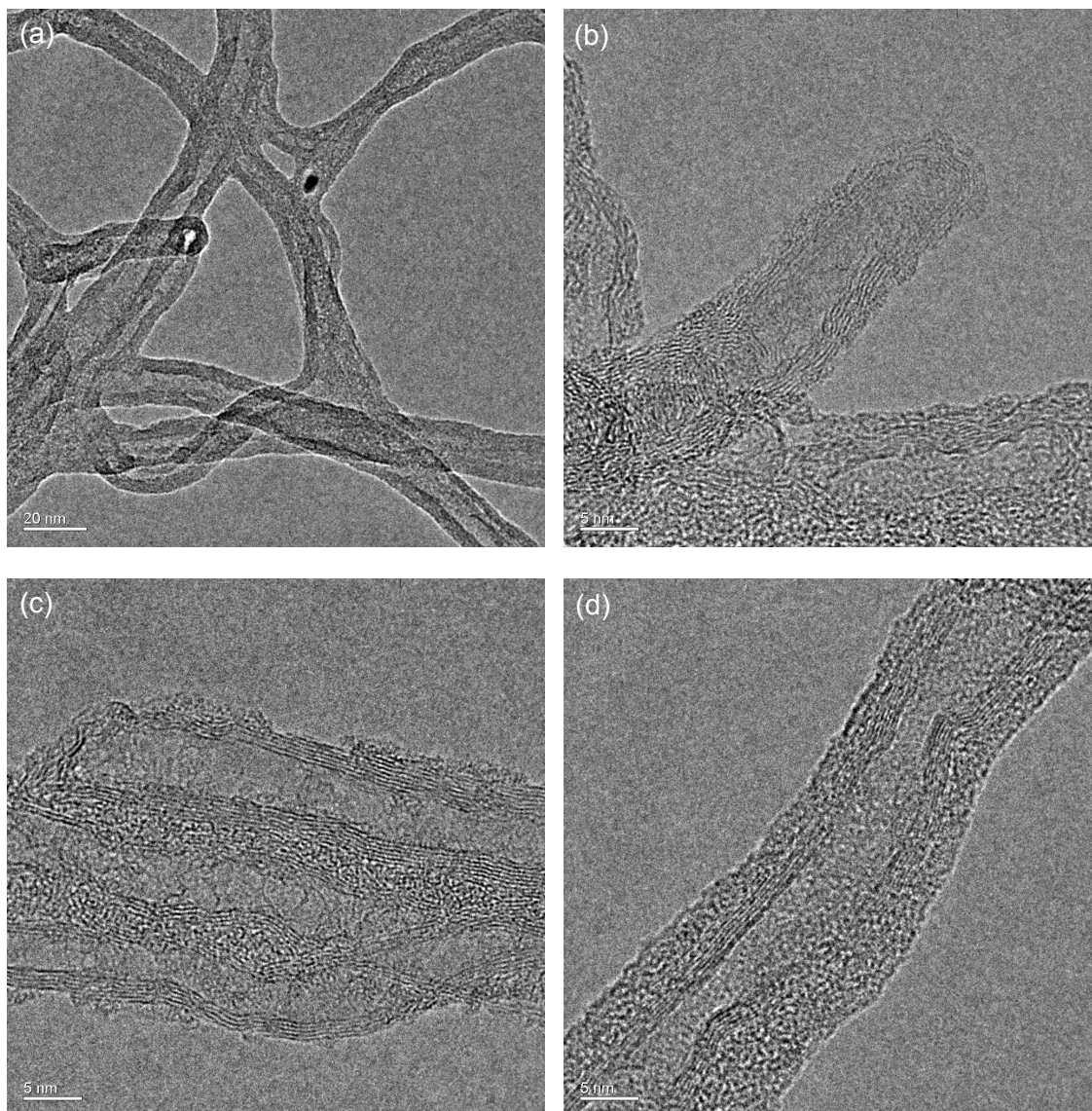


Figura 4.8: Micrografias de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução de diferentes nanotubos presentes na amostra NTC-150.

Nas Figuras 4.8 (b) e (c) observa-se ainda que as tampas terminais dos nanotubos de carbono foram preservadas na condição de tratamento aplicada a esta amostra.

Uma partícula de catalisador foi também observada na Figura 4.8 (a), mostrando que embora um elevado grau de pureza da amostra NTC tenha sido reportado pelo fabricante, partículas de metal ainda estão presentes no material. Essa partícula é observada como uma região mais escura na micrografia.

4.2. ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO LEVULÍNICO COM ETANOL

Para determinar as condições adequadas à realização da avaliação catalítica das amostras NTC-TTT foram variadas a temperatura de reação (50, 60 e 70 °C) e a concentração (0,5 e 2,5 % (m/m)) e granulometria (< 170 e > 170 Mesh Tyler) do catalisador. A amostra NTC-250 foi utilizada nesses testes e foi escolhida pelo fato do estudo de PENG *et al.* (2005) ter mostrado que nanotubos de carbono sulfonados a 250 °C apresentam uma elevada atividade como catalisador ácido na reação de esterificação do ácido acético com metanol. Esses resultados são apresentados no Apêndice A e a partir deles determinou-se que as condições mais adequadas para condução dos testes de avaliação catalítica das amostras NTC-TTT eram: (i) temperatura de reação de 70 °C, (ii) 2,5 % (m/m) de catalisador e (iii) granulometria do catalisador > 170 Mesh Tyler.

A Figura 4.9 apresenta os valores de conversão do ácido levulínico em função do tempo para a reação de esterificação empregando as amostras NTC-TTT. Para comparação, a curva cinética da Amberlyst-15 foi incluída. Observa-se que os nanotubos sulfonados a 150, 180, 210, 230 °C e a Amberlyst-15 conduzem a conversões similares, enquanto que para os nanotubos sulfonados a 250 e 280 °C menores valores de conversões foram alcançados (Tabela 4.2). Vale ressaltar que uma seletividade de 100 % foi obtida em todos os casos.

A Figura 4.9 mostra ainda que baixos valores de conversão (~ 2 %) foram obtidos na ausência de catalisador (teste em branco). Isso pode ser explicado considerando-se que o próton dissociado do ácido levulínico pode atuar como catalisador na reação. Essa conversão foi também obtida quando a amostra NTC foi empregada na reação, mostrando que os grupos superficiais ácidos existentes neste material não contribuem para reação, já que os valores de conversão obtidos foram praticamente iguais aos observados no teste em branco.

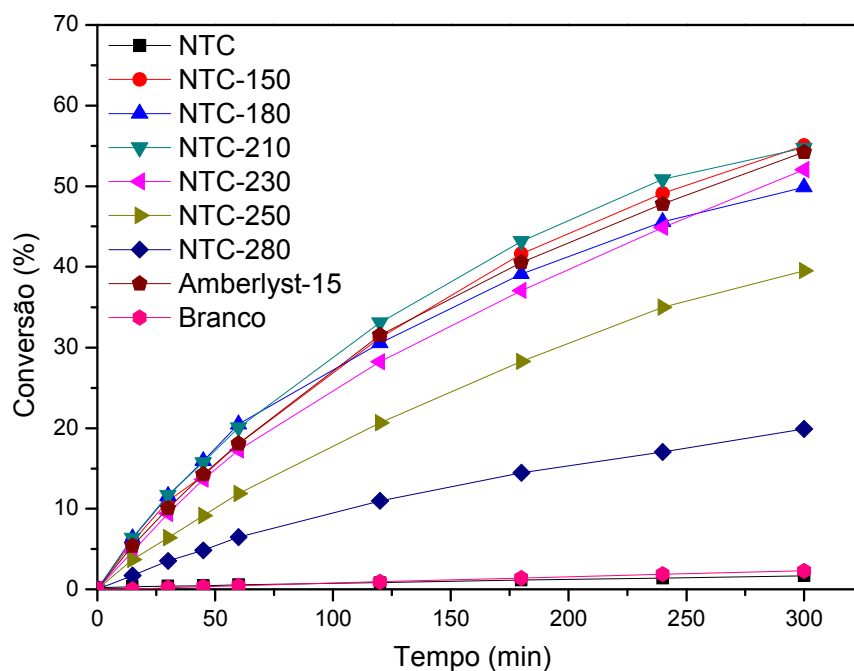


Figura 4.9: Curvas cinéticas (conversão x tempo) obtidas na reação de esterificação do ácido levulínico com etanol empregando NTC, NTC-TTT e Amberlyst-15. (T = 70 °C; ácido levulínico:etanol = 1:5; 2,5 % (m/m) de catalisador; 650 rpm)

A partir das curvas cinéticas obtidas para cada um dos catalisadores foi possível calcular as taxas específicas de reação, as quais são reportadas na Tabela 4.2. Analisando-se os valores obtidos verifica-se que entre os nanotubos de carbono sulfonados, as amostras NTC-150, NTC-180, NTC-210 e NTC-230 apresentaram valores de taxa similares e que foram maiores que os obtidos para as amostras NTC-250 e NTC-280. Assim, para esses catalisadores, o seguinte perfil de atividade foi obtido: NTC-150 = NTC-180 = NTC-210 = NTC-230 > NTC-250 > NTC-280. Entretanto, comparando-se esses catalisadores com a Amberlyst-15, observa-se que esta última apresentou uma atividade muito maior que os nanotubos de de carbono sulfonados.

Tabela 4.2: Desempenho catalítico de NTC, NTC-TTT e Amberlyst-15 na reação de esterificação do ácido levulínico com etanol.

Catalisador	^a Conversão (%)	^b Taxa específica de reação x 10 ⁶	^c TOF x 10 ²
Branco	2	-	-
NTC	2	-	-
NTC-150	55	1,5	1,3
NTC-180	50	1,6	1,5
NTC-210	54	1,7	1,5
NTC-230	52	1,3	1,3
NTC-250	40	0,8	1,3
NTC-280	20	0,3	0,8
Amberlyst-15	54	11,3	0,2

^a Para 5 h de reação

^b Taxa Específica de Reação em $mol_{LevEt} m_{cat}^{-2} min^{-1}$

^c TOF em s^{-1}

Sabe-se que além da quantidade de sítios ácidos, a sua natureza (Lewis ou Brønsted) e força desempenham um importante papel sobre a atividade do catalisador. Neste sentido, de forma a verificar se o padrão de atividade das amostras NTC-TTT apresentam alguma correlação com a força dos seus sítios ácidos, os perfis de TPD de NH₃ dessas amostras, apresentados na Figura 4.1 do item 4.1.1, foram decompostos em cinco picos. A Figura 4.10 mostra os picos obtidos após a decomposição do perfil de dessorção de NH₃ da amostra NTC-150 que apresentam máximos em torno de 150, 220, 280, 400 e 500 °C, associados a sítios de diferentes

forças. Vale ressaltar que a decomposição dos perfis de TPD de NH_3 das demais amostras conduziu a resultados similares, conforme pode ser observado no Apêndice B.

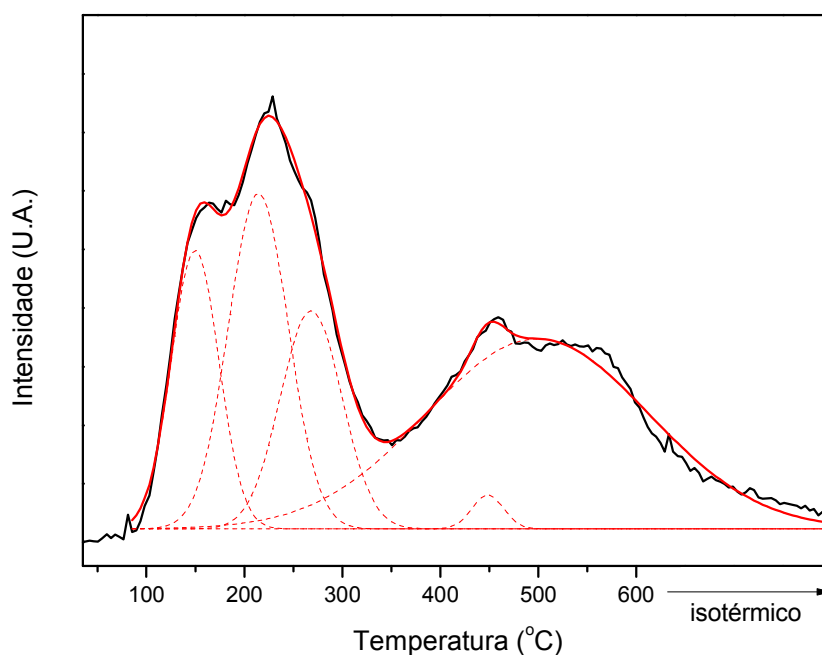


Figura 4.10: Decomposição do perfil de dessorção de NH_3 da amostra NTC-150. A linha preta representa o perfil de dessorção original, a linha vermelha sólida o ajuste e a linha vermelha tracejada os picos decompostos.

O pico de dessorção de NH_3 com máximo em 220 °C apresentou uma maior intensidade para as amostras NTC-150, NTC-180 e NTC-210, as quais foram as mais ativas na esterificação do ácido levulínico. Assim, para investigar se os sítios que apresentaram máximo de decomposição nessa temperatura possuem alguma relação com o padrão de atividade dos nanotubos de carbono sulfonados, a porcentagem de cada pico foi calculada. Isso foi feito levando-se em consideração que a área abaixo de cada pico é proporcional ao número de sítios. A análise da Tabela 4.3 é permite concluir que, de fato, a área dos sítios relacionados ao pico em aproximadamente 220 °C segue o mesmo padrão que o observado para a atividade. Esses resultados indicam que esses sítios são os responsáveis pelo padrão de atividade das amostras NTC-TTT. Essa conclusão está de acordo com os trabalhos de FERNANDES *et al.* (2012) e MELERO *et al.* (2013) onde correlações entre a força dos sítios e a atividade

dos catalisadores foram encontradas para reação de esterificação do ácido levulínico com etanol.

Tabela 4.3: Porcentagem da área dos picos obtida após a decomposição dos perfis de dessorção de NH₃ das amostras NTC-TTT.

Amostra	Área (%)			
	Pico 1 (~ 150 °C)	Pico 2 (~ 220 °C)	Pico 3 (~ 280 °C)	Pico 4+5 (~ 400 / 500 °C)
NTC-150	12,1	35,6	12,4	39,8
NTC-180	6,8	35,8	8,3	49,0
NTC-210	7,2	38,0	11,3	44,6
NTC-230	13,4	34,7	8,2	43,7
NTC-250	14,2	29,7	22,5	53,5
NTC-280	13,0	17,5	24,9	44,5

Os valores entre parêntesis são os máximos de cada pico decomposto.

A Tabela 4.2 apresenta também os valores de TOF dos catalisadores empregados na esterificação do ácido levulínico. Esses valores foram obtidos dividindo-se a taxa específica de reação pela acidez do catalisador, representando assim a atividade por sítio ativo. Os resultados mostram que ao contrário do que foi obtido para taxa específica de reação a Amberlyst-15 apresenta o menor TOF. Isso provavelmente ocorreu porque embora essa resina apresente uma quantidade de sítios ácidos muito grande, possui uma área específica baixa. Desde que a densidade de sítios desse material é elevada, pode-se então supor que, devido a um impedimento estérico, nem todos os grupamentos sulfônicos presentes na superfície da Amberlyst-15 podem adsorver moléculas do ácido levulínico, como representado esquematicamente na

4.2.1. Determinação da Cinética

Para determinação das velocidades específicas das reações de esterificação do ácido levulínico com etanol empregando os nanotubos de carbono sulfonados e a Amberlyst-15 como catalisador, empregou-se o modelo pseudo-homogêneo onde foram feitas as seguintes suposições:

- (1) A reação é reversível;
- (2) Não há reações paralelas;
- (3) O volume da reação é constante;
- (4) A temperatura do meio reacional é constante;
- (5) Tanto a reação direta quanto a reversa são de segunda ordem.

Com os valores de t e X_{HLev} da Figura 4.9 e usando a metodologia descrita no

item 3.2.2.1 foi possível construir os gráficos de $\ln \left(\frac{P - \frac{X_{HLev}}{X_{HLev,eq}}}{P - 1 - \frac{X_{HLev}}{X_{HLev,eq}}} \right)$ versus

$C^0_{HLev} (P - 1) \frac{(K - 1)}{K} t$, apresentados no Apêndice C, cujos coeficientes angulares das

retas obtidas representam os valores de k_1 (velocidade específica da reação direta). Desde que $K = k_1/k_{-1}$, foi então possível calcular os valores de k_{-1} (velocidade específica da reação reversa), os quais são apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4: Velocidades específicas e r^2 para reação de esterificação do ácido levulínico empregando nanotubos de carbono sulfonados e Amberlyst-15 como catalisadores.

Catalisador	$k_1 \times 10^4$ (L mol ⁻¹ min ⁻¹)	$k_{-1} \times 10^4$ (L mol ⁻¹ min ⁻¹)	r^2
NTC-150	1,89	1,26	0,996
NTC-180	1,61	1,07	0,986
NTC-210	1,99	1,32	0,994
NTC-230	1,73	1,15	0,998
NTC-250	1,17	0,78	0,997
NTC-280	0,49	0,33	0,983
Amberlyst-15	1,88	1,25	0,997

Como observado na Tabela 4.4, as amostras mais ativas, NTC-150, NTC-180, NTC-210, NTC-230 e Amberlyst-15 apresentaram valores de velocidade específica aparente similares e maiores que os das amostras NTC-250 e NTC-280.

No trabalho desenvolvido por NANDIWALE *et al.* (2013), descrito no item 2.1.3, sobre a esterificação do ácido levulínico com etanol foram também determinadas as velocidades específicas, no entanto, um modelo cinético mais simplificado do que o descrito nesta tese foi adotado. Os autores assumiram que a taxa da reação reversa era desprezível frente à reação direta e assim k_1 seria muito maior que k_{-1} . Mas, segundo os valores apresentados na Tabela 4.4, observa-se que os valores de k_1 e k_{-1} obtidos para um mesmo catalisador apresentaram a mesma ordem de grandeza e foram ligeiramente próximos, não sendo possível, portanto, desprezar a reação reversa.

Assumindo que o mecanismo de reação foi o mesmo em todos os testes catalíticos realizados, a energia de ativação aparente (E_A) foi determinada utilizando-se os resultados de conversão obtidos com o catalisador NTC-250 com granulometria < 170 Mesh Tyler no estudo efetuado para de determinar a melhor temperatura de reação (Apêndice A). Obtendo-se os valores das velocidades específicas para cada temperatura, apresentados na Tabela 4.5, e empregando-se a equação de Arrhenius (item 3.2.2.2), foi possível construir o gráfico de $\ln k$ versus $1/T$, apresentado no apêndice D, cujo coeficiente angular da reta representa o termo $-E_A/R$. Sabendo-se que R (constante universal do gases) vale $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, a energia de ativação aparente encontrada para esterificação do ácido levulínico com etanol foi de $72,5 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Esse valor de energia de ativação aparente é maior que o determinado no estudo realizado por NANDIWALE *et al.* (2013), que foi de $29,35 \text{ kJ mol}^{-1}$. No entanto, vale destacar que, como citado, para o cálculo das velocidades específicas de reação um modelo cinético diferente do empregado neste trabalho foi utilizado e isso pode ser a causa dessa diferença de valores. Além disso, não existem outros trabalhos na literatura onde a energia de ativação aparente da reação de esterificação do ácido levulínico com etanol foi calculada.

Tabela 4.5: Velocidades específicas para reação de esterificação do ácido levulínico a diferentes temperaturas empregando a amostra NTC-250 com granulometria < 170 Mesh Tyler como catalisador.

Temperatura (°C)	$k \times 10^4$ ($\text{L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$)
50	0,11
60	0,33
70	0,55

4.2.2. Reutilização do Catalisador

Como o reuso do catalisador é um fator bastante importante do ponto de vista econômico, a amostra NTC-150 após o primeiro ciclo de reação foi resfriada, separada por filtração a vácuo, lavada com etanol à temperatura ambiente, secada e reempregada num segundo ciclo. A Figura 4.12 mostra o resultado obtido com o catalisador reciclado e observa-se que o mesmo perdeu totalmente sua atividade.

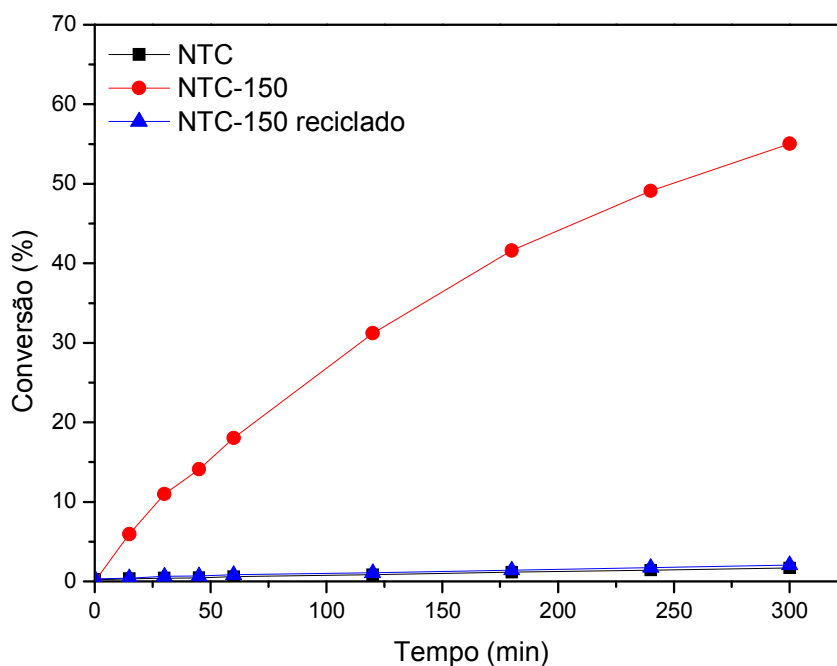


Figura 4.12: Reutilização do catalisador NTC-150 após tratamento com etanol à temperatura ambiente.

Para investigar a causa da perda de atividade da amostra NTC-150 após o primeiro ciclo de reação foi utilizada a técnica de TPDe. Analisando os perfis de decomposição, apresentados na Figura 4.13, observa-se que os grupos sulfônicos, caracterizados pelo íon $m/z = 64$, continuam presentes na superfície do catalisador após o 1º ciclo de reação, podendo-se supor que lixiviação não foi a causa da perda de atividade. Entretanto, verifica-se no perfil da amostra reutilizada o aparecimento de fragmentos característicos do ácido levulínico ($m/z = 43, 45$ e 29) que não foram detectados no catalisador virgem. Dessa forma, pode-se supor que o ácido levulínico se adsorveu fortemente nos sítios ácidos do catalisador, não sendo removido durante a etapa de lavagem com etanol e, desta forma, inviabilizou a sua reutilização.

Observa-se ainda na Figura 4.13 (b) que os fragmentos característicos do ácido levulínico desorvem na mesma faixa de temperatura que os grupos sulfônicos. Assim, um possível tratamento térmico para remoção do ácido fortemente adsorvido torna-se inviável já que ocorreria também a decomposição dos grupos sulfônicos presentes no catalisador.

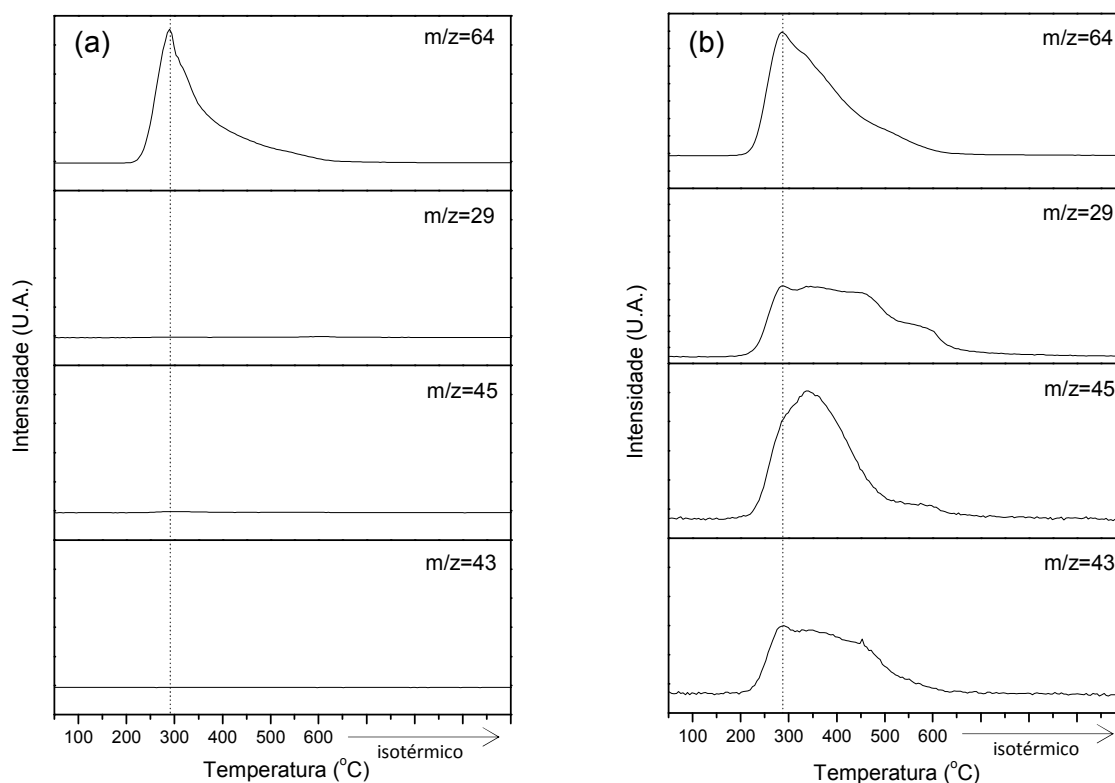


Figura 4.13: Perfis de decomposição com programação de temperatura da amostra NTC-150 antes (a) e após o 1º ciclo de reação (b). A linha tracejada indica a temperatura de 285 °C.

Segundo FERNANDES *et al.* (2012), empregando condições idênticas às utilizadas nesta tese para reação de esterificação do ácido levulínico com etanol, a atividade da Amberlyst-15 se mantém praticamente a mesma após 4 ciclos de reação. Para reuso do catalisador, após cada ciclo a Amberlyst-15 foi separada do meio reacional por filtração, lavada com etanol à temperatura ambiente e seca. Com esse resultado e sabendo-se que os grupos ácidos presentes na superfície da Amberlyst-15 apresentam uma natureza semelhante à dos incorporados aos nanotubos de carbono, sugere-se que a forte adsorção do ácido levulínico nos sítios ativos da amostra NTC-150 está relacionada a um efeito do suporte sobre os grupamentos sulfônicos.

Nanotubos de carbono, devido à curvatura das folhas de grafeno, apresentam propriedades eletrônicas singulares já que os elétrons ficam confinados ao longo do eixo dos tubos. Comparando-se com a grafita, formada pela sobreposição de folhas de grafeno, os nanotubos apresentam modificações na nuvem de elétrons. Assim, de alguma forma, isso pode afetar a interação entre os nanotubos e os grupos sulfônicos, acarretando na forte adsorção do ácido levulínico nos sítios ácidos.

Além disso, vale destacar que em um mecanismo clássico de esterificação empregando catalisadores ácidos (SOLOMONS e FRYHLE, 2009), assim como no mecanismo proposto por PASQUALE *et al.* (2012) apresentado na Figura 2.4 para esterificação do ácido levulínico com etanol, o reagente ácido é quem se adsorve nos sítios do catalisador para ser protonado e reagir com o álcool. Isso, portanto, está de acordo com os resultados obtidos onde se observou a adsorção do ácido levulínico nos sítios ácidos presentes na superfície dos nanotubos de carbono.

4.3. DETERMINAÇÃO DA AMOSTRA A SER UTILIZADA COMO SUPORTE PARA O CATALISADOR DE Mo₂C

A escolha dos nanotubos de carbono a serem empregados como suporte de carbeto de molibdênio foi baseada levando-se em conta a atividade na reação de esterificação do ácido levulínico e a quantidade de sítios ácidos incorporados à sua superfície. Dentre os nanotubos de carbono sulfonados que apresentaram os maiores valores de TOF (NTC-150, NTC-180, NTC-210, NTC-230 e NTC-250), NTC-150 foi selecionado por empregar a temperatura de sulfonação mais baixa na sua preparação. Para verificar se a sulfonação teria algum efeito sobre a atividade e seletividade do catalisador, os nanotubos de carbono comerciais originais (NTC) foram também empregados como suporte de carbeto de molibdênio.

4.4. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES 20 % Mo₂C/NTC-150 e 20 % Mo₂C/NTC

4.4.1. Carburação dos Precursores Catalíticos

A síntese do Mo₂C pelo método da carburação com programação de temperatura (TPC) a partir do (NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O envolve, em geral, a formação de dois intermediários: MoO₃ e MoO₂ (LEE *et al.*, 1987). O MoO₃ é formado inicialmente pela decomposição do sal de molibdênio, sendo esta etapa acompanhada pela formação de NH₃ e H₂O. Posteriormente, o MoO₃ é reduzido a MoO₂, gerando também moléculas de H₂O. Por último, simultaneamente ocorre a redução e carburação do MoO₂ para formar o Mo₂C, etapas que são acompanhadas pela formação de H₂O e CO, respectivamente. Dessa forma, o processo de formação do Mo₂C pelo método da carburação com programação de temperatura é normalmente acompanhado pela liberação de moléculas de H₂O e CO.

Como visto, em atmosfera inerte, os grupos sulfônicos sofrem decomposição em torno de 280 °C, temperatura muito inferior à de carburação (650 °C). Assim, de forma a estudar o comportamento desses grupamentos na atmosfera de carburação (20 % (v/v) CH₄/H₂), uma programação de temperatura idêntica à adotada na síntese dos catalisadores foi realizada com a amostra NTC-150, um TPC em branco. A Figura 4.14 apresenta o perfil de formação de SO₂ (m/z = 64) durante o experimento de carburação dessa amostra e, para efeito de comparação, é também apresentado a decomposição dos grupos sulfônicos em atmosfera inerte.

Observa-se que houve uma perda de grupos sulfônicos durante a exposição da amostra NTC-150 à atmosfera carburante. No entanto, essa perda foi desprezível frente à quantidade total desses grupamentos presentes na amostra, pois, como se pode observar na figura, uma ampliação de 100 vezes teve que ser feita para mostrar o sinal do íon m/z = 64. Dessa forma, esse resultado indica os grupamentos sulfônicos são estáveis na atmosfera de carburação.

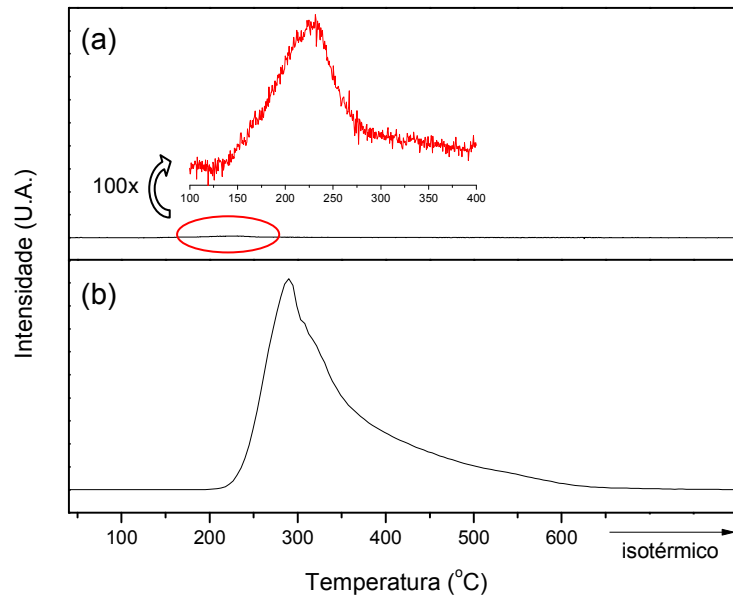


Figura 4.14: Perfil de decomposição dos grupos sulfônicos incorporados à superfície da amostra NTC-150 em atmosfera carburante (a) e atmosfera inerte (b).

As Figuras 4.15 (a, b) apresentam os perfis de formação de H_2O ($m/z = 18$), CO ($m/z = 28$) e SO_2 ($m/z = 64$) durante a carburação dos precursores dos catalisadores 20 % $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NTC-150}$ e 20 % $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NTC}$.

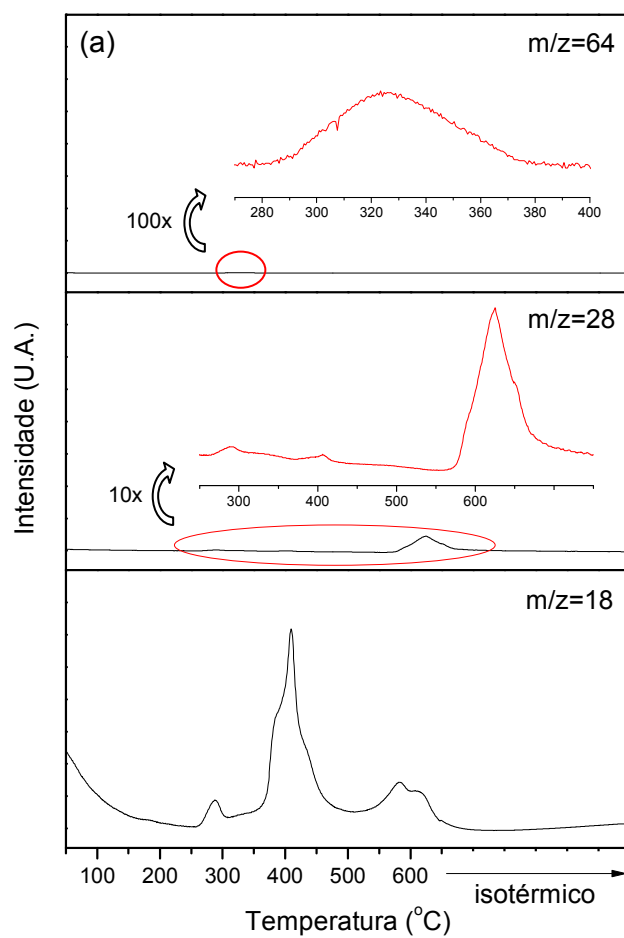


Figura 4.15: Perfil de carburação dos precursores dos catalisadores 20 % Mo₂C/NTC-150 (a) e 20 % Mo₂C/NTC (b).

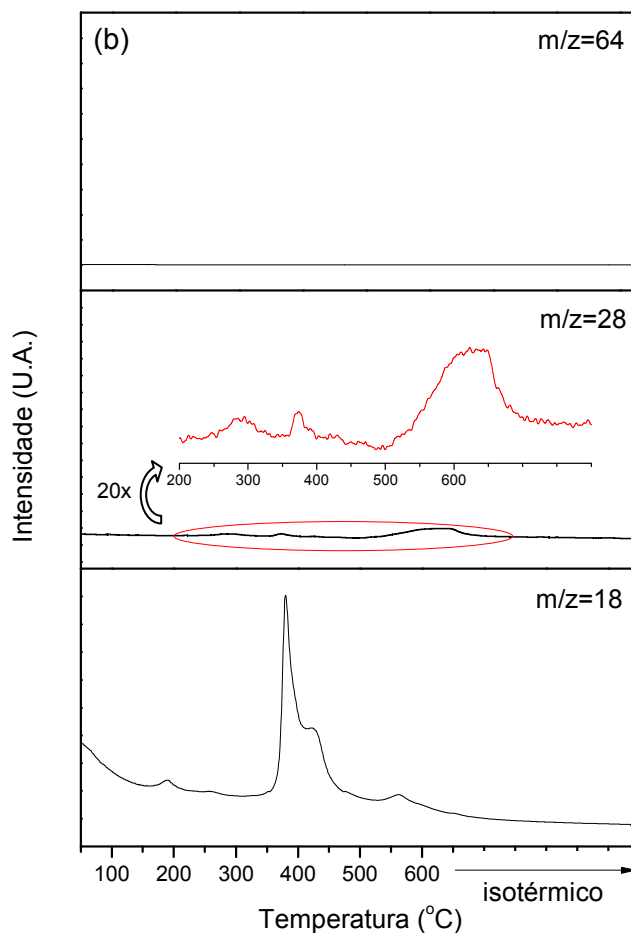


Figura 4.15 (continuação): Perfil de carburação dos precursores dos catalisadores 20 % Mo₂C/NTC-150 (a) e 20 % Mo₂C/NTC (b).

Analisando-se a Figura 4.15 (a) observa-se que, da mesma forma que ocorreu com a amostra NTC-150, houve uma perda de grupos sulfônicos durante a carburação do precursor do catalisador 20 % Mo₂C/NTC-150. No entanto, essa perda foi também desprezível se comparada à quantidade total dos grupos sulfônicos incorporados à superfície do suporte.

O perfil de formação de CO durante a carburação do precursor da amostra 20 % Mo₂C/NTC-150 mostra a presença de um pico mais intenso em 625 °C, associado à formação do carvão, e dois picos bem menos intensos em 290 e 405 °C. Esses picos provavelmente são provenientes da decomposição de uma parte dos grupos funcionais oxigenados presentes na superfície dos nanotubos de carbono. No perfil de formação de H₂O observa-se a presença de um pico em 285 °C, que pode estar associado à decomposição dos grupos sulfônicos e também à perda de água de

cristalização do $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Dois picos que se sobrepõem são também observados entre 350 e 500 °C. O primeiro, em aproximadamente 380 °C, pode estar relacionado à formação do MoO_3 e o segundo, com o máximo em 405 °C, à redução deste último para formação do MoO_2 . Outros dois picos, também sobrepostos, são observados entre 530 e 670 °C, os quais estão associados ao pico mais intenso de CO, indicando que reações simultâneas de redução e carburação estão ocorrendo, formando assim o Mo_2C .

A Figura 4.15 (b) mostra que a síntese do catalisador 20 % $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NTC}$ apresentou, de um modo geral, um perfil de carburação semelhante ao obtido para o catalisador 20 % $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NTC}-150$. Para efeito de comparação, é apresentado o sinal do íon $m/z = 64$, onde se observa que não houve o aparecimento de nenhum pico. Verifica-se no perfil de formação de CO, assim como no caso anterior, a presença de um pico mais intenso em torno de 630 °C, relacionado à transformação do MoO_2 em Mo_2C , e outros dois menos intensos em 290 °C e 370 °C, os quais estão associados à decomposição de grupos oxigenados presentes na superfície do suporte (NTC). No perfil de formação de H_2O observa-se a presença de quatro picos. O primeiro, em 190 °C, pode estar relacionado a perda de água de cristalização do $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. O segundo em 380 °C e o terceiro em 430 °C aparecem sobrepostos e estão provavelmente associados a formação do MoO_3 e MoO_2 , respectivamente.

A principal diferença entre a síntese dos catalisadores 20 % $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NTC}-150$ e 20 % $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NTC}$ está no perfil de formação de água, indicando que a interação entre o $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e cada um dos suportes é diferente. De fato, enquanto que no catalisador 20 % $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NTC}$ os principais sítios de ancoramento de partículas são provavelmente os defeitos estruturais e grupamentos superficiais oxigenados presentes nos nanotubos de carbono, no 20 % $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NTC}-150$, além destes, os grupos sulfônicos podem também desempenhar este papel de ancoramento do molibdênio, confirmando assim a hipótese de que diferentes interações entre o sal precursor e os dois suportes ocorrem.

4.4.2. Difractometria de Raios X

Os catalisadores 20 % $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NTC}-150$ e 20 % $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NTC}$ na sua forma passivada foram analisados por difração de raios X e os difratogramas destas amostras são apresentados na Figura 4.16. Para efeito de comparação, os

difratogramas dos suportes e dos precursores dos catalisadores também são apresentados e os picos de difração foram identificados por comparação com fichas do banco de dados ICDD (International Center for Diffraction Data).

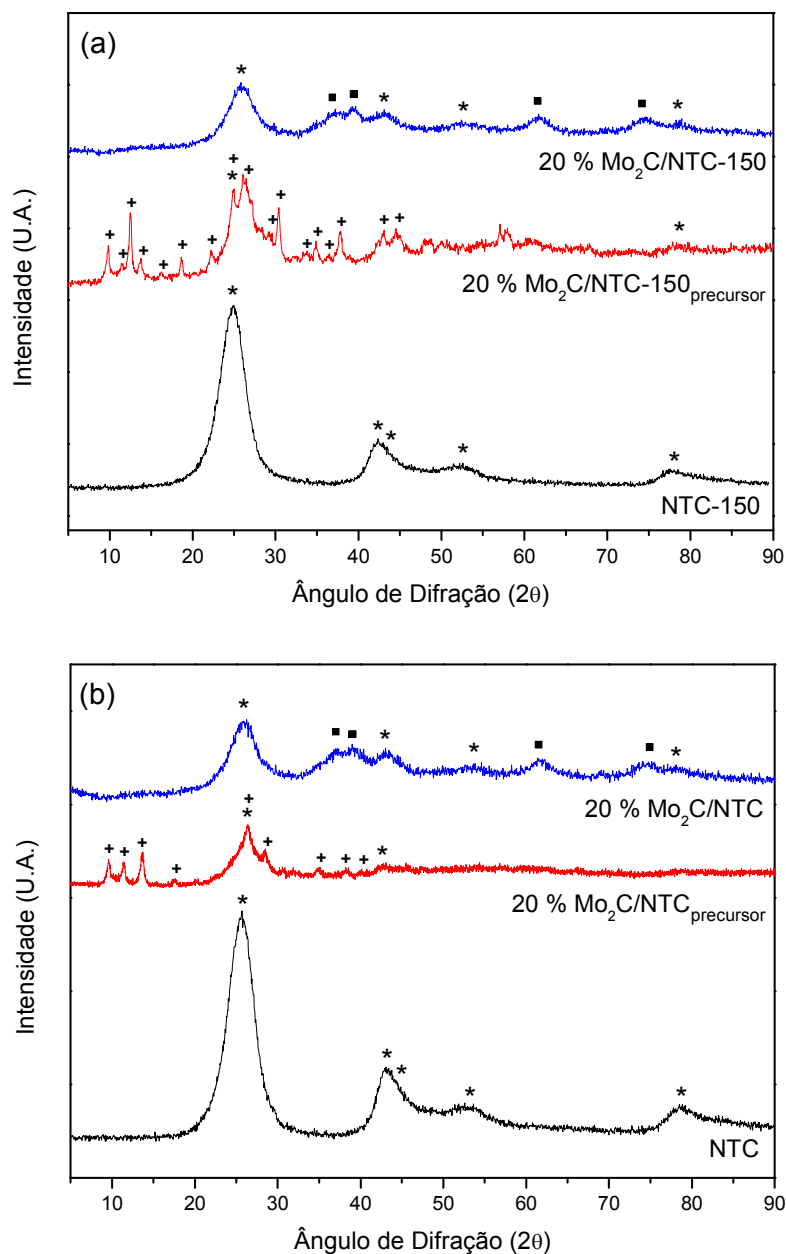


Figura 4.16: Difratogramas de raios X das amostras sintetizadas empregando os suportes NTC-150 (a) e NTC (b). (*): carbono grafitico, (+): (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O, (■): β -Mo₂C.

Nos difratogramas dos precursores dos catalisadores observa-se além da presença de picos características de carbono grafítico (ficha PDF#26-1079), difrações referentes ao $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ficha PDF#27-1013). Já as amostras 20 % $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NTC}-150$ e 20 % $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NTC}$, além dos picos características dos suportes, apresentam picos em $37,1^\circ$, 39° , $61,5^\circ$ e $74,5^\circ$, os quais são características do $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ com estrutura hexagonal (ficha PDF#35-0787). Esses resultados indicam que as condições de síntese empregadas foram adequadas para a obtenção do carbeto de molibdênio.

4.4.3. Fisissorção de N_2 e Quimissorção de CO

As medidas da área específica dos catalisadores 20 % $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NTC}-150$ e 20 % $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NTC}$ foram feitas *in situ*, conforme descrito no item 3.2.5.4, e os valores encontrados são apresentados na Tabela 4.6.

Para fins de comparação, a Tabela 4.6 apresenta também os valores de área específica dos suportes e dos precursores dos catalisadores. Observa-se que após o procedimento de impregnação do $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ nos dois suportes houve uma diminuição da área específica, que pode estar associado ao bloqueio de alguns poros gerados pelo emaranhado de nanotubos de carbono pelas partículas do sal.

Comparando-se a área específica do suporte NTC-150 e do catalisador 20 % $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NTC}-150$, verifica-se que valores similares foram obtidos. Quando a amostra NTC foi empregada como suporte observou-se, entretanto, que após a síntese do catalisador 20 % $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NTC}$ ocorreu uma diminuição do valor da área específica em relação ao suporte. Isso pode ser indício de que partículas maiores de Mo_2C foram obtidas quando a amostra NTC foi empregada como suporte, ocasionando assim o bloqueio de alguns poros. Isso pode ter ocorrido pelo fato de os principais sítios de ancoramento de Mo_2C do catalisador 20 % $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NTC}$ serem os seus defeitos estruturais e os poucos grupamentos ácidos presentes na sua superfície. Já no caso do catalisador 20 % $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NTC}-150$, além desses sítios de ancoramento, há também os grupos sulfônicos, gerando assim em uma maior dispersão das partículas de Mo_2C sobre o suporte.

Tabela 4.6: Propriedades física e química das amostras sintetizadas empregando os suportes NTC e NTC-150.

Amostra	Área Específica (m² g⁻¹)	Quimissorção de CO (μmol g⁻¹)
NTC-150	255	0
20 % Mo ₂ C/NTC-150 (precursor)	137	-
20 % Mo ₂ C/NTC-150	261	20
NTC	270	0
20 % Mo ₂ C/NTC (precursor)	144	-
20 % Mo ₂ C/NTC	213	5

A Tabela 4.6 apresenta também os valores de quimissorção de CO dos catalisadores 20 % Mo₂C/NTC-150 e 20 % Mo₂C/NTC e dos seus suportes. Os resultados mostram que a quantidade de CO quimissorvida no catalisador 20 % Mo₂C/NTC-150 foi maior que no 20 % Mo₂C/NTC, o que indica que a quantidade de sítios ativos variou em função do suporte e pode estar relacionada ao fato das partículas de Mo₂C no catalisador Mo₂C/NTC-150 estarem mais dispersas. Além disso, não ocorreu quimissorção de CO nos suportes NTC e NTC-150.

Esses resultados estão de acordo com dados da literatura que mostram que para se obter uma maior dispersão de partículas suportadas em nanotubos de carbono, a superfície desses materiais deve ser ativada pela incorporação de grupos funcionais (HULL *et al.*, 2006; LI *et al.*, 2007; KUNDU *et al.*, 2008; FIGUEIREDO e PEREIRA, 2010). Desse modo, existem fortes indícios de que os grupos sulfônicos presentes no suporte NTC-150 estão de fato atuando como sítios de ancoramento das partículas de Mo₂C, fazendo que a dispersão do catalisador seja maior na amostra 20 % Mo₂C/NTC-150.

4.4.4. Dessorção de NH₃ com Programação de Temperatura (TPD de NH₃)

A utilização de nanotubos de carbono sulfonados como suporte de Mo₂C teve como objetivo a síntese de um catalisador bifuncional, com propriedades ácidas e metálicas. No entanto, os resultados anteriores mostraram que é bastante provável que os grupos sulfônicos possam estar atuando como sítios de ancoramento do Mo₂C, o que poderia suprimir suas propriedades ácidas. Dessa forma, para verificar se sítios ácidos estavam presentes na superfície do catalisador 20 % Mo₂C/NTC-150, a técnica de TPD de NH₃ foi empregada e o valor de acidez dessa amostra é apresentado na Tabela 4.7. Para comparação, os valores de acidez do catalisador 20 % Mo₂C/NTC e dos suportes NTC-150 e NTC são também apresentados.

Tabela 4.7: Valores de acidez dos catalisadores 20% Mo₂C/NTC-150 e 20% Mo₂C/NTC.

Amostra	Acidez (μmol g ⁻¹)
NTC-150	504
20% Mo ₂ C/NTC-150	205
NTC	91
20% Mo ₂ C/NTC	41

Os resultados mostraram que as amostras contendo Mo₂C apresentam acidez, mas observou-se uma diminuição no valor em relação aos suportes. Essa acidez poder ser proveniente dos grupos sulfônicos ou outros grupos ácidos incorporados à superfície dos nanotubos de carbono, como no caso da amostra NTC, no entanto pode também ser oriunda do carbeto de molibdênio.

O β-Mo₂C é classificado como um carbeto intersticial, pois como o átomo de carbono é muito menor que o metal, ocupa os interstícios da rede cristalina. Uma característica desse tipo de material é a grande diferença de eletronegatividade entre os dois elementos, o que possibilita ocorrer transferência de carga entre o átomo de carbono e o metal. Essa transferência de carga pode resultar numa deficiência de

elétrons nos átomos de Mo (gerando uma carga positiva) e uma alta densidade eletrônica no átomo de carbono (gerando uma carga negativa), resultando no desenvolvimento de sítios ácidos e básicos. Tal fato foi verificado por BEJ *et al.* (2003) que estudaram as propriedades ácidas e básicas de Mo₂C mássico. Segundo esses autores, os sítios básicos representam aproximadamente 5 % dos sítios superficiais, enquanto que os sítios ácidos representam aproximadamente 20 %. No trabalho de SCHWARTZ *et al.* (2000) foi ainda observado que carbeto de molibdênio na forma mássica possui tanto acidez de Brønsted quanto de Lewis, sendo o número de sítios de Brønsted aproximadamente cinco vezes maior que o Lewis.

Frente ao exposto, pode-se supor então que a acidez dos catalisadores 20 % Mo₂C/NTC-150 e 20 % Mo₂C/NTC é proveniente tanto dos grupos ácidos presentes na superfície dos suportes quanto do carbeto de molibdênio. Além disso, a diminuição do valor da acidez dos catalisadores em relação aos seus suportes pode ser explicada considerando-se que parte dos grupos funcionais foram “consumidos” na ancoragem das partículas de molibdênio.

4.4.5. Microscopia Eletrônica de Varredura

Microscopia eletrônica de varredura foi empregada para avaliar se a morfologia dos nanotubos de carbono sofreu alterações após a etapa de carburação. Analisando as micrografias da Figura 4.17 observa-se que emaranhados de estruturas tubulares continuam presentes, indicando que não houve nenhuma alteração na morfologia dos suportes.

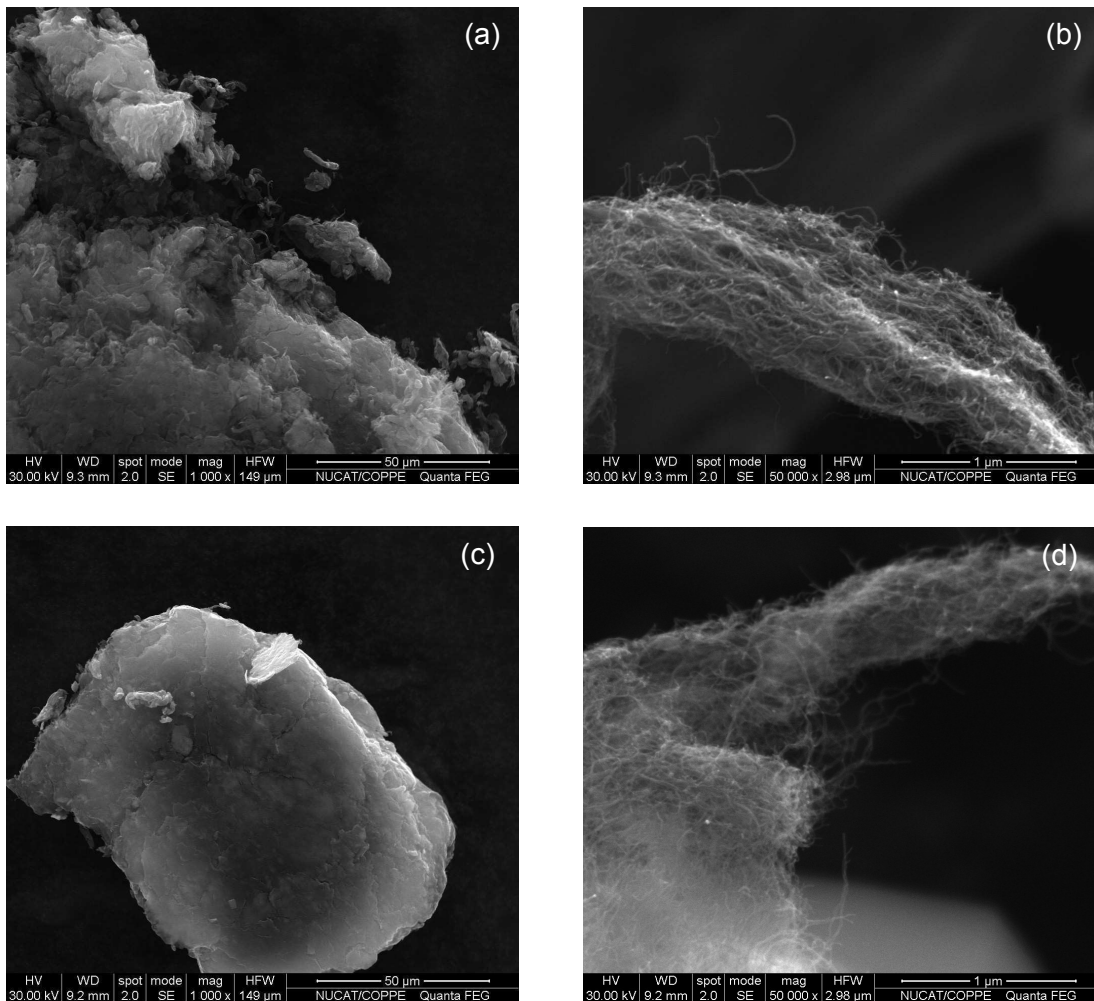


Figura 4.17: Micrografias de MEV dos catalisadores 20 % Mo₂C/NTC (a,b) e 20 % Mo₂C/NTC-150 (c,d).

Através da técnica de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) foi possível mapear o molibdênio nos catalisadores 20 % Mo₂C/NTC-150 (Figura 4.18 (a)) e 20 % Mo₂C/NTC NTC (Figura 4.18 (b)) e os resultados mostram que o mesmo está distribuído de forma homogênea sobre a superfície dos materiais.

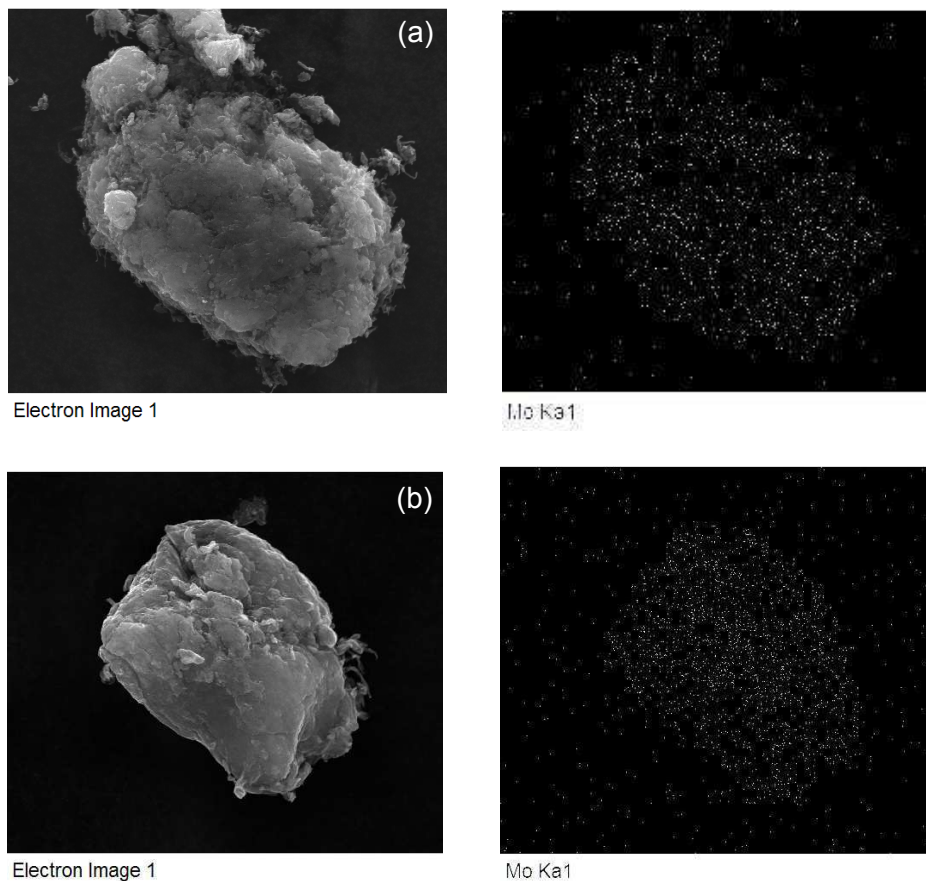


Figura 4.18: Mapeamento por EDS de molibdênio dos catalisadores 20 % Mo₂C/NTC (a) e 20 % Mo₂C/NTC-150 (b). A região da amostra onde foi feito o mapeamento é apresentada a esquerda dos seus respectivos mapas.

4.4.6. Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução foi empregada visando a determinação do tamanho de partículas do Mo₂C dos catalisadores 20 % Mo₂C/NTC-150 e 20 % Mo₂C/NTC. Entretanto, não foi possível observar as partículas de Mo₂C suportadas sobre nanotubos de carbono, como mostram as Figuras 4.19 (a-d).

Embora alguns artigos reportem o uso dessa técnica para estudar partículas de Mo₂C suportadas em materiais com base em carbono (LI *et al.*, 2007; PANG *et al.*, 2012), segundo HAN *et al.* (2011), utilizando condições de análise similares às

empregadas nesta tese, é difícil distinguir partículas de Mo_2C de nanotubos de carbono.

No entanto, as micrografias apresentadas nas Figuras 4.19 (a-d) são bastante úteis para complementar o estudo morfológico realizado por microscopia eletrônica de varredura, já que é possível observar que as paredes dos nanotubos de carbono empregados como suporte dos catalisadores 20 % $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NTC}$ -150 e 20 % $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NTC}$ não sofreram danos após a etapa de carburação.

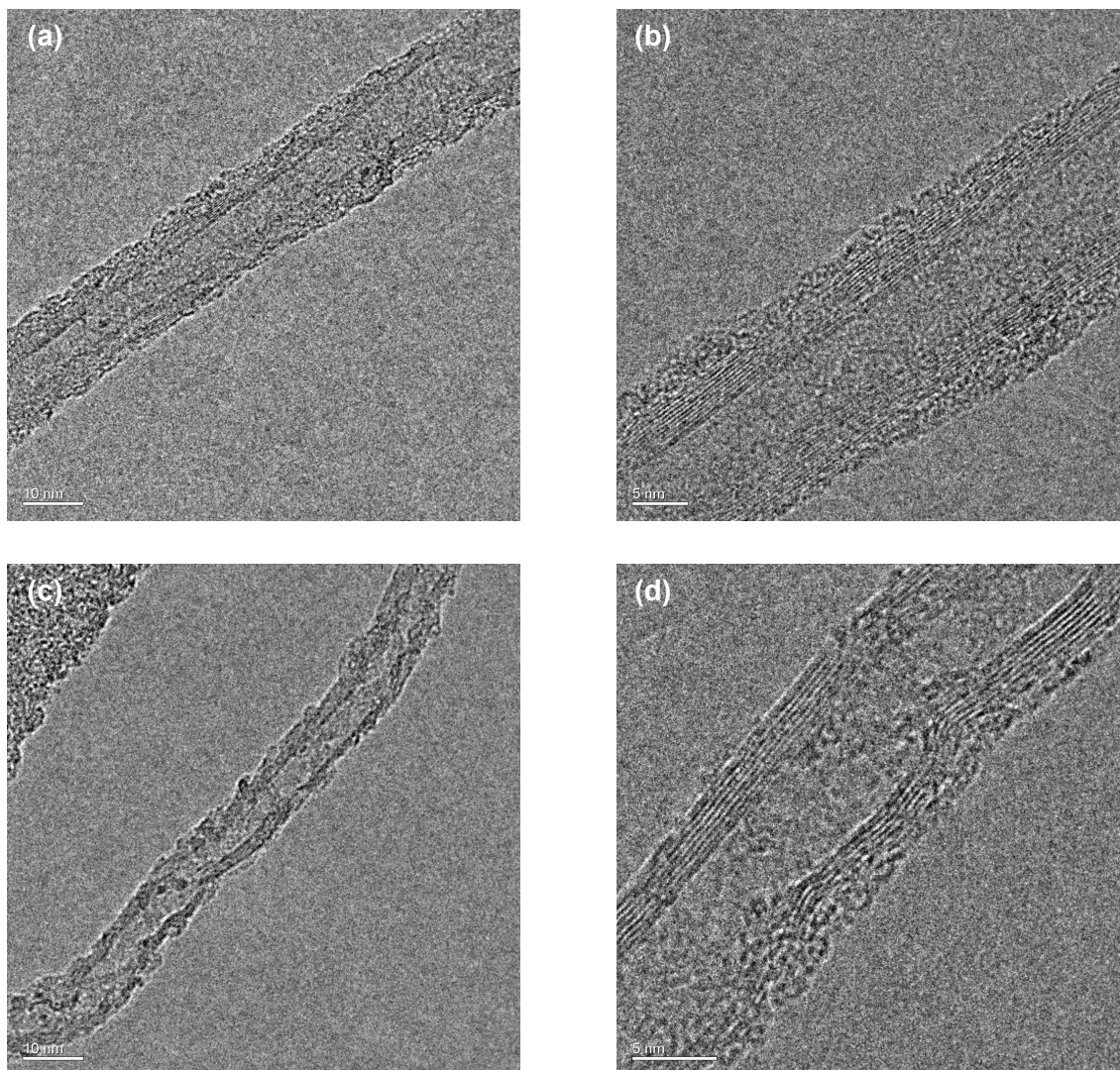


Figura 4.19: Micrografias de HRTEM dos catalisadores 20 % $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NTC}$ (a,b) e 20 % $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NTC}$ -150 (c,d).

4.5. CONVERSÃO DO ÁCIDO LEVULÍNICO A γ -VALEROLACTONA EMPREGANDO OS CATALISADORES 20% Mo₂C/NTC-150 e 20% Mo₂C/NTC

Como não existem trabalhos na literatura empregando Mo₂C na síntese da γ -valerolactona a partir da hidrogenação do ácido levulínico, inicialmente foi feito um estudo com o catalisador 20 % Mo₂C/NTC-150 a fim de determinar as condições adequadas de reação. Para isso, diferentes pressões (10, 30 e 50 bar) e temperaturas (50, 100, 150 e 200 °C) foram empregadas. Vale ressaltar que, de forma a garantir que o sistema operasse no regime trifásico, em todas as condições reacionais utilizadas a água encontrava-se no estado líquido.

A Tabela 4.8 apresenta os valores de conversão e de seletividade obtidos empregando-se o catalisador 20 % Mo₂C/NTC-150 nas diferentes pressões e temperaturas. Os resultados mostram que elevadas conversões do ácido levulínico foram obtidas, chegando a alcançar 100 % a 200 °C para as pressões de 30 e 50 bar. Além disso, na maioria das condições de síntese utilizadas, uma seletividade de 100 % a γ -valerolactona foi alcançada. A exceção foi para a reação realizada a 50 bar e 200 °C onde, de acordo com a distribuição de produtos, foi observado a formação de 2,5 % de 1,4-pentanodiol, o qual é formado pela hidrogenação da γ -valerolactona que ocorre normalmente a elevadas pressões e temperaturas (DU *et al.*, 2012). É provável então que, no sistema empregado, em pressões e temperaturas superiores a 50 bar e 200 °C ocorra uma diminuição da seletividade devido a subsequente hidrogenação da γ -valerolactona.

Tabela 4.8: Hidrogenação do ácido levulínico a γ -valerolactona (GVL) empregando o catalisador 20 % Mo₂C/NTC-150.

Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Conversão (%)	Seletividade a GVL (%)
10	50	0	-
	100	11	100
	150	31	100
30	50	0	-
	100	11	100
	150	58	100
	200	100	100
50	50	0	-
	100	19	100
	150	76	100
	200	100	< 100

Representando os dados da Tabela 4.8 graficamente, foi possível observar o efeito da temperatura e pressão na reação de hidrogenação do ácido levulínico, como mostra a Figura 4.20. Observa-se que com o aumento da temperatura houve um aumento da conversão e isso ocorreu devido a reação não ter sido conduzida em condições de equilíbrio. Foi também observado que a 50 °C, nas três diferentes pressões, não ocorreu reação.

Com relação à variação de pressão, apresentado na Figura 4.20 (b), observa-se que a 100 °C o aumento da pressão de 10 para 30 bar não acarretou em modificação no valor de conversão, enquanto que aumentando-se para 50 bar um pequeno aumento da conversão foi obtido. A 150 °C observa-se que a elevação da

pressão é acompanhada pelo aumento da conversão. Já a 200 °C, onde a reação foi feita apenas nas pressões de 30 e 50 bar, não houve modificação na conversão com o aumento da pressão.

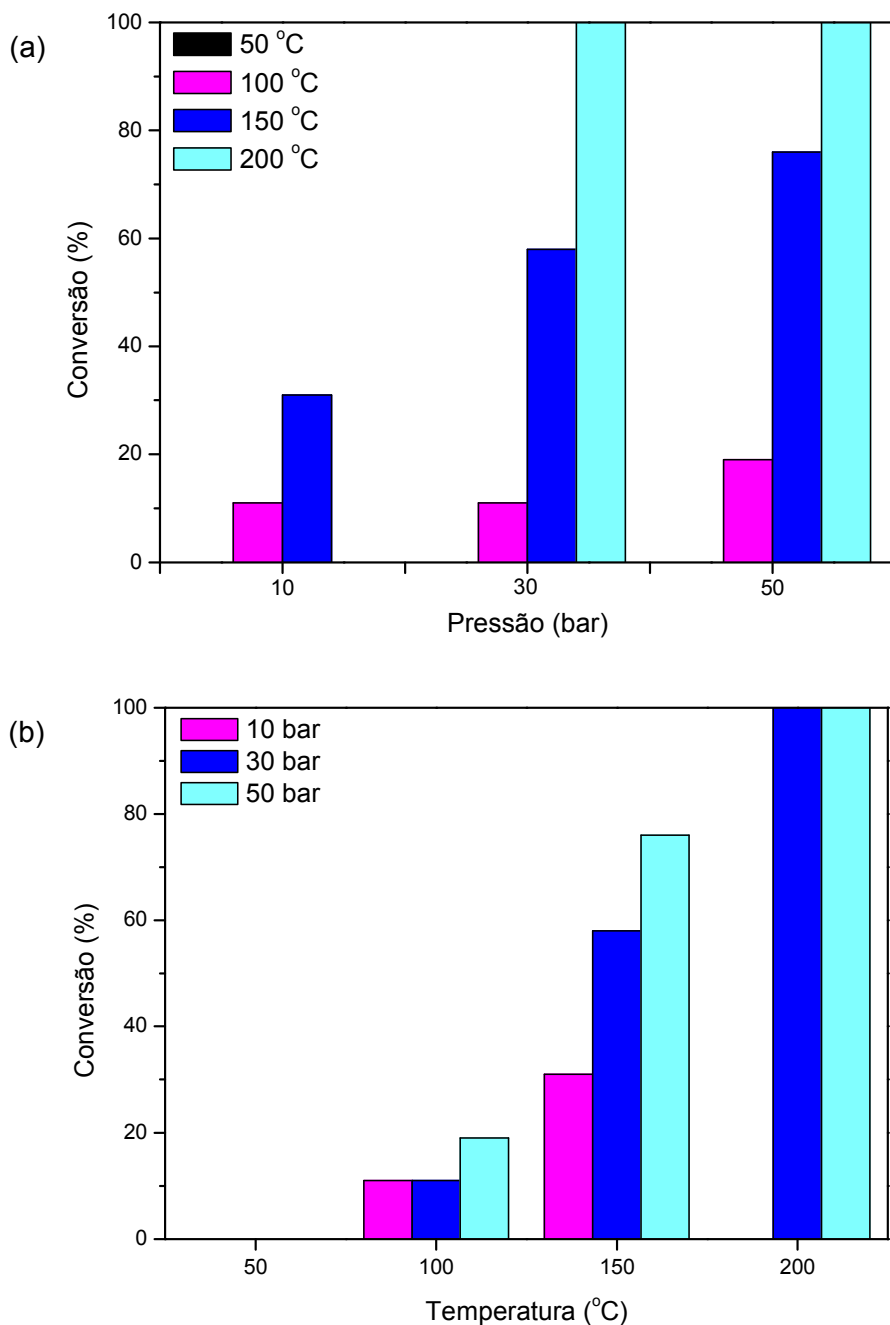


Figura 4.20: Influência da temperatura (a) e da pressão (b) sobre a conversão do ácido levulínico a γ -valerolactona.

Os resultados da hidrogenação do ácido levulínico mostraram também que para 9 h de reação o catalisador 20 % Mo₂C/NTC-150 não sofreu desativação em nenhuma das condições de síntese empregadas. Um teste de longa duração (24 h) foi efetuado empregando pressão de 30 bar e temperatura de 150 °C não tendo sido observada desativação.

De posse dos resultados anteriores, para realização do teste catalítico com a amostra 20 % Mo₂C/NTC foi empregado a pressão de 30 bar e a temperatura de 150 °C. Nessas mesmas condições foram realizados os testes em branco e com os suportes, de modo a verificar se estes apresentariam alguma atividade na reação, e os resultados são apresentados na Tabela 4.9.

Tabela 4.9: Hidrogenação do ácido levulínico a γ -valerolactona (GVL) a 30 bar e a 150 °C.

Catalisador	Conversão (%)	Seletividade a GVL (%)
20 % Mo₂C/NTC	40	100
NTC-150	0	-
NTC	0	-
Branco	0	-

Observou-se que tanto no teste em branco quanto nos testes empregando os suportes não houve conversão do ácido levulínico. Já no teste realizado com o catalisador 20 % Mo₂C/NTC uma conversão de 40 % foi alcançada com 100 % de seletividade a γ -valerolactona. Vale também ressaltar que não foi observada desativação do catalisador após 9 h de reação.

A produção da γ -valerolactona a partir do ácido levulínico pode ocorrer por dois diferentes mecanismos que envolvem diferentes intermediários de síntese: (i) a γ -valerolactona e (ii) o ácido γ -hidroxivalérico, como apresentado na Figura 2.7 do capítulo 2. A rota envolvendo a γ -valerolactona ocorre normalmente em temperaturas mais elevadas, em geral superiores a 300 °C, e/ou na presença de ácido fortes, pois o

ácido levulínico sofre primeiramente uma desidratação para posteriormente ser hidrogenado a γ -valerolactona. Já na rota do ácido γ -hidroxivalérico, o ácido levulínico é primeiramente hidrogenado e o intermediário formado sofre então uma desidratação para formar a γ -valerolactona. Com os resultados de caracterização dos catalisadores 20 % Mo₂C/NTC-150 e 20 % Mo₂C/NTC apresentados seria possível sugerir que devido a presença de sítios ácidos nesses materiais, a reação estaria ocorrendo através da formação da angélica lactona. No entanto, se isso fosse verdade, seria esperado que houvesse formação desse composto durante a reação empregando a amostra NTC-150, a qual possui sítios ácidos na sua superfície. Assim, pode-se supor que a conversão do ácido levulínico a γ -valerolactona empregando os catalisadores de carbeto de molibdênio ocorreu pela rota que envolve o ácido γ -hidroxivalérico onde primeiramente ocorre uma etapa de hidrogenação.

De modo a comparar a atividade dos catalisadores, as taxas de reação e o TOF dos mesmos foram calculados e são apresentados na Tabela 4.10. Verifica-se que enquanto a taxa de reação praticamente não variou de um catalisador para o outro, o TOF foi ligeiramente maior para o 20 % Mo₂C/NTC.

Com os resultados de caracterização apresentados é possível supor que partículas maiores de carbeto de molibdênio foram formadas no catalisador 20 % Mo₂C/NTC. No entanto, essa amostra apresentou uma atividade catalítica maior que a 20 % Mo₂C/NTC-150, podendo-se então suspeitar que a reação de conversão do ácido levulínico a γ -valerolactona é sensível à estrutura. Entretanto, estudos adicionais devem ser efetuados para confirmar essa hipótese já que os valores de TOF não são diferentes o suficiente para suportar uma afirmação mais conclusiva.

O catalisador 20 % Mo₂C/NTC, embora tenha apresentado uma atividade catalítica por sítio ligeiramente maior que o 20 % Mo₂C/NTC-150, conduziu a uma menor conversão do ácido levulínico. Isso ocorreu porque para realização dos testes catalíticos a mesma quantidade dos dois catalisadores foi empregada e, dessa forma, um menor número de sítios ativos estava presente durante o teste realizado com o catalisador 20 % Mo₂C/NTC.

Tabela 4.10: Taxa de reação e TOF dos catalisadores 20% Mo₂C/NTC-150 e 20% Mo₂C/NTC.

Amostra	^a Taxa de Reação x 10 ⁵	^b TOF x 10 ²
20 % Mo ₂ C/NTC-150	3,4	2,8
20 % Mo ₂ C/NTC	2,9	9,7

^a Taxa de Reação em $mol_{HLev} g_{cat}^{-1} min^{-1}$

^b TOF em s^{-1}

Ao se comparar os resultados obtidos com dados da literatura é possível concluir que os catalisadores 20 % Mo₂C/NTC-150 e 20 % Mo₂C/NTC mostraram-se bastante promissores para serem empregados na reação de conversão do ácido levulínico a γ -valerolactona. A atividade catalítica desses materiais foi comparável a de catalisadores que apresentam excelentes resultados nessa reação, como mostra a Tabela 4.11. Os catalisadores com base em carbeto de molibdênio apresentaram também a vantagem de serem 100 % seletivos a γ -valerolactona e, além disso, são mais baratos que os baseados em metais nobres normalmente empregados.

Tabela 4.11: Valores de TOF e seletividade de catalisadores empregados na literatura e as condições reacionais utilizadas para conversão do ácido levulínico a γ -valerolactona.

Catalisador	Condições Reacionais	Seletividade (%)	TOF x 10 ² (s ⁻¹)	Referência
5 % Ru/C + Amberlyst-70	- 30 bar / 70 °C - reator batelada - solvente: água	99,9	16	GALLETTI <i>et al.</i> , 2012
5 % Ru/C	- 35 bar / 180 °C - reator contínuo - solvente: 2-sec-butil-fenol	77	5,1	WETTSTEIN <i>et al.</i> , 2012
5 % Ru/Al ₂ O ₃	- 50 bar / 140 °C - reator batelada - solvente: água	98	16	DELHOMME <i>et al.</i> , 2013

O bom desempenho catalítico dos catalisadores 20 % Mo₂C/NTC-150 e 20 % Mo₂C/NTC pode estar relacionado não somente ao fato do carbeto de molibdênio ser ativo na hidrogenação do ácido levulínico mas também à presença de sítios ácidos nesses materiais pois, como mostrado por GALLETTI *et al.* (2012), a presença de um co-catalisador ácido no meio reacional aumenta a taxa de reação.

Outro fator que pode ter contribuído para o bom desempenho desses catalisadores foi a utilização de água como solvente. Segundo PALKOVITS *et al.* (2012) o uso da água favorece a hidrogenação do ácido levulínico já que o H₂ é mais solúvel neste solvente do que em outros comumente empregados na literatura, como alcoóis e 1,4-dioxano. Além disso, o emprego da água como solvente torna não somente o processo mais sustentável como também mais econômico. Como a produção do ácido levulínico a partir da biomassa é feita em meio aquoso, o produto obtido poderia ser diretamente hidrogenado, eliminando etapas de purificação e diminuindo ainda mais o custos de produção da γ -valerolactona.

5. CONCLUSÃO

Com os resultados apresentados anteriormente pode-se concluir que:

Grupos sulfônicos foram incorporados na superfície de nanotubos de carbono através de um tratamento com ácido sulfúrico concentrado sem causar danos à sua estrutura. Com o aumento da temperatura de sulfonação houve um decréscimo da quantidade de sítios ácidos incorporados, o que ocorreu devido a temperatura de tratamento ser próxima da de decomposição dos grupos sulfônicos.

Nanotubos de carbono sulfonados foram eficientes como catalisador na reação de esterificação do ácido levulínico para produção do levulinato de etila, apresentando atividade catalítica por sítio ativo superior à da resina Amberlyst-15, mesmo apresentando uma quantidade de sítios ácidos bem menor que esta última. Entretanto, enquanto a Amberlyst-15 pode ser reutilizada em diversos ciclos de reação, nanotubos de carbono sulfonados perdem sua atividade devido a uma forte adsorção do ácido levulínico nos sítios ácidos.

Catalisadores de carbeto de molibdênio suportados em nanotubos de carbono foram sintetizados com sucesso pelo método da carburação com programação de temperatura. Catalisadores com propriedades ácidas e metálicas foram obtidos embora uma quantidade de sítios ácidos maior tenha sido obtido quando nanotubos de carbono sulfonados foram empregados. No entanto, uma parte dos grupos sulfônicos atuou como sítio de ancoramento de partículas de carbeto e, dessa forma, houve uma diminuição do valor de acidez após o procedimento de carburação. Por outro lado, partículas de Mo_2C mais dispersas foram obtidas sobre os nanotubos de carbono sulfonados.

Os catalisadores 20 % $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NTC}-150$ e 20 % $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NTC}$ foram ativos na reação de conversão do ácido levulínico a γ -valerolactona, alcançando elevadas conversões e seletividades. A partir dos valores de TOF obtidos foi observado que o catalisador 20 % $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NTC}$ foi ligeiramente mais ativo mesmo tendo apresentado uma menor dispersão da fase ativa. Além disso, a atividade desses catalisadores é comparável a de materiais bastante ativos empregados na literatura, normalmente a base de metais nobres.

6. SUGESTÕES

Para trabalhos futuro sugere-se:

Empregar a técnica de DRIFTS para tentar identificar os grupos funcionais presentes na superfície dos nanotubos de carbono sulfonados e nos nanotubos de carbono originais e assim suportar os resultados obtidos a partir da técnica de decomposição com programação de temperatura. É importante ressaltar que a técnica de espectroscopia no infravermelho foi empregada na tentativa de realizar essa identificação, no entanto, devido aos nanotubos de carbono serem materiais muito escuros, isso não foi possível.

Determinar o tamanho de partícula do carbeto de molibdênio suportado nos nanotubos de carbono originais e nos nanotubos sulfonados para verificar se de fato a presença dos grupos sulfônicos conduziu a formação de partículas menores sobre o suporte.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BADDOUR, C. E., BRIENS, C., 2005, "Carbon Nanotube Synthesis: A Review", *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, v. 3, Review R3.
- BARTHOS, R., SOLYMOSI, F., 2007, "Hydrogen production in the decomposition and steam reforming of methanol on Mo₂C/carbon catalysts", *Journal of Catalysis*, v. 249, pp. 289-299.
- BARTHOS, R., SZÉCHENYI, A., SOLYMOSI, F., 2008, "Efficient H₂ Production from Ethanol over Mo₂C/C Nanotube Catalyst", *Catalysis Letters*, v. 120, pp. 161–165.
- BEJ, S.K., BENNETT, C.A., THOMPSON, L.T., 2003, "Acid and base characteristics of molybdenum carbide catalyst", *Applied Catalysis A: General*, v. 250, pp. 197-208.
- BELIN, T., EPRON, F., 2005, "Characterization Methods of Carbon Nanotubes: A Review", *Materials Science and Engineering B*, v. 119, pp. 105-118.
- BERTEAU, P., DELMON, B., 1989, "Modified Aluminas: Relationship Between Activity in 1-Butanol Dehydration and Acidity Measured by NH₃ TPD", *Catalysis Today*, v. 5, pp. 121-137.
- BOURNE, R.A., STEVENS, J.G., KE, J., POLIAKOFF, M., 2007, "Maximising opportunities in supercritical chemistry: the continuous conversion of levulinic acid to γ -valerolactone in CO₂", *Chemical Communications*, pp. 4632–4634.
- BOZELL, J.J., MOENS, L., ELLIOTT, D.C., WANG, Y., NEUENSWANDER, G.G., FITZPATRICK, S.W., BILSKI, R.J., JARNEFELD, J.L., 2000, "Production of levulinic acid and use as a platform chemical for derived products", *Resources, Conservation and Recycling*, v. 28, pp. 227–239.
- CARDOZO FILHO, L., comunicação pessoal.
- CELZARD, A., MARÉCHÉ, J. F., FURDIN, G., FIERRO, V., SAYAG, C., PIELASZEK, J., 2005, "Preparation and catalytic activity of active carbon-supported Mo₂C nanoparticles", *Green Chemistry*, v. 7, pp. 784–792.

- CHANG, C., XU, G., JIANG, X., 2012, "Production of ethyl levulinate by direct conversion of wheat straw in ethanol media", *Bioresource Technology*, v. 121, pp. 93–99.
- CHEN, W.F., WANG, C.H., SASAKI, K., MARINKOVIC, N., XU, W., MUCKERMAN, J.T., ZHU, Y., ADZIC, R.R., 2013, "Highly active and durable nanostructured molybdenum carbide electrocatalysts for hydrogen production", *Energy & Environmental Science*, v. 6, pp. 943-951.
- DELHOMME, C., SCHAPER, L.A., PREBE, M.Z., SIEBER, C.R., BOTZ, D.W., KUHN, F.E., 2013, "Catalytic hydrogenation of levulinic acid in aqueous phase", *Journal of Organometallic Chemistry*, v. 724, pp. 297-299.
- DENG, W., TAN, X., FANG, W., ZHANG, Q., WANG, Y., 2009, "Conversion of Cellulose into Sorbitol over Carbon Nanotube-Supported Ruthenium Catalyst", *Catalysis Letters*, v. 133, pp. 167–174.
- DING, B., ZHANG, G., 2010, "Manufacture of ethyl levulinate for, e.g. food industry, involves heating base material containing levulinic acid solution, ethanol and sulfuric acid, discharging, adding feeding solution and recovering", Patent number CN101619024-A.
- DORA, S., BHASKAR, T., SINGH, R., NAIK, D.V., ADHIKARI, D.K., 2012, "Effective catalytic conversion of cellulose into high yields of methyl glucosides over sulfonated carbon based catalyst", *Bioresource Technology*, v. 120, pp. 318–321.
- DRESSELHAUS, M. S., DRESSELHAUS, G., SAITO, R., 1995, "Physics of Carbon Nanotubes", *Carbon*, v. 33, pp. 883-891.
- DU, X.L., BI, Q.Y., LIU, Y.M., CAO, Y., HE H.Y., FAN, K.N., 2012, "Tunable copper-catalyzed chemoselective hydrogenolysis of biomass-derived γ -valerolactone into 1,4-pentanediol or 2-methyltetrahydrofuran", *Green Chemistry*, v. 14, pp. 935-939.
- ESWARAMOORTHY, M., SEN, R., RAO, C.N.R., 1999, "A study of micropores in single-walled carbon nanotubes by the adsorption of gases and vapors", *Chemical Physics Letters*, v. 304, pp. 207-210.

- FERNANDES, D.R., ROCHA, A.S., MAI, E.F., MOTA, C.J.A., DA SILVA, V.T., 2012, "Levulinic acid esterification with ethanol to ethyl levulinate production over solid acid catalysts", *Applied Catalysis A: General*, v. 425– 426, pp. 199– 204.
- FIGUEIREDO, J.L., PEREIRA, M.F.R., 2010, "The Role of Surface Chemistry in Catalysis with Carbons", *Catalysis Today*, v. 150, pp. 2-7.
- FRIJA, L.M.T., AFONSO, C.A.M., 2012, "Amberlyst-15: a reusable heterogeneous catalyst for the dehydration of tertiary alcohols", *Tetrahedron*, v. 68, pp. 7414-7421.
- GALLETTI, A.M.R., ANTONETTI, C., DE LUISE, V., MARTINELLI, M., 2012, "A sustainable process for the production of γ -valerolactone by hydrogenation of biomass-derived levulinic acid", *Green Chemistry*, v. 14, pp. 688–694.
- GAO, Q., ZHANG, C., WANG, S., SHEN, W., ZHANG, Y., XU, H., TANG, Y., 2010, "Preparation of supported Mo₂C-based catalysts from organic–inorganic hybrid precursor for hydrogen production from methanol decomposition", *Chemical Communications*, v. 46, pp. 6494–6496.
- GHORPADE, V.M., HANNA, M.A., 1999, "Method and Apparatus for Production of Levulinic Acid via Reactive Extrusion", United States Patent 5859263.
- GIRISUTA, B., JANSSEN, L. P. B. M., HEERES, H.J., 2006, "A Kinetic Study on the Conversion of Glucose to Levulinic Acid", *Chemical Engineering Research and Design*, v. 84(A5), pp. 339–349.
- GOUDRIAAN, F., PEFEROEN, D.G.R., 1990, "Liquid Fuels from Biomass Via a Hydrothermal Process", *Chemical Engineering Science*, v. 45., pp. 2729-2734.
- HAN, J., DUAN, J., CHEN, P., LOU, H., ZHENG, X., HONG, H., 2011, "Nanostructured molybdenum carbides supported on carbon nanotubes as efficient catalysts for one-step hydrodeoxygenation and isomerization of vegetable oils", *Green Chemistry*, v. 13, pp. 2561-2568.

- HARA, M., YOSHIDA, T., TAKAGAKI, A., TAKATA, T., KONDO, J.N., HAYASHI, S., DOMEN, K., 2004, "A Carbon Material as a Strong Protonic Acid", *Angewandte Chemie International Edition*, v. 43, pp. 2955–2958.
- HAYES, D.J., 2009, "An examination of biorefining processes, catalysts and challenges", *Catalysis Today*, v. 145, pp. 138–151.
- HEERES, H., HANDANA, R., CHUNAI, D., RASRENDRA, C.B., GIRISUTA, B., HEERES, H.J., 2009, "Combined dehydration/(transfer)-hydrogenation of C6-sugars (D-glucose and D-fructose) to γ -valerolactone using ruthenium catalysts", *Green Chemistry*, v. 11, pp. 1247–1255.
- HENGNE, A.M., RODE, C.V., 2012, "Cu–ZrO₂ nanocomposite catalyst for selective hydrogenation of levulinic acid and its ester to γ -valerolactone", *Green Chemistry*, v. 14, pp.1064–1072.
- HERNADI, K., SISKÁ, A., THIÊN-NGA, L., FORRÓ, L., KIRICSI, I., 2001, "Reactivity of different kinds of carbon during oxidative purification of catalytically prepared carbon nanotubes", *Solid State Ionics*, v. 141–142, pp. 203–209.
- HORVÁTH, I.T., MEHDI, H., FÁBOS, V., BODA, L., MIKA, L.T., 2008, " γ -Valerolactone - a sustainable liquid for energy and carbon-based chemicals", *Green Chemistry*, v. 10, pp. 238–242.
- HULL, R.V., LI, L., XING, Y., CHUSUEI, C.C., 2006, "Pt Nanoparticle Binding on Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes", *Chemistry of Materials*, v. 18, pp. 1780-1788.
- IJIMA, S., 1991, "Helical microtubules of graphitic carbon", *Nature* v. 354, pp. 56-58.
- JORIO, A., PIMENTA, M.A., FILHO, A.G.S., SAITO, R., DRESSELHAUS, G., DRESSELHAUS, M.S., 2003, "Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering", *New Journal of Physics*, v. 5, pp. 139.1–139.17.
- JOSHI, H., MOSER, B.R., TOLER, J., SMITH, W.F., WALKER, T., 2011, Ethyl levulinate: A potential bio-based diluent for biodiesel which improves cold flow properties, *Biomass and Bioenergy*, v. 35, pp. 3262-3266.

- KANG, J., ZHANG, S., ZHANG, Q., WANG Y., 2009, "Ruthenium Nanoparticles Supported on Carbon Nanotubes as Efficient Catalysts for Selective Conversion of Synthesis Gas to Diesel Fuel", *Angewandte Chemie International Edition*, v. 48, pp. 2565–2568.
- KITIYANAN, B., ALVAREZ, W.E., HARWELL, J.H., RESASCO, D.E., 2000, "Controlled production of single-wall carbon nanotubes by catalytic decomposition of CO on bimetallic Co–Mo catalysts", *Chemical Physics Letters*, v. 317, pp. 497–503.
- KUKOVECZ, A., KRAMBERGER, CH., HOLZINGER, M., KUZMANY, H., SCHALKO, J., MANNSBERGER, M., HIRSCH A., 2002, "On the Stacking Behavior of Functionalized Single-Wall Carbon Nanotubes", *Journal of Physical Chemistry B*, v. 106, pp. 6374-6380.
- KUNDU, S., WANG, Y., XIA, W., MUHLER, M., 2008, "Thermal Stability and Reducibility of Oxygen-Containing Functional Groups on Multiwalled Carbon Nanotube Surfaces: A Quantitative High-Resolution XPS and TPD/TPR Study", *Journal of Physical Chemistry*, v. 112, pp. 16869-16878.
- LANGE, J.P., GRAAF, W.D.v.d., HAAN, R.J., 2009, "Conversion of Furfuryl Alcohol into Ethyl Levulinate using Solid Acid Catalysts", *ChemSusChem*, v. 2, pp. 437-441.
- LANGE, J.P., VESTERING, J.Z., HAAN, R.J., 2007, "Towards 'bio-based' Nylon: conversion of γ -valerolactone to methyl pentenoate under catalytic distillation conditions", *Chemical Communications*, pp. 3488–3490.
- LECLERCQ, G., KAMAL, M., LAMONIER, J.F., FEIGENBAUM, L., MALFOY, P., LECLERCQ, L., 1995, "Treatment of bulk group VI transition metal carbides with hydrogen and oxygen", *Applied Catalysis A*, v. 121, pp. 169-190.
- LEE, D., 2013, "Preparation of a Sulfonated Carbonaceous Material from Lignosulfonate and Its Usefulness as an Esterification Catalyst", *Molecules*, v. 18, pp. 8168-8180.
- LEE, J.S., OYAMA, S.T., BOUDART, M., 1987, "Synthesis of Unsupported Powders", *Journal of Catalysis*, v. 106, pp. 125-133.
- LEONARD, R.H., 1956, "Levulinic Acid as a Basic Chemical Raw Material", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 48, pp. 1331-1341.

- LI, X., MA, D., CHEN, L., BAO, X., 2007, "Fabrication of molybdenum carbide catalysts over multi-walled carbon nanotubes by carbothermal hydrogen reduction", *Catalysis Letters*, v. 116, pp. 63-69.
- LI, Z., WNETRZAK, R., KWAPINSKI, W., LEAHY, J.J., 2012, "Synthesis and Characterization of Sulfated TiO₂ Nanorods and ZrO₂/ TiO₂ Nanocomposites for the Esterification of Biobased Organic Acid", *Applied Materials & Interfaces*, v. 4, pp. 4499-4505.
- LIU, F., SUN, J., SUN, Q., ZHU, L., WANG, L., MENG, X., QI, C., XIAO, F.S., 2012, "High-temperature synthesis of magnetically active and SO₃H-functionalized ordered mesoporous carbon with good catalytic performance", *Catalysis Today*, v. 186, pp. 115-120.
- LIU, T., LI, Z., LI, W., SHI, C., WANG, Y., 2013, "Preparation and characterization of biomass carbon-based solid acid catalyst for the esterification of oleic acid with methanol", *Bioresource Technology*, v. 133, pp. 618-621.
- LOBO, A.O., MARTIN, A.A., ANTUNES, E.F., TRAVA-AIROLDI, V.J., CORAT, E.J., 2005, "Caracterização de Materiais Carbonosos por Espectroscopia Raman", *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, v. 24, pp. 98-103.
- LOMBA, L., GINER, B., BANDRÉS, I., LAFUENTE, C., PINO, M.R., 2011, "Physicochemical properties of green solvents derived from biomass", *Green Chemistry*, v. 13, pp. 2062-2070.
- MAITI, A., 2011, "Energetic stability of hydrogen-chemisorbed carbon nanotube structures", *Chemical Physics Letters*, v. 508, pp. 107-110.
- MANZER, L.E., 2005, "Preparation of levulinic acid esters from angelica lactone and alcohols", WO Patent 2005/097723.
- MAO, R.L.V., ZHAO, Q., DIMA, G., PETRACCONE, D., 2011, "New Process for the Acid-Catalyzed Conversion of Cellulosic Biomass (AC3B) into Alkyl Levulinates and Other Esters Using a Unique One-Pot System of Reaction and Product Extraction", *Catalysis Letters*, v. 141, pp. 271-276.

- MELERO, J.A., MORALES, G., IGLESIAS, J., PANIAGUA, M., HERNÁNDEZ, B., PENEDO, S., 2013, "Efficient conversion of levulinic acid into alkyl levulinates catalyzed by sulfonic mesostructured silicas", *Applied Catalysis A: General*, v. 466, pp. 116–122.
- NAKAJIMA, K., HARA, M., 2012, "Amorphous Carbon with SO₃H Groups as a Solid Brønsted Acid Catalyst", *ACS Catalysis*, v. 2, pp. 1296–1304.
- NANDIWALE, K.Y., SONAR, S.K., NIPHADKAR, P.S., JOSHI, P.N., DESHPANDE, S.S., PATIL, V.S., BOKADE, V.V., 2013, "Catalytic upgrading of renewable levulinic acid to ethyl levulinate biodiesel using dodecatungstophosphoric acid supported on desilicated H-ZSM-5 as catalyst", *Applied Catalysis A: General*, v. 460–461, pp. 90–98.
- NILSSON, A., BHOWMICK, R., RAJASEKARAN, S., FRIEBEL, D., BEASLEY, C., JIAO, L., OGASAWARA, H., DAI, H., CLEMENS, B., 2011, "Hydrogen Spillover in Pt-Single-Walled Carbon Nanotube Composites: Formation of Stable C-H Bonds", *Journal of the American Chemical Society*, v. 133, pp. 5580–5586.
- OLIVEIRA, B.L., 2009, *Síntese de Nanotubos de Carbono (NTC) por Deposição Química de Vapor Empregando Fe/CaCO₃ e Fe/NTC como Catalisador*. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- ORTIZ-CERVANTES, C., GARCÍA, J.J., 2013, "Hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone using ruthenium nanoparticles", *Inorganica Chimica Acta*, v. 397, pp. 124–128.
- OYAMA, S.T., 1992, "Preparation and Catalytic Properties of Transition Metal Carbides and Nitrides", *Catalysis Today*, v. 15, pp. 179-200.
- PAL, R., SARKAR, T., KHASNOBIS, S., 2012, "Amberlyst-15 in organic synthesis", *Arkivoc*, v. i, pp. 570-609.
- PALKOVITS, R., AL-SHAAL, M.G., WRIGHT, W.R.H., 2012, "Exploring the ruthenium catalysed synthesis of γ -valerolactone in alcohols and utilization of mild solvent-free reaction conditions", *Green Chemistry*, v. 14, pp. 1260 –1263.
- PAN, X., FAN, Z., CHEN, W., DING, Y., LUO, H., BAO, X., 2007, "Enhanced ethanol production inside carbon-nanotube reactors containing catalytic particles", *Nature Materials*, v. 6, pp. 507-511.

- PANG, M., LI, C., DING, L., ZHANG, J., SU, D., LI, W., LIANG, C., 2010, "Microwave-Assisted Preparation of Mo₂C/CNTs Nanocomposites as Efficient Electrocatalyst Supports for Oxygen Reduction Reaction", *Industrial & Engineering Chemistry Research.*, v. 49, pp. 4169–4174.
- PANG, M., LIU, C., XIA, W., MUHLER, M., LIANG, C., 2012, "Activated carbon supported molybdenum carbides as cheap and highly efficient catalyst in the selective hydrogenation of naphthalene to tetralin", *Green Chemistry*, v. 14, pp. 1272-1276.
- PASQUALE, G., VÁZQUEZ, P., ROMANELLI, G., BARONETTI, G., 2012, "Catalytic upgrading of levulinic acid to ethyl levulinate using reusable silica-included Wells-Dawson heteropolyacid as catalyst", *Catalysis Communications*, v. 18, pp. 115–120.
- PENG, F., YU, H., JIN, Y., LI, Z., WANG, H., 2008, "Synthesis and characterization of sulfonated single-walled carbon nanotubes and their performance as solid acid catalyst", *Journal of Solid State Chemistry*, v. 181, pp. 432–438.
- PENG, F., ZHANG, L., WANG, H., LV, P., YU, H., 2005, "Sulfonated carbon nanotubes as a strong protonic acid catalyst", *Carbon*, v. 43, pp. 2397–2429.
- PENG, L., LIN, L., ZHANG, J., SHI, J., LIU, S., 2011, "Solid acid catalyzed glucose conversion to ethyl levulinate", *Applied Catalysis A: General*, v. 397, pp. 259–265.
- QIN, L. C., ZHAO X., HIRAHARA K., MIYAMOTO, Y., ANDO, Y., IJIMA, S., 2000, "The smallest carbon nanotube", *Nature*, v. 298, pp. 50.
- RAGAUSKAS, A.J., WILLIAMS, C.K., DAVISON, B.H., BRITOVSEK, G., CAIRNEY, J., ECKERT, C.A., FREDERICK, W.J.JR., HALLETT, J.P., LEAK, D.J., LIOTTA, C.L., MIELENZ, J.R., MURPHY, R., TEMPLER, R., TSCHAPLINSKI, T., 2006, "The Path Forward for Biofuels and Biomaterials", *Science*, v. 311, pp. 484-489.
- RINALDI, R., SCHUTH, F., 2009, "Design of Solid Catalysts for the conversion of biomass", *Energy & Environmental Science*, v. 2, pp. 610-626.
- SCHWARTZ, V., TEIXEIRA DA SILVA, V., OYAMA, S.T., 2000, "Push–pull mechanism of hydrodenitrogenation over carbide and sulfide catalysts", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 163, pp. 251–268.

- SERP, P., 2009, "Carbon Materials for Catalysis", editado por Philippe Serp e Jose Luiz Figueiredo, New Jersey, John Wiley & Sons.
- SERP, P., CORRIAS, M., KALCK, P., 2003, "Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis", *Applied Catalysis A: General*, v. 253 pp. 337.
- SERRANO-RUIZ, J.C., WANG, D., DUMESIC, J.A., 2010, "Catalytic Upgrading of Levulinic Acid to 5-nanone", *Green Chemistry*, v. 12, pp. 574-577.
- SOLOMONS, T.W.G., FRYHLE, C.B., 2009, *Química Orgânica* (Volume 2). 9ª Edição, Rio de Janeiro, LTC.
- SOUSA, L.A., ZOTIN, J.L., TEIXEIRA DA SILVA, V., 2012, "Hydrotreatment of sunflower oil using supported molybdenum carbide", *Applied Catalysis A: General*, v. 449, pp. 105– 111.
- STOCKER, M., 2008, "Biofuels and Biomass-To-Liquid Fuels in the Biorefinery: Catalytic Conversion of Lignocellulosic Biomass using Porous Materials", *Angewandte Chemie International Edition*, v. 47. pp. 9200 – 9211.
- SUGANUMA, S., NAKAJIMA, K., KITANO, M., YAMAGUCHI, D., KATO, H., HAYASHI, S., HARA, M., 2008, "Hydrolysis of Cellulose by Amorphous Carbon Bearing SO₃H, COOH, and OH Groups", *Journal of American Chemical Society*, v. 130, pp. 12787–12793.
- TEIXEIRA DA SILVA, V. L. S., 1994, *Síntese e Avaliação Catalítica de NbC*. Tese de D. Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- TERRONES, M., 2004, "Carbon nanotubes: synthesis and properties, electronic devices and other emerging applications", *International Materials Reviews*, v. 49, pp. 325-377.
- TIMOKHIN, B.V., BARANSKY, V.A., ELISEEVA, G.D., 1999, "Levulinic acid in organic synthesis", *Russian Chemical Reviews*, v. 68, pp. 73-84.
- UPARE, P.P., LEE, J., HWANG, D.W., HALLIGUDI, HWANG, Y.K., CHANG, J., 2011, "Selective hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone over carbon-supported noble metal catalysts", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 17, pp. 287–292.

- URUSHIBARA, Y., 1967, "Catalytic Hydrogenation and Analogous Pressure Reactions", *Annals of the New York Academy of Sciences*, v. 145, pp. 52-57.
- VOLPE, L., BOUDART, M., 1985, "Compounds of Molybdenum and Tungsten with High Specific Surface Area", *Journal of Solid State Chemistry*, v. 59, pp. 348-356.
- WANG, Z., LEI, T., LIU, L., ZHU, J., HE, X., LI, Z., 2012, "Performance Investigations of a Diesel Engine Using Ethyl Levulinate-Diesel Blends", *BioResources*, v. 7, pp. 5972-5982.
- WETTSTEIN, S.G., BOND, J.Q., ALONSO, D.M., PHAM, H.N., DATYE, A.K., DUMESIC, J.A., 2012, "RuSn bimetallic catalysts for selective hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone", *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 117–118, pp. 321– 329.
- XIANLONG, D., YONGMEI, L., JIANQIANG, W., YONG , CAO., KANGNIAN, F., 2013, "Catalytic conversion of biomass derived levulinic acid into γ -valerolactone using iridium nanoparticles supported on carbon nanotubes", *Chinese Journal of Catalysis*, v. 34, pp. 993–1001.
- YAN, K., WU, G., WEN, J., CHEN, A., 2013, "One-step synthesis of mesoporous $H_4SiW_{12}O_{40}$ - SiO_2 catalysts for the production of methyl and ethyl levulinate biodiesel", *Catalysis Communications*, v. 34, pp. 58–63.
- YAN, Z., LIN, L., LIU, S., 2009, "Synthesis of γ -Valerolactone by Hydrogenation of Biomass-derived Levulinic Acid over Ru/C Catalyst", *Energy & Fuels*, v. 23, pp. 3853–3858.
- YANG, Q.H., HOU, P.X., BAI, S., WANG, M.Z., CHENG, H.M., 2001, "Adsorption and capillarity of nitrogen in aggregated multi-walled carbon nanotubes", *Chemical Physics Letters*, v. 345, pp. 18-24.

APÊNDICE A

Determinação das Melhores Condições de Reação para Esterificação do Ácido Levulínico com Etanol

Para determinar as melhores condições a serem empregadas na avaliação catalítica das amostras NTC-TTT, foram estudadas diferentes temperaturas de reação (50, 60 e 70 °C) e diferentes concentrações (0,5 e 2,5 % (m/m)) e granulometria (> 170 e < 170 Mesh Tyler) do catalisador no meio reacional. Para realização desses testes foi empregada a amostra NTC-250.

A.1. Concentração do Catalisador

A Figura A.1 mostra que diferentemente do que foi observado no trabalho de PASQUALE *et al.* (2012) onde o aumento da quantidade de catalisador conduziu a um pequeno aumento da conversão do ácido levulínico, a quantidade do catalisador NTC-250 no meio reacional teve uma grande influência sobre a conversão final, pois o aumento da concentração de 0,5 para 2,5 % (m/m) resultou no aumento conversão de 7 % para 21%. Nesses testes foi empregando a temperatura de 70 °C e a amostra NTC-250 com granulometria < 170 Mesh Tyler.

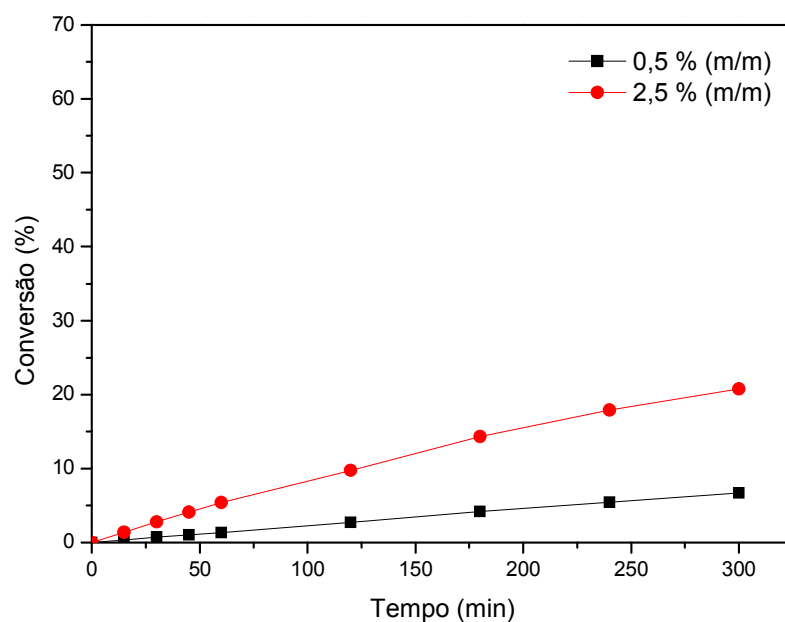


Figura A.1: Influência da quantidade do catalisador NTC-250 no meio reacional durante a esterificação do ácido levulínico com etanol a 70 °C.

A.2. Temperatura de Reação

A Figura A.2 mostra que o aumento da temperatura de 50 °C para 60 °C e posteriormente para 70 °C é acompanhado de um aumento da conversão final do ácido levulínico de 6 para 13 e 21%, respectivamente. Para realização destes testes foi utilizado 2,5 % (m/m) de catalisador e a amostra NTC-250 com granulometria < 170 Mesh Tyler.

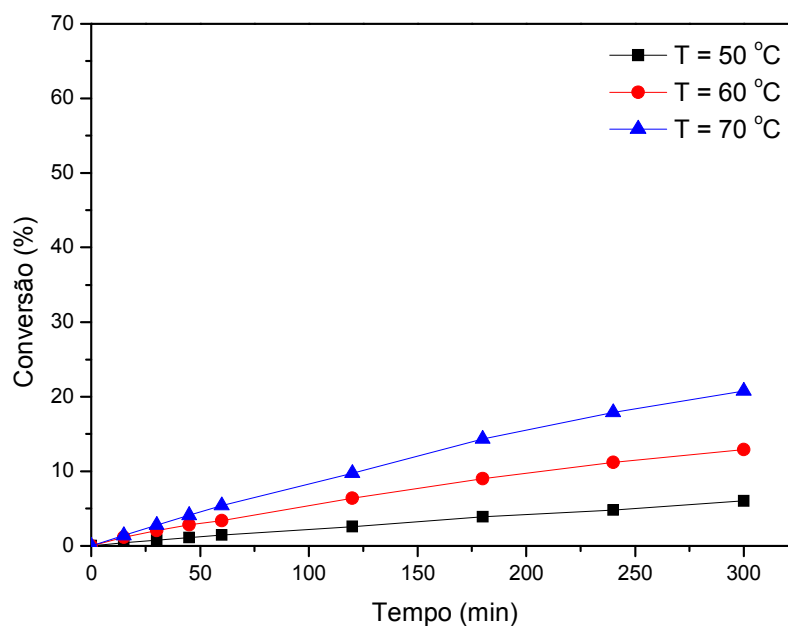


Figura A.2: Influência da temperatura de reação na esterificação do ácido levulínico com etanol empregando 2,5 % (m/m) do catalisador NTC-250.

A.3. Granulometria do Catalisador

Após o procedimento de sulfonação, a amostra que era um pó muito pouco denso torna-se um sólido duro e mais denso. Dessa forma, após a etapa de secagem dos nanotubos de carbono realizada durante o procedimento de sulfonação, as amostras tiveram que ser maceradas. De forma a verificar se o tamanho dos grãos das amostras teria alguma influência na conversão do ácido levulínico a levulinato de etila, o catalisador NTC-250 foi utilizado na reação com as seguintes granulometrias: (1) < 170 Mesh Tyler (tamanho médio de partícula > 88 μm) e (2) > 170 Mesh Tyler (tamanho médio de partícula < 88 μm). Para realização desses testes foi utilizado 2,5 % (m/m) de catalisador e uma temperatura de 70 °C. A Figura A.3 apresenta os resultados obtidos nesses dois testes, onde observa-se que a amostra com menor granulometria (> 170 Mesh Tyler) conduz a uma maior conversão (40 %) que a amostra com maior granulometria (21%).

Esses resultados estão de acordo com os obtidos no trabalho de NANDIWALE et al. (2013) onde diferentes tamanhos de partículas do catalisador (ácido dodecatungstofosfórico suportado em H-ZSM-5 dessilicada) foram empregados na esterificação do ácido levulínico com etanol. O tamanho médio de partícula foi variado

de 53 a 355 μm e foi observado que abaixo de 82,5 μm não houve resistência à transferência de massa interna ou externa.

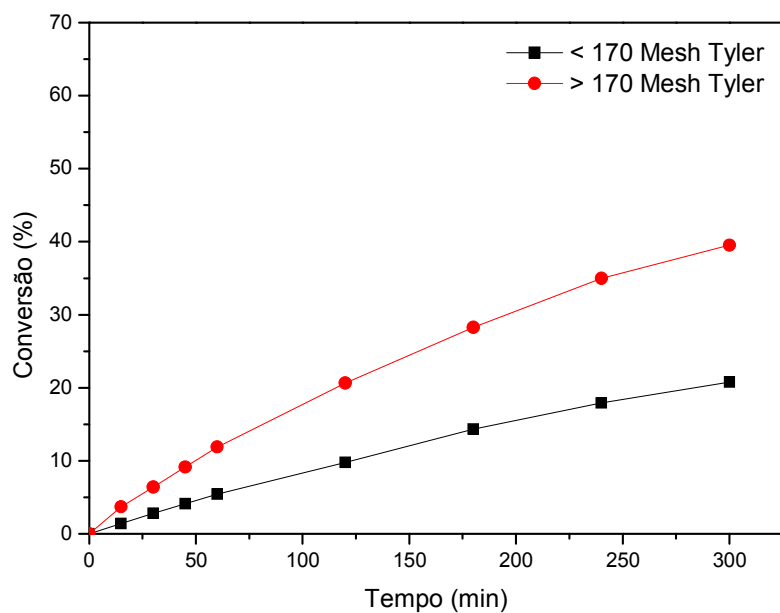


Figura A.3: Influência da granulometria do catalisador NTC-250 na esterificação do ácido levulínico com etanol empregando 2,5 % (m/m) de catalisador e temperatura de 70 °C.

APÊNDICE B

Decomposição dos Perfis de TPD de NH_3 das Amostras NTC-180, NTC-210, NTC-230, NTC-250 e NTC-280

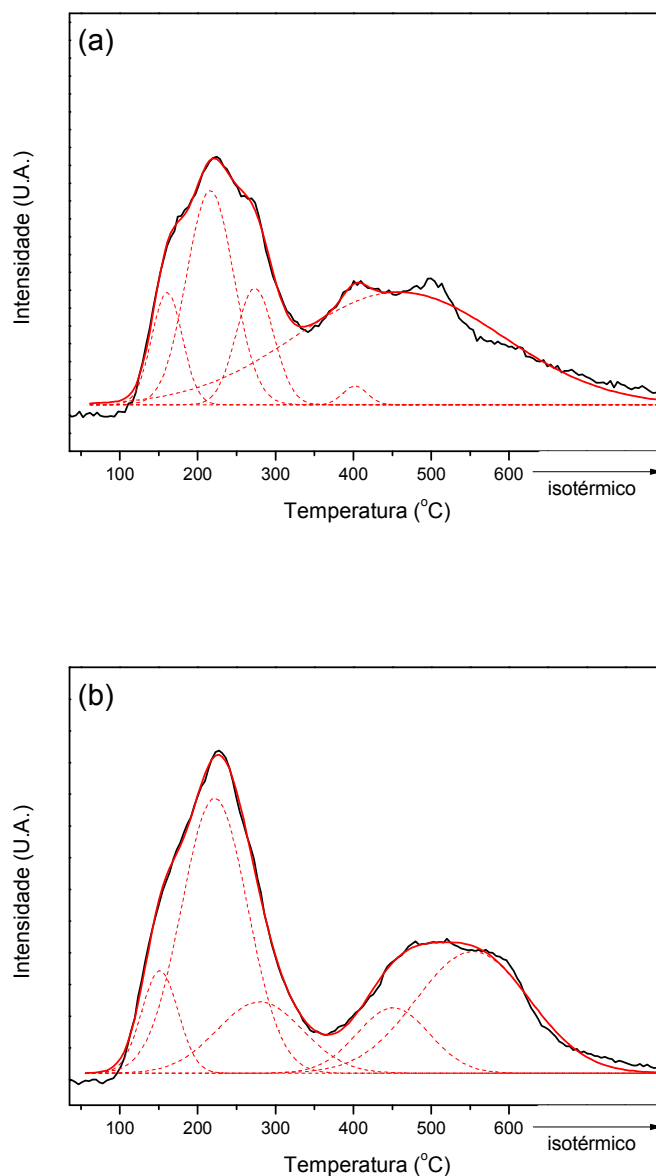


Figura B.1: Decomposição dos perfis de TPD de NH_3 das amostras NTC-180 (a), NTC-210 (b), NTC-230 (c), NTC-250 (d) e NTC-280 (e). A linha preta representa o perfil de dessorção original, a linha vermelha sólida o ajuste e a linha vermelha tracejada os picos decompostos.

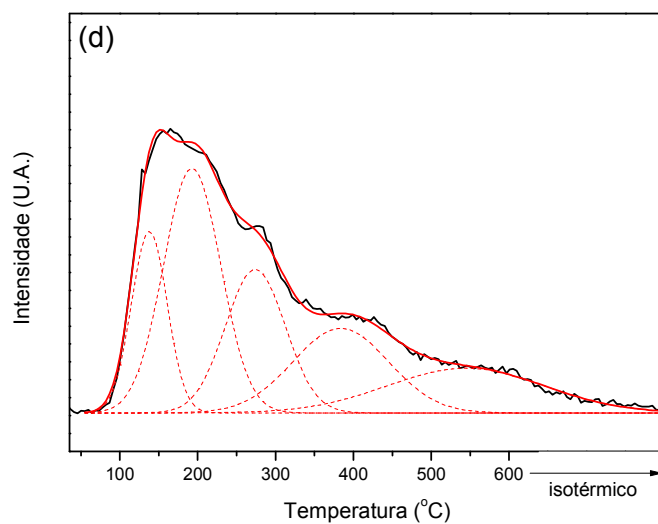
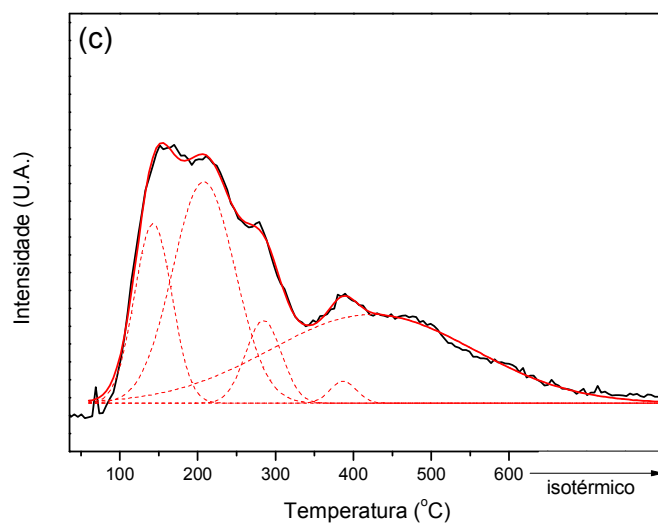


Figura B.1 (continuação): Decomposição dos perfis de TPD de NH_3 das amostras NTC-180 (a), NTC-210 (b), NTC-230 (c), NTC-250 (d) e NTC-280 (e). A linha preta representa o perfil de dessorção original, a linha vermelha sólida o ajuste e a linha vermelha tracejada os picos decompostos.

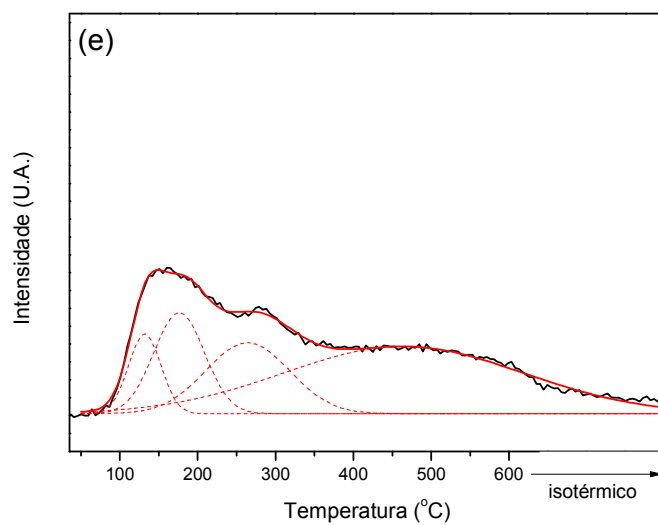


Figura B.1 (continuação): Decomposição dos perfis de TPD de NH_3 das amostras NTC-180 (a), NTC-210 (b), NTC-230 (c), NTC-250 (d) e NTC-280 (e). A linha preta representa o perfil de dessorção original, a linha vermelha sólida o ajuste e a linha vermelha tracejada os picos decompostos.

APÊNDICE C

Determinação das Velocidades Específicas das Reações de Esterificação do Ácido Levulínico com Etanol

A Figura C.1 apresenta os gráficos de $\ln \left(\frac{P - \frac{X_{HLev}}{X_{HLev_{eq}}}}{P - \frac{X_{HLev_{eq}}}{X_{HLev_{eq}}}} \right)$ versus

$C^0_{HLev} (P - 1) \frac{(K - 1)}{K} t$ empregados na determinação das velocidades específicas das reações de conversão do ácido levulínico a levulinato de etila utilizando as amostras NTC-TTT e a Amberlyst-15 como catalisador.

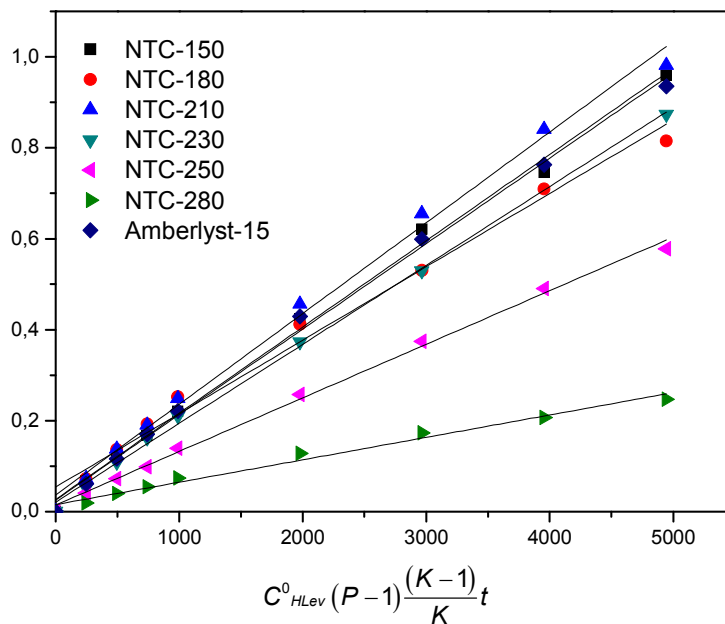


Figura C.1: Representação gráfica de $\ln \left(\frac{P - \frac{X_{HLev}}{X_{HLev_{eq}}}}{P - \frac{X_{HLev_{eq}}}{X_{HLev_{eq}}}} \right)$ em função de

$C^0_{HLev} (P - 1) \frac{(K - 1)}{K} t$ para obtenção das velocidades específicas das reações de esterificação do ácido levulínico com etanol.

APÊNDICE D

Determinação Energia de Ativação Aparente da Reação de Esterificação do Ácido Levulínico com Etanol

A Figura D.1 apresenta o gráfico de $\ln k$ versus $1/T$ empregado na determinação da energia de ativação aparente da reação de esterificação do ácido levulínico com etanol. Para isso, foram utilizados os resultados obtidos com o catalisador NTC-250 com granulometria < 170 Mesh Tyler no estudo efetuado para de determinar a melhor temperatura de reação (Apêndice A).

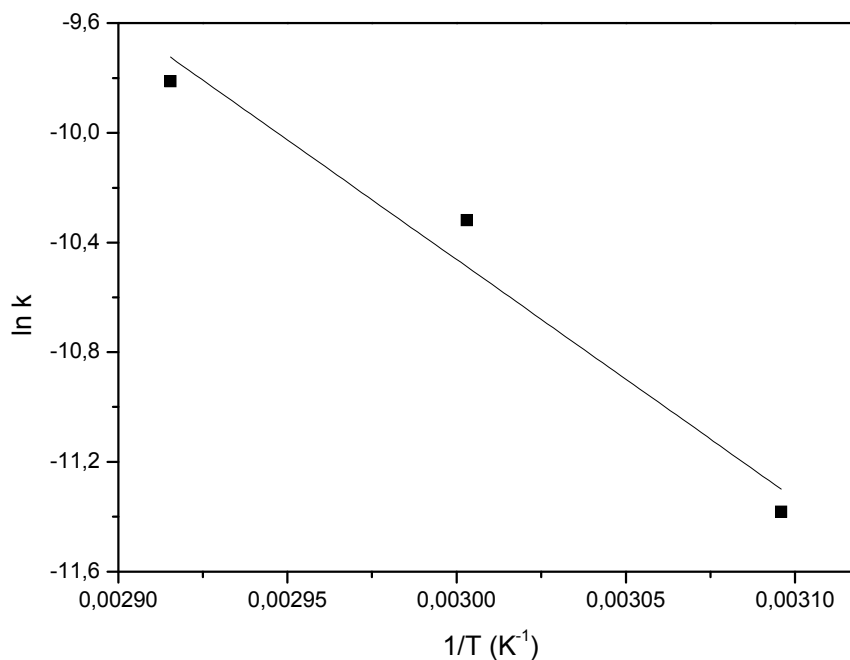


Figura D.1: Representação gráfica de $\ln k$ em função de $1/T$ para reação de esterificação do ácido levulínico com etanol.

APÊNDICE E

Produção Bibliográfica Referente a esta Tese

E.1. Artigo

- Bianca L. Oliveira, Victor Teixeira da Silva, “Sulfonated carbon nanotubes as catalysts for the conversion of levulinic acid into ethyl levulinate”, *Catalysis Today*, aceito mas ainda não publicado.

E.2. Trabalhos em Congressos

- B. L. OLIVEIRA, V. TEIXEIRA DA SILVA, “Ethyl Levulinate Production Using Sulfonated Carbon Nanotubes as Catalyst”, 2nd International Congress on Catalysis for Biorefineries, Dalian, China, 2013.
- BIANCA L. OLIVEIRA, V. TEIXEIRA DA SILVA, “Sulfonated Carbon Nanotubes as Catalyst for Levulinic Acid Conversion into Ethyl Levulinate”, 23rd North American Catalysis Society Meeting, Louisville, Estados Unidos, 2013.
- BIANCA L. OLIVEIRA, V. TEIXEIRA DA SILVA, “Levulinic Acid Conversion into Ethyl Levulinate Using Sulfonated Carbon Nanotubes as Catalyst”, CAT4BIO, Thessaloniki, Grécia, 2012.