



## HIDROGENAÇÃO DO ÁCIDO LEVULÍNICO A GAMA-VALEROLACTONA EMPREGANDO CARBETO DE MOLIBDÊNIO SUPORTADO

Estevão Frigini Mai

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  
Junho de 2015

HIDROGENAÇÃO DO ÁCIDO LEVULÍNICO A GAMA-VALEROLACTONA  
EMPREGANDO CARBETO DE MOLIBDÊNIO SUPORTADO

Estevão Frigini Mai

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.

---

Prof. Cristiane Assumpção Henriques, D.Sc.

---

Dr. Cristiane Barbieri Rodella, D.Sc.

---

Prof. Luiz Eduardo Pizarro Borges, D.Sc.

---

Prof. Sibebe Berenice Castellã Pergher, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

JUNHO DE 2015

Mai, Estevão Frigini

Hidrogenação do ácido levulínico a gama-valerolactona empregando carbeto de molibdênio suportado / Estevão Frigini Mai – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2015.

XXII, 171 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2015.

Referências Bibliográficas: p. 145-158.

1. Hidrogenação. 2. Ácido levulínico. 3. 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, Antônio  
Fernando e Vera Lúcia, e ao meu irmão, Breno.*

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

## HIDROGENAÇÃO DO ÁCIDO LEVULÍNICO A GAMA-VALEROLACTONA EMPREGANDO CARBETO DE MOLIBDÊNIO SUPORTADO

Estevão Frigini Mai

Junho/2015

Orientadores: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva

Programa: Engenharia Química

Esta Tese avaliou o potencial do carbeto de molibdênio mássico e suportado em diferentes materiais (carbono ativado –  $C_{ativado}$ , nanotubos de carbono – NTC, nanofibras de carbono – NFC,  $SiO_2$ , SBA-15,  $Al_2O_3$ ) na reação de hidrogenação do ácido levulínico a gama valerolactona. Os catalisadores foram sintetizados *in situ* utilizando-se a metodologia de carburação a temperatura programada ( $650\text{ }^\circ\text{C}/2\text{h}$ ,  $2,5\text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$ ,  $20\text{ }\%$  (v/v)  $CH_4/H_2$ ) dos precursores (preparados por impregnação ao ponto úmido) para se obter catalisadores com um teor nominal de  $20\text{ }\%$  (m/m) de  $Mo_2C$ . As diversas amostras foram caracterizadas por fisissorção de nitrogênio a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$ , difração de raios X (DRX), quimissorção de CO, dessorção de CO a temperatura programada (TPD de CO), microscopia eletrônica de varredura (MET) e espectroscopia de absorção de raios X (XANES). Os testes catalíticos foram realizados em um reator contínuo operado em regime trifásico a  $30\text{ bar}$  de  $H_2$  e nas temperaturas de  $100$ ,  $150$  e  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , sendo que o catalisador contendo as partículas de  $Mo_2C$  dentro dos canais dos NTC ( $Mo_2C/NTC_{in}$ ) foi o que apresentou, na maior temperatura, o melhor desempenho catalítico apresentando conversão próximo a  $100\text{ }\%$  e seletividade a GVL superior a  $96\text{ }\%$ . Além disso, esse catalisador apresentou estabilidade mesmo após  $50\text{ h}$  de reação, enquanto que  $Mo_2C/C_{ativado}$ ,  $Mo_2C/NFC$ ,  $Mo_2C/SiO_2$ ,  $Mo_2C/SBA-15$ ,  $Mo_2C/Al_2O_3$  e  $Mo_2C$  mássico apresentaram desativação parcial devido à formação de carbono polimérico. O desempenho catalítico superior do  $Mo_2C/NTC_{in}$  está relacionado ao efeito de confinamento das partículas localizadas dentro dos canais internos dos nanotubos de carbono.

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

## HYDROGENATION OF LEVULINIC ACID TO GAMMA-VALEROLACTONE USING SUPPORTED MOLYBDENUM CARBIDE

Estevão Frigini Mai

June/2015

Advisors: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva

Department: Chemical Engineering

This Thesis evaluated the potential of unsupported and supported molybdenum carbide on different materials (activated carbon – AC, carbon nanotubes – CNT, carbon nanofibers – CNF, SiO<sub>2</sub>, SBA-15, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) towards gamma valerolactone production through hydrogenation of levulinic acid. The catalysts were synthesized by temperature programmed carburization (TPC -650 °C/2h, 2,5 °Cmin<sup>-1</sup>, 20 % (v/v) CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>) of their precursors (prepared by incipient wetness impregnation) to have a nominal load of 20 % Mo<sub>2</sub>C (wt.). All samples were characterized by N<sub>2</sub> physisorption at -196 °C, X ray diffraction (XRD), CO chemisorption, temperature programmed desorption of CO, transmission electronic microscopy (TEM) and near edge X ray absorption (XANES). The catalysts evaluation were carried out in a trickle bed continuous reactor operated at 30 bar H<sub>2</sub> and at three different temperatures: 100, 150 and 200 °C. Amongst the set of catalysts Mo<sub>2</sub>C/CNT<sub>in</sub> has shown the best catalytic performance where it was obtained a conversion of levulinic acid of almost 100 % and GVL selectivity of 96 % at 200 °C. Furthermore, this catalyst displayed high stability even after 50 hours reaction, while the catalysts Mo<sub>2</sub>C/AC, Mo<sub>2</sub>C/CNF, Mo<sub>2</sub>C/SiO<sub>2</sub>, Mo<sub>2</sub>C/SBA-15, Mo<sub>2</sub>C/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Mo<sub>2</sub>C unsupported has suffered partial deactivation during the reaction time due to polymeric carbon formation. The superior catalytic performance of Mo<sub>2</sub>C/CNT<sub>in</sub> was proven to be due to a confinement effect under which the molybdenum carbide particles within the carbon nanotubes were submitted.

# ÍNDICE

1.	Introdução .....	1
2.	Revisão bibliográfica .....	4
2.1.	Biomassa .....	4
2.1.1.	Sustentabilidade da biomassa .....	4
2.1.2.	Composição da biomassa lignocelulósica .....	5
2.1.3.	Biorefinaria: valorização da biomassa .....	7
2.1.3.1.	Ácido levulínico (AL): precursor da $\gamma$ -valerolactona .....	10
2.2.	$\gamma$ -valerolactona (GVL) .....	15
2.2.1.	Características gerais e aplicações da GVL .....	17
2.2.2.	Obtenção de $\gamma$ -valerolactona via hidrogenação do ácido levulínico: rotas e catalisadores .....	21
2.2.2.1.	Utilização de hidrogênio molecular .....	24
2.2.2.2.	Utilização de ácido fórmico como fonte de hidrogênio .....	32
2.2.2.3.	Utilização de álcoois como fonte de hidrogênio .....	36
2.3.	Carbetos de Metais de Transição .....	39
2.3.1.	Definição e propriedades gerais .....	39
2.3.2.	Métodos de síntese .....	41
2.3.3.	Utilização de $\text{Mo}_2\text{C}$ em reações de hidrogenação .....	46
3.	Materiais e Métodos .....	48
3.1.	Materiais .....	48
3.1.1.	Reagentes / Padrões cromatográficos .....	48
3.1.2.	Gases .....	48
3.2.	Métodos experimentais .....	49
3.2.1.	Síntese dos precursores do $\beta$ - $\text{Mo}_2\text{C}$ suportado .....	49
3.2.1.1.	Síntese da sílica mesoporosa – SBA-15 .....	50
3.2.2.	Síntese dos catalisadores de $\beta$ - $\text{Mo}_2\text{C}$ suportado .....	51

3.2.3.	Caracterizações dos suportes, precursores e catalisadores de molibdênio suportados.....	53
3.2.3.1.	Fisissorção de Nitrogênio .....	53
3.2.3.2.	Difração de Raios X (DRX).....	55
3.2.3.3.	Especstrosopia de Absorção de Raios X: XANES .....	55
3.2.3.4.	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	57
3.2.3.5.	Quimissorção de CO .....	57
3.2.3.6.	Dessorção CO à Temperatura Programada (TPD de CO).....	59
3.1.1.	Testes Catalíticos.....	59
3.1.1.1.	Unidade de avaliação catalítica .....	59
3.1.1.2.	Reação de hidrogenação do ácido levulínico.....	60
3.1.1.3.	Análises cromatográficas - Identificação e quantificação dos produtos..	64
4.	Resultados e Discussão.....	67
4.1.	Caracterizações dos suportes e precursores.....	67
4.1.1.	Fisissorção de N <sub>2</sub> .....	67
4.1.2.	Difração de raios X (DRX).....	69
4.1.2.1.	Materiais carbonosos.....	69
4.1.2.2.	Materiais óxidos.....	71
4.1.3.	Quimissorção de CO (suportes).....	72
4.2.	Síntese do β - Mo <sub>2</sub> C suportado: determinação das condições de carburação ..	73
4.3.	Caracterizações dos catalisadores .....	77
4.3.1.	Fisissorção de N <sub>2</sub> .....	77
4.3.2.	Difração de raios X (DRX).....	78
4.3.3.	Microscopia de transmissão eletrônica (MET).....	81
4.3.4.	Quimissorção de CO.....	93
4.3.5.	Dessorção de CO à temperatura programada (TPD de CO).....	96
4.3.6.	Espectrosopia de absorção de raios X (XANES).....	100
4.4.	Avaliação catalítica.....	106
4.4.1.	Catalisadores suportados em materiais carbonosos .....	106



4.4.2. Catalisadores suportados em materiais óxidos .....	128
5. Conclusões e Sugestões.....	142
6. Referências.....	145
Apêndice A .....	159
Apêndice B .....	165
Apêndice C.....	168
Apêndice D.....	170

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Esquema de uma biorefinaria baseada em matéria prima lignocelulósica.	2
Figura 2.1 – Principais componentes da biomassa lignocelulósica (Adaptado de LANGE <i>et al.</i> , 2007).....	6
Figura 2.2 Rotas de processamento para conversão de biomassa lignocelulósica em aditivos e combustíveis (Adaptado de CLIMENT <i>et al.</i> , 2014).....	9
Figura 2.3 – Possíveis produtos obtidos a partir do A.L. (Adaptado de (CORMA <i>et al.</i> , 2007; RACKEMANN <i>et al.</i> , 2011)).....	14
Figura 2.4 – Esquema da integração entre biorefinarias e refinarias de petróleo. ....	16
Figura 2.5 – Formula estrutural da $\gamma$ - valerolactona. ....	17
Figura 2.6 – Balanço de energia e massa para a geração de etanol e GVL partindo-se de sacarose (HORVÁTH <i>et al.</i> , 2008).....	18
Figura 2.7 – Reações de conversão da $\gamma$ -valerolactona e suas aplicações (Adaptado de BOND <i>et al.</i> , 2010). ....	21
Figura 2.8 – Rotas propostas na literatura para a obtenção da GVL via hidrogenação catalítica do AL. ....	22
Figura 2.9 – Esquema do mecanismo de reação proposto para a hidrogenação do ácido levulínico a GVL empregando Ru/C via ácido $\gamma$ -hidroxivalérico (Adaptado de Yan <i>et al.</i> 2009 e Liguori <i>et al.</i> 2015).....	26
Figura 2.10 – Esquema da reação de Meerwein-Ponndorf-Verley (direta) e oxidação de Oppenauer (reversa).....	36
Figura 2.11 – Taxa de formação de GVL (quadrados pretos) e produção de GVL (círculos) em função do tempo para a reação de transferência de hidrogênio empregando butanol como doador de hidrogênio. O catalisador empregado foi a zircônia em um sistema de contínuo. A regeneração do catalisador por calcinação se deu após 150 e 300 horas de reação (linhas pontilhadas). Adaptado de (CHIA e DUMESIC, 2011).....	38
Figura 2.12 – Perfis de carburação do MoO <sub>3</sub> à temperatura programada usando mistura de CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> (a) e de redução do MoO <sub>3</sub> usando H <sub>2</sub> puro (b). Adaptado de LEE <i>et al.</i> (1987).....	43

Figura 2.13 – Difratoformas do estudo da evolução cristalográfica durante TPC do ácido molibdico em corrente de 10 % CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> . A temperatura final foi mantida por 1 hora para obtenção dos difratogramas a 650 e a 700 °C. (Adaptado de CHOI <i>et al.</i> , 2000). .....	44
Figura 2.14 – Termogramas de carburação de amostras de MoO <sub>3</sub> sob diferente taxas de (Adaptado de HANIF <i>et al.</i> , 2002). .....	45
Figura 2.15 – Esquema da mudança de fases do molibdênio durante o TPC. Adaptado de HANIF <i>et al.</i> , 2002). .....	46
Figura 3.1 Esquema da programação de temperatura durante TPC. ....	51
Figura 3.2 Esquema do aparato experimental utilizado para síntese dos catalisadores por TPC. ....	52
Figura 3.3 Perfil típico do sinal do íon m/z = 28 durante a fisissorção de nitrogênio. ...	54
Figura 3.4 Foto do reator de quartzo utilizado para a proteção das amostras antes da análise de XANES. ....	56
Figura 3.5 Esquema da posição das válvulas para proteção dos carbetos suportados (Adaptado de SOUSA, 2013). .....	57
Figura 3.6 Perfil do sinal do íon m/z = 28 durante realização da quimissorção de CO. 58	
Figura 3.7 Esquema da unidade de testes catalítico modelo Microactivity Reference - PID Eng&Tech. ....	60
Figura 3.8 Esquema da montagem do reator para realização dos testes catalíticos. ....	61
Figura 3.9 Regimes de escoamento descendentes para leitos empacotados. Região hachurada representando os valores calculados para as condições empregadas (Adaptado de FROMENT e BISCHOFF, 1990). .....	63
Figura 3.10 Rampa de aquecimento utilizada para a separação dos compostos durante as análises cromatográficas. ....	64
Figura 4.1- Difratoformas de raios x dos suportes C <sub>ativado</sub> , nanotubos de carbono e nanofibras de carbono. ....	70
Figura 4.2 - Difratoformas de raios x da amostra (NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> /C <sub>ativado</sub> , (NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> /NTC <sub>in</sub> e (NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> /NFC. ....	70
Figura 4.3 - Difratoformas de raios x dos suportes SiO <sub>2</sub> (a), SBA-15 (b) e Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (c). ..	71
Figura 4.4 - Difratoformas de raios x dos precursores MoO <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> , MoO <sub>3</sub> /SBA-15, MoO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e MoO <sub>3</sub> . ....	71

Figura 4.5 - Difratoograma de raios x do suporte SBA-15. Espaçamentos interplanares: plano (1 0 0) = 9,7 nm, plano (1 1 0) = 5,58 nm e plano (2 0 0) = 4,82 nm. ....	72
Figura 4.6 - Perfis de formação de H <sub>2</sub> O (m/z = 18) e CO (m/z = 28) obtidos durante o TPC da amostra (NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> /C <sub>ativado</sub> empregando taxa de aquecimento de 2,5 °C min <sup>-1</sup> ou 10 °C min <sup>-1</sup> . ....	73
Figura 4.7 - Perfis de formação de H <sub>2</sub> O (m/z = 18) e CO (m/z = 28) obtidos durante o TPC até 1000 °C empregando uma taxa de aquecimento de de 2,5 °C min <sup>-1</sup> para as amostras 20 % (NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> ./NTC <sub>in</sub> e (NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> /NFC. ....	75
Figura 4.8 - Perfis de formação de H <sub>2</sub> O (m/z = 18) e CO (m/z = 28) obtidos durante o TPC até 1000 °C empregando uma taxa de aquecimento de de 2,5 °C min <sup>-1</sup> para as amostras MoO <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> , MoO <sub>3</sub> /SBA-15, MoO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e MoO <sub>3</sub> . ....	76
Figura 4.9 - Difratoograma de raios x do β-Mo <sub>2</sub> C sintetizado a 650 °C / 2h e identificação dos planos referentes a cada pico de difração segundo a ficha cristalográfica ICDD 35-0787. ....	79
Figura 4.10 - Difratoogramas de raios x das amostras 20 % Mo <sub>2</sub> C/C <sub>ativado</sub> , 20 % Mo <sub>2</sub> C/NTC <sub>in</sub> , 20 % Mo <sub>2</sub> C/NFC, 20 % Mo <sub>2</sub> C/SiO <sub>2</sub> , 20 % Mo <sub>2</sub> C/SBA-15 e 20 % Mo <sub>2</sub> C/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Linha tracejada indicando o pico de maior intensidade relativa (2θ = 39,38°). Asteriscos indicando os picos de difração referentes aos suportes. ....	80
Figura 4.11 – Micrografias de microscopia eletrônica de transmissão da amostra 20% Mo <sub>2</sub> C/C <sub>ativado</sub> a diferentes magnificações. ....	82
Figura 4.12 – Distribuição do tamanho de partículas para a amostra 20 % Mo <sub>2</sub> C/C <sub>ativado</sub> calculado para 200 medições. ....	82
Figura 4.13 – Micrografias de microscopia eletrônica de transmissão da amostra 20 % Mo <sub>2</sub> C/NTC <sub>in</sub> a diferentes magnificações. ....	84
Figura 4.14 – Destaque uma partícula com formato hexagonal localizada dentro do canal do nanotubo de carbono. ....	85
Figura 4.15 – Distribuição do tamanho de partículas para a amostra 20 % Mo <sub>2</sub> C/NTC <sub>in</sub> calculado para 200 medições. ....	85
Figura 4.16 – Micrografias de microscopia eletrônica de transmissão da amostra 20 % Mo <sub>2</sub> C/NFC a diferentes magnificações. ....	86
Figura 4.17 – Esquema da amostra Mo <sub>2</sub> C/NFC: em destaque a organização das folhas de grafeno que formam o suporte. ....	87

Figura 4.18 – Distribuição do tamanho de partículas para a amostra 20 % Mo <sub>2</sub> C/NFC calculado para 200 medições.....	88
Figura 4.19 – Micrografias de microscopia eletrônica de transmissão para a amostra 20 % Mo <sub>2</sub> C/SiO <sub>2</sub> a diferentes magnificações.....	89
Figura 4.20 – Distribuição do tamanho de partículas para a amostra 20 % Mo <sub>2</sub> C/SiO <sub>2</sub> calculado para 200 medições.....	89
Figura 4.21 – Micrografias de microscopia eletrônica de transmissão para a amostra 20 % Mo <sub>2</sub> C/SBA-15 a diferentes magnificações.....	90
Figura 4.22 – Distribuição do tamanho de partículas para a amostra 20 % Mo <sub>2</sub> C/SBA-15 levando-se em consideração 200 medições.....	91
Figura 4.23 – Micrografias de microscopia eletrônica de transmissão para a amostra 20 % Mo <sub>2</sub> C/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a diferentes magnificações.....	92
Figura 4.24 – Distribuição do tamanho de partículas para a amostra 20 % Mo <sub>2</sub> C/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> calculado para 200 medições.....	92
Figura 4.25 – Esquema do posicionamento das partículas de Mo <sub>2</sub> C dentro dos canais dos NTC.....	94
Figura 4.26 – Esquema ilustrando a acessibilidade das partículas de Mo <sub>2</sub> C dentro dos canais dos NTC.....	95
Figura 4.27 – Perfis de dessorção de CO e CO <sub>2</sub> das amostras Mo <sub>2</sub> C/C <sub>ativado</sub> , Mo <sub>2</sub> C/NTC <sub>in</sub> e Mo <sub>2</sub> C/NFC.....	97
Figura 4.28 – Perfis de dessorção de CO e CO <sub>2</sub> das amostras Mo <sub>2</sub> C/SiO <sub>2</sub> , Mo <sub>2</sub> C/SBA-15, Mo <sub>2</sub> C/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e Mo <sub>2</sub> C.....	99
Figura 4.29 – Espectros de XANES normalizados dos padrões de molibdênio (A) e suas respectivas primeiras derivadas (B). Ek = energia da borda de absorção.....	100
Figura 4.30 – Relação entre a borda de absorção e o estado de oxidação para os compostos padrão de molibdênio.....	101
Figura 4.31 – Espectros de XANES normalizados dos amostras sintetizadas a 650 °C/2h (A) e suas respectivas primeiras derivadas (B). Ek = energia da borda de absorção, Em = Máximo do pico de XANES.....	102
Figura 4.32 – Correlação entre a energia de absorção da borda K do Mo e os estados de oxidação das diversas amostras de carbetos de molibdênio e dos padrões empregados.....	103

Figura 4.33 – A diferença $E_k - E_m$ em função da energia da borda de adsorção das diversas amostras. ....	104
Figura 4.34 – Influência da variação da pressão sobre a conversão de ácido levulínico para o catalisador $Mo_2C/C_{ativado}$ ( $T = 100\text{ }^\circ C$ , $LHSV = 3h^{-1}$ e carga de 5 % (m/m) $AL/H_2O$ ). ....	107
Figura 4.35 – Influência da variação da pressão sobre a conversão de ácido levulínico para o catalisador $Mo_2C/C_{ativado}$ ( $T = 150\text{ }^\circ C$ , $LHSV = 3h^{-1}$ e carga de 5 % (m/m) $AL/H_2O$ ). ....	107
Figura 4.36 – Influência da variação da pressão sobre a conversão de ácido levulínico para o catalisador $Mo_2C/C_{ativado}$ ( $T = 200\text{ }^\circ C$ , $LHSV = 3h^{-1}$ e carga de 5 % (m/m) $AL/H_2O$ ). ....	108
Figura 4.37 – Conversão de AL a $200\text{ }^\circ C$ para $SiC$ , $C_{ativado}$ , NTC e NFC (30 bar $H_2$ , $LHSV = 3h^{-1}$ , carga de 5 % (m/m) $AL/H_2O$ ). ....	109
Figura 4.38 – Conversão de ácido levulínico em função do tempo de reação a $100\text{ }^\circ C$ para os diversos catalisadores suportados em materiais carbonosos ( $P = 30$ bar de $H_2$ , $LHSV = 3h^{-1}$ , carga 5 % (m/m) $AL/H_2O$ ). ....	110
Figura 4.39 – Conversão de ácido levulínico em função do tempo de reação a $150\text{ }^\circ C$ para os diversos catalisadores suportados em materiais carbonosos ( $P = 30$ bar de $H_2$ , $LHSV = 3h^{-1}$ , carga 5 % (m/m) $AL/H_2O$ ). ....	110
Figura 4.40 – Conversão de ácido levulínico em função do tempo de reação a $200\text{ }^\circ C$ para os diversos catalisadores suportados em materiais carbonosos ( $P = 30$ bar de $H_2$ , $LHSV = 3h^{-1}$ , carga 5 % (m/m) $AL/H_2O$ ). ....	112
Figura 4.41 – Micrografia de microscopia eletrônica de transmissão da amostra 20 % $Mo_2C/NTC_{out}$ . Em destaque as partículas de $Mo_2C$ que claramente se encontram localizadas nas paredes externas dos NTC. ....	113
Figura 4.42 – Conversão de ácido levulínico em função do tempo para os testes empregando a amostra $Mo_2C/NTC_{out}$ como catalisador a diferentes temperaturas de reação ( $P = 30$ bar de $H_2$ , $LHSV = 3h^{-1}$ , carga 5 % (m/m) $AL/H_2O$ ). ....	114
Figura 4.43 – Distribuição dos produtos de reação para o ponto inicial (1 hora de reação) para os diferentes catalisadores suportados em materiais carbonosos a $100\text{ }^\circ C$ ( $P = 30$ bar de $H_2$ , $LHSV = 3h^{-1}$ , carga 5 % (m/m) $AL/H_2O$ ). ....	117

Figura 4.44 – Distribuição dos produtos de reação para o ponto inicial (1 hora de reação) para os diferentes catalisadores suportados em materiais carbonosos a 150 °C (P =30 bar de H <sub>2</sub> , LHSV = 3h <sup>-1</sup> , carga 5 % (m/m) AL/H <sub>2</sub> O).....	118
Figura 4.45 – Distribuição dos produtos de reação para o ponto inicial (1 hora de reação) para os diferentes catalisadores suportados em materiais carbonosos a 200 °C (P =30 bar de H <sub>2</sub> , LHSV = 3h <sup>-1</sup> , carga 5 % (m/m) AL/H <sub>2</sub> O).....	118
Figura 4.46 – Conversão de ácido levulínico em função do tempo de reação para a amostra 20 % Mo <sub>2</sub> C/NTC <sub>in</sub> a diferentes temperaturas (P =30 bar de H <sub>2</sub> , LHSV = 3h <sup>-1</sup> , carga 5 % (m/m) AL/H <sub>2</sub> O). .....	119
Figura 4.47 – Correlação entre Ln[-Ln(1-X <sub>AL</sub> )] e 1/T para a reação de hidrogenação do ácido levulínico empregando Mo <sub>2</sub> C/NTC <sub>in</sub> e considerando um modelo cinético de pseudo-primeira ordem. Condições reacionais: P = 30 bar de H <sub>2</sub> , LHSV = 3h <sup>-1</sup> e T = 150, 160, 170 e 180 °C.....	121
Figura 4.48 – Conversão de ácido levulínico em função do tempo para o catalisador 5 % Ru/C <sub>ativado</sub> a diferentes temperaturas (P =30 bar de H <sub>2</sub> , LHSV = 3h <sup>-1</sup> , carga = 5 % (m/m) AL/H <sub>2</sub> O). .....	122
Figura 4.49 – Micrografias de microscopia eletrônica de transmissão das amostras 10 % Mo <sub>2</sub> C/NTC <sub>in</sub> (A) e 5 % Mo <sub>2</sub> C/NTC <sub>in</sub> (B). .....	124
Figura 4.50 – Conversão de ácido levulínico com o tempo para a amostra 5 % Ru/C <sub>ativado</sub> a diferentes temperaturas (P =30 bar de H <sub>2</sub> , LHSV = 3h <sup>-1</sup> , carga = 5 % (m/m) Al/H <sub>2</sub> O). .....	125
Figura 4.51 – Distribuição dos produtos de reação para as amostras 10 % Mo <sub>2</sub> C/NTC <sub>in</sub> e 5 % Mo <sub>2</sub> C/NTC <sub>in</sub> a 150 °C (P =30 bar de H <sub>2</sub> , LHSV = 3h <sup>-1</sup> , carga 5 % (m/m) Al/H <sub>2</sub> O). .....	126
Figura 4.52 – Conversão de ácido levulínico e de ácido fórmico em função do tempo de reação para a amostra Mo <sub>2</sub> C/NTC <sub>in</sub> a 150 °C, 30 bar de N <sub>2</sub> , LHSV = 3h <sup>-1</sup> e empregando uma solução aquosa equimolar de AF e AF (0,43 M) como carga.....	127
Figura 4.53 – Coloração da solução efluente ao reator após a reação de hidrogenação do ácido levulínico usando ácido fórmico como fonte de hidrogênio. Condições: 150 °C, 30 bar de N <sub>2</sub> , LHSV = 3h <sup>-1</sup> , empregando uma solução aquosa equimolar de AF e AF (0,43 M) como carga.....	128
Figura 4.54 – Conversão de AL a 200 °C para SiC (inerte), SiO <sub>2</sub> , SBA-15 e Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> empregados como suportes (30 bar H <sub>2</sub> , LHSV = 3h <sup>-1</sup> e com uma carga de 5 % (m/m) AL/H <sub>2</sub> O).....	129

Figura 4.55 – Conversão de ácido levulínico em função do tempo de reação a 100 °C para os catalisadores Mo <sub>2</sub> C/SiO <sub>2</sub> , Mo <sub>2</sub> C/SBA-15, Mo <sub>2</sub> C/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e Mo <sub>2</sub> C (P =30 bar de H <sub>2</sub> , LHSV = 3h <sup>-1</sup> , carga 5 % (m/m) AL/H <sub>2</sub> O). .....	129
Figura 4.56 – Conversão de ácido levulínico em função do tempo de reação a 150 °C para os catalisadores Mo <sub>2</sub> C/SiO <sub>2</sub> , Mo <sub>2</sub> C/SBA-15, Mo <sub>2</sub> C/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e Mo <sub>2</sub> C (P =30 bar de H <sub>2</sub> , LHSV = 3h <sup>-1</sup> , carga 5 % (m/m) AL/H <sub>2</sub> O). .....	130
Figura 4.57 – Conversão de ácido levulínico em função do tempo de reação a 200 °C para os diversos catalisadores (P =30 bar de H <sub>2</sub> , LHSV = 3h <sup>-1</sup> , carga 5 % (m/m) AL/H <sub>2</sub> O). .....	131
Figura 4.58 – Distribuição dos produtos de reação para o ponto inicial (1 hora de reação) para os diferentes catalisadores suportados em óxidos e mássico a 100 °C. P =30 bar de H <sub>2</sub> , LHSV = 3h <sup>-1</sup> , carga 5 % (m/m) AL/H <sub>2</sub> O). .....	132
Figura 4.59 – Distribuição dos produtos de reação para o ponto inicial (1 hora de reação) para os diferentes catalisadores suportados em óxidos e mássico a 150 °C. P =30 bar de H <sub>2</sub> , LHSV = 3h <sup>-1</sup> , carga 5 % (m/m) AL/H <sub>2</sub> O). .....	133
Figura 4.60 – Distribuição dos produtos de reação para o ponto inicial (1 hora de reação) para os diferentes catalisadores suportados em óxidos e mássico a 200 °C. P =30 bar de H <sub>2</sub> , LHSV = 3h <sup>-1</sup> , carga 5 % (m/m) AL/H <sub>2</sub> O). .....	133
Figura 4.61 – Difratoograma da amostra MoC <sub>(1-x)</sub> /SiO <sub>2</sub> . .....	135
Figura 4.62 – Conversão de ácido levulínico em função do tempo para a amostra α-MoC <sub>(1-x)</sub> /SiO <sub>2</sub> a diferentes temperaturas (P =30 bar de H <sub>2</sub> , LHSV = 3h <sup>-1</sup> , carga 5 % (m/m) AL/H <sub>2</sub> O) .....	135
Figura 4.63 – Conversão de ácido levulínico em função do tempo para a amostra α-MoC <sub>(1-x)</sub> /SiO <sub>2</sub> a 200 °C (P =30 bar de H <sub>2</sub> , LHSV = 3h <sup>-1</sup> , carga 5 % (m/m) AL/H <sub>2</sub> O) ....	136
Figura 4.64 – Esquema da desativação para todas as amostras menos a amostra Mo <sub>2</sub> C/NTC <sub>in</sub> . .....	137
Figura 4.65 – Esquema da “neutralização” do sítios ácido de Lewis proposto para a amostra Mo <sub>2</sub> C/NTC <sub>in</sub> . .....	138
Figura 4.66 – Perfis de formação dos íon m/z = 16 e 15 referentes ao metano durante tratamento com hidrogênio da amostra Mo <sub>2</sub> C/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . .....	139
Figura 4.67 – Conversão de ácido levulínico com o tempo para a amostra Mo <sub>2</sub> C/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> após reação realizada a 200 °C (A), após primeira reativação (B) e após segunda reativação (C). P =30 bar de H <sub>2</sub> , LHSV = 3h <sup>-1</sup> , carga de 5 % (m/m) AL/H <sub>2</sub> O. ....	140



Figura 4.68 – Espectro Raman da amostra  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$  pós reação de hidrogenação do ácido levulínico a 200 °C..... 141

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2-1- Molécula e propriedades físicas do ácido levulínico (Adaptado de Timokhin et al. 1999). .....	10
Tabela 2-2- Resumo representativo dos trabalhos que abordam a hidrogenação catalítica do AL à GVL empregando H <sub>2</sub> molecular. ....	27
Tabela 2-3 – Resumo representativo dos trabalhos que abordam a hidrogenação catalítica do AL a GVL empregando ácido fórmico. ....	35
Tabela 2-4- Distância metal – metal para alguns metais de transição e seus carbetos (Adaptado de OYAMA, 1992). ....	41
Tabela 3-1 – Conjunto de precursores utilizados nesta tese .....	50
Tabela 4.1- Valores experimentais e estimados de área específica dos suportes e precursores utilizados na síntese do conjunto de catalisadores avaliados. ....	68
Tabela 4.2 Valores experimentais e estimados de área específica dos catalisadores sintetizados à 650 °C/2h. ....	78
Tabela 4.3 – Valores de quimissorção de CO para as diferentes amostras sintetizadas a 650 °C/2h.....	93
Tabela 4.4 - Identificação dos picos dos espectros de XANES e estados de oxidação dos padrões.....	101
Tabela 4.5 - Identificação dos picos dos espectros de XANES e estados de oxidação dos padrões.....	103
Tabela 4.6 – Valores da energia de ativação aparente das amostras Mo <sub>2</sub> C/C <sub>ativado</sub> , Mo <sub>2</sub> C/NFC e Mo <sub>2</sub> C/NTC <sub>out</sub> na reação de hidrogenação do ácido levulínico. ....	121
Tabela 4.7 – Valores de TOF para as amostras 20 % Mo <sub>2</sub> C/NTC <sub>in</sub> e 5 % Ru/C. Condições reacionais: 30 bar de H <sub>2</sub> , LHSV = 3h <sup>-1</sup> , 5 % (m/m) AL em água.....	123
Tabela 4.8 – Taxa de reação expressa em termos de massa de fase ativa para as amostras 5 % Mo <sub>2</sub> C/NTC <sub>in</sub> , 10 % Mo <sub>2</sub> C/NTC <sub>in</sub> e 20 % Mo <sub>2</sub> C/NTC <sub>in</sub> . Condições reacionais: 30 bar de H <sub>2</sub> , LHSV = 3h <sup>-1</sup> , 5 % (m/m) AL em água. ....	125
Tabela 4.9 – Valores da energia de ativação aparente das amostras Mo <sub>2</sub> C/SiO <sub>2</sub> , Mo <sub>2</sub> C/SBA-15, Mo <sub>2</sub> C/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> na reação de hidrogenação do ácido levulínico empregando-se as temperaturas de 150, 160 e 170 °C.....	134

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$\sum_1^n A_n$  - Somatório das áreas cromatográficas dos “n” produtos identificados

A – Área de cobertura de uma molécula de N<sub>2</sub>

A<sub>AL</sub> – Área cromatográfica de ácido levulínico na corrente processada

A<sub>AL0</sub> – Área cromatográfica de ácido levulínico na carga reacional

A<sub>cal</sub> – Área média dos três picos de calibração de N<sub>2</sub> puro

A<sub>des</sub> – Área média dos três picos de dessorção

A<sub>dioxano\_carga</sub> – Área cromatográfica do padrão interno (1,4 - dioxano) na carga

A<sub>dioxano\_produtos</sub> – Área cromatográfica do padrão interno (1,4 - dioxano) na corrente processada

AF – Ácido fórmico

A<sub>i</sub> – Área cromatográfica do composto i nos produtos obtidos

A<sub>i</sub> – Área de cada um dos pulsos injetados antes da saturação de CO

AL – Ácido levulínico

A<sub>M</sub> – Área média dos três picos de saturação durante quimissorção de CO

A<sub>sr</sub> – Área da sessão reta do reator

B.E.T. - Brunauer–Emmett–Teller

C<sub>ativado</sub> – Carbono ativado

ccc – Estrutura cristalina cúbica de corpo centrato

CG-MS – Cromatógrafo a gás com espectrômetro de massas acoplado

CSTR – Reator de mistura perfeita (*Continuous Stirred-Tank Reactor*)

DRX – Difração de raios X

$F_{a0}$  – Vazão molar do ácido levulínico na carga reacional

FID – Detector de ionização de chama

G – Velocidade mássica

$G_L$  – Velocidade mássica

GVL – Gama valerolactona

hcp – Estrutura cristalina hexagonal compacta

HMF - Hidroximetilfufural

ICDD – *International Centre for Diffraction Data*

L – Vazão volumétrica do líquido

LHSV – Velocidade espacial volumétrica (*Liquid hourly space velocity*)

LNLS – Laboratório Nacional de Luz Síncroton

*Loop* = tubo de volume definido

$m/z$  = razão massa carga dos íons gerados por impacto de elétrons

$m_{cat}$  – Massa de catalisador

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

MPV – Reação de Meerwein-Ponndorf-Verleyten

MTHF – Metiltetrahidrofurano

n – Número de pulsos de CO

$N_A$  – Número de Avogadro

$N_{cal}$  – Quantidade de matéria dos pulsos de calibração de  $N_2$  puro

$N_{CO}$  – Quantidade total (em mols) de CO quimissorvido

NFC – Nanofibras de carbono

$N_m$  - Quantidade de matéria (em mol) correspondente ao CO presente num pulso

NTC – Nanotubos de carbono

P123 – poli(etileno glicol)-bloco-poli(propileno glicol)-bloco-poli(etilenoglicol)

PFR – Reator contínuo (*Plug Flow reactor*)

$P_i$  – Distribuição dos produtos

PVC – Policloreto de vinil

$Q_{CO}$  – Valor de quimissorção de CO

$Q_v$  – Vazão volumétrica de gás

SBA-15 – Sílica mesoporosa

$S_g$  – Área específica

SiC – Carbetto de silício

TCH – Transferência catalítica de hidrogênio

TEOS – Ortosilicato de tetraetila

TOF – *Turnover frequency*

TPC – Carburção a temperatura programada

TPD – Dessorção a temperatura programada

TPPTS – m-Sulfonatofenil fosfina

TPR – Redução a temperatura programada

$u$  – Velocidade superficial linear

WHSV – Velocidade espacial mássica (*Weight hourly space velocity*)

$X_a$  – Conversão de ácido levulínico

XANES – *X ray absorption near-edge structure*

$\rho_{20\%CH_4/H_2}$  – Densidade da mistura carburante

$\rho_{carga}$  – Densidade da carga reacional

$\rho_{H_2}$  – Densidade do hidrogênio

# 1. Introdução

Desde os primórdios da humanidade, o homem faz uso de energia em seu cotidiano para suprir suas necessidades. Inicialmente baseada na força muscular (humana e animal), recursos hídricos (força de correntezas) e eólicos (ventos que moviam caravelas e moinhos, por exemplo), a geração de energia teve na Revolução Industrial, com o desenvolvimento de máquinas mais modernas, um ponto crucial para o desenvolvimento da matriz energética mundial. Empregando o vapor como força motriz para seu funcionamento, essas máquinas logo passaram a utilizar a energia elétrica gerada a partir do carvão que, por fim, evoluiu para o emprego do petróleo como fonte de energia.

A evolução da produção e uso de combustíveis vem, então seguindo uma lógica de substituição das fontes utilizadas por outras mais práticas e rentáveis (lenha → carvão → petróleo), até chegar à situação onde o objetivo passou a ser a sustentabilidade do uso da energia.

A crescente demanda de utilização das fontes de combustíveis levanta uma questão preocupante: a maior parte de toda a energia consumida no mundo provém do petróleo, do carvão e do gás natural. Além de serem fontes limitadas, estas fontes de energia têm associadas a si a maioria dos problemas ambientais da atualidade tanto por conta das emissões de CO<sub>2</sub> e agravamento do efeito estufa, quanto a desastres ambientais devido a vazamentos de óleo cru como os que são comuns há anos na Nigéria e, no final de 2011, na costa brasileira no campo de Frade.

Olhar para o cenário energético atual ajuda a colocar as questões mundiais em perspectiva: buscar uma alternativa energética para os combustíveis fósseis, mas prestando atenção à crescente preocupação ambiental.

Além de ser renovável, a biomassa é um recurso bastante abundante e de baixo custo, sendo muitas vezes resíduos dos setores agrícola, agropecuário e industrial. Assim, a utilização racional da biomassa pode levar ao desenvolvimento sustentável, bem como a uma diminuição dos problemas ambientais que são gerados pelo uso intensivo das fontes fósseis como, por exemplo, o efeito estufa.

À ideia de utilização da biomassa está associado o conceito de biorefinaria que, de forma análoga ao de uma refinaria de petróleo onde se separa o óleo bruto em vários outros produtos de maior valor agregado, resume-se em se fracionar a biomassa em seus constituintes básicos (celulose, hemicelulose e lignina) e em

seguida transformá-los em compostos de alto valor comercial, conforme representado no esquema da Figura 1.1.

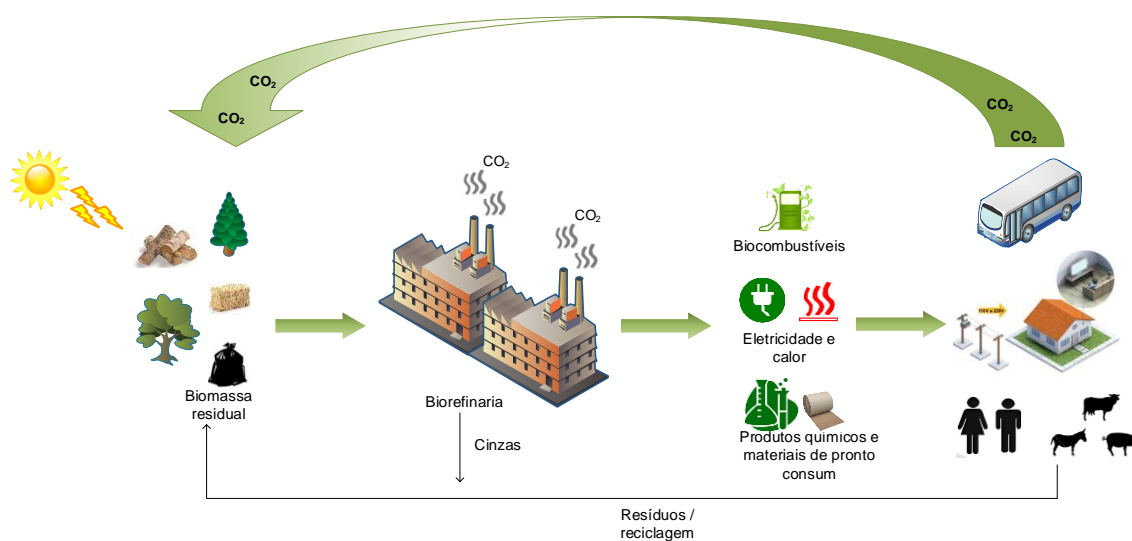


Figura 1.1 – Esquema de uma biorefinaria baseada em matéria-prima lignocelulósica.

Diversas são as técnicas de transformação de biomassa na mais vasta gama de produtos sendo que estas se dividem basicamente em dois grupos: termoquímicas e as hidrolíticas. Enquanto o primeiro grupo geralmente leva à obtenção de bio-óleo e/ou gás de síntese, o segundo leva, através de rotas bioquímicas ou catalíticas, à obtenção de moléculas plataforma a partir das quais se pode obter os mais diversos compostos químicos e combustíveis líquidos.

Uma das moléculas plataforma que tem despertado muito interesse científico é o ácido levulínico, gerado na hidrólise ácida de materiais lignocelulósicos, em virtude da grande versatilidade proporcionada pelos dois grupos funcionais que a compõe e a torna bastante reativa podendo convertê-la tanto em compostos empregadas na indústria alimentícia, farmacêutica, de solventes, de herbicidas quanto em combustíveis líquidos. Dentre as várias possibilidades de produtos obtidos a partir dessa molécula plataforma, como o levulinato de etila, o ácido  $\delta$ -amino levulínico, o ácido succínico, a metil vinil cetona, a  $\gamma$  – valerolactona tem se destacado em virtude da possibilidade de se empregá-la diretamente como aditivo oxigenado da gasolina, assim como usá-la como solvente de vernizes, tintas, ou ainda como precursor para a produção de gasolina e diesel (hidrocarbonetos  $C_9$  e  $C_{18} - C_{27}$ ).



Assim sendo, atualmente a síntese da  $\gamma$  – valerolactona a partir da hidrogenação do ácido levulínico tem sido amplamente estudada empregando-se tanto catalisadores homogêneos quanto heterogêneos (ASSARY e CURTISS, 2012; HENGNE *et al.*, 2012a; WETTSTEIN *et al.*, 2012; BRADEN *et al.*, 2011).

De forma geral, os catalisadores empregados na reação de hidrogenação do ácido levulínico a  $\gamma$  – valerolactona empregam metais nobres (Ru, Pt, Pd), sendo que o rutênio é o que apresenta o melhor desempenho catalítico. Contudo, como alternativa ao emprego de metais nobres que possuem elevado valor e que tornam essa transformação menos atraente, HENGNE *et al.*, 2012 empregaram nanocompósitos de cobre como catalisador heterogêneo nessa reação, sendo que estes apresentaram um desempenho inferior ao reportado na literatura para os catalisadores de rutênio nas mais variadas condições experimentais.

Dessa forma, tomando-se como desafio o desenvolvimento de um catalisador que se equipare aos de rutênio em desempenho catalítico e que possua um menor custo de síntese, a utilização de carbeto de molibdênio ( $\text{Mo}_2\text{C}$ ) como uma alternativa para suprir essas necessidades é promissora. Isso se baseia no fato que os carbetos possuem propriedades e atividade catalítica semelhante à dos metais nobres nas mais diversas reações, tais como: hidrotreamento, hidrogenólise, isomerização e hidrogenação (PANG *et al.*, 2012; XIAO *et al.*, 2000; LECLERCQ, 1979).

Assim sendo, o principal objetivo desta Tese consistiu em avaliar o desempenho catalítico do carbeto de molibdênio mássico e suportado em diferentes materiais (carbono ativado, nanotubos de carbono, nanofibras de carbono, sílica, sílica mesoporosa e alumina), na reação de hidrogenação do ácido levulínico a  $\gamma$  – valerolactona em fase líquida, onde procurou-se determinar se há influência da natureza do suporte no desempenho catalítico, assim como, comparar o desempenho catalítico do carbeto de molibdênio com o catalisador reportado na literatura como sendo o mais apropriado para esta reação, o Ru/C.

## **2. Revisão bibliográfica**

Alterações climáticas cada vez mais acentuadas, segurança no suprimento de energia, limitação das fontes, questões geopolíticas e flutuações nos preços do petróleo são fatores decisivos que forçam o desenvolvimento de novas alternativas tecnológicas para a produção de energia e produtos químicos de forma sustentável e renovável.

Neste sentido, a biomassa residual fornece uma alternativa ideal aos recursos fósseis explorados mundialmente para a produção de energia; de fato, de acordo com CLIMENT *et al.* (2014), a biomassa é a única fonte sustentável de compostos orgânicos e tem sido classificada como um equivalente ideal ao petróleo para a produção de combustíveis e produtos químicos.

### **2.1. Biomassa**

#### **2.1.1. Sustentabilidade da biomassa**

No contexto histórico da utilização de biomassa pela humanidade, sabe-se que esta é utilizada desde a antiguidade (por exemplo, a lenha), contudo sem a preocupação de consumo sustentável. Com isso, por anos o termo biomassa foi associado ao desmatamento e a processos cujos impactos ambientais eram negativos. Com base nesses fatos e na grande variedade de fontes de biomassa, a sua utilização seja na geração de energia, produção de combustíveis e/ou na produção de derivados químicos deve seguir um critério rigoroso do ponto de vista tecnológico e, acima de tudo, socioeconômico.

De acordo com GIRISUTA (2007), a seleção da biomassa deve ser feita de forma a seguir alguns pontos: não competir com a cadeia alimentar; possuir taxa de crescimento elevada e apresentar baixo custo (por exemplo, dispensar utilização de fertilizantes ou cuidados mais refinados), ser um resíduo isento de contaminantes que acarretem prejuízos à saúde ou, então, que não requeira pré-tratamentos complexos e caros. Acima de tudo, não deve ser sazonal. Já NOGUEIRA (2005) usa um critério baseado na oferta e demanda para avaliar a sustentabilidade de uma determinada

biomassa. Neste caso, é considerada sustentável quando a demanda da biomassa é menor que a oferta.

Baseando-se nesses pontos e tendo em vista o contexto agrícola/agroindustrial do Brasil, o emprego dos resíduos provenientes dessas atividades como matéria-prima para processos geradores de biocombustíveis e produtos químicos se torna ainda mais atraente. Dentre os diversos exemplos de resíduos agrícolas disponíveis em território brasileiro, pode-se citar o sabugo, colmo, a folha e a palha do milho, palha e casca de arroz, lixívias e resíduos de madeira, folhas e, finalmente ponteiros, bagaço e palha de cana-de-açúcar.

### **2.1.2. Composição da biomassa lignocelulósica**

Definida como matéria orgânica de base renovável proveniente de processos tanto naturais como antropogênicos, a biomassa usada como matéria-prima para a geração de combustíveis e produtos químicos renováveis pode ser classificada em três grandes grupos: os amiláceos (ricos em amido como, por exemplo, a amilose e a amilopectina), os triglicerídeos (ácidos graxos) e a lignocelulósica. Dentre estes, o grupo lignocelulósico se destaca frente aos demais por ser o mais abundante, de baixo custo e não ser comestível, isto é, não participar da cadeia alimentar como ocorre com os demais (ALONSO *et al.*, 2010a; CLIMENT *et al.*, 2014).

A composição da biomassa lignocelulósica é bastante variável e dependente de sua origem. Entretanto, de forma geral, seus principais componentes são a celulose, a hemicelulose, a lignina. Existem ainda outros componentes como proteínas, sais, ácidos e minerais que estão presentes, na maioria das vezes, em baixas concentrações. A celulose (Figura 2.1) é um polissacarídeo de cadeia longa formado pela ligação de um elevado número de monômeros de glicose (com até 10 000 unidades) associados através de múltiplas ligações do tipo  $\beta - 1,4$  glicosídicas formando estruturas cuja massa molecular aproxima-se da ordem de 1 MDa. Com uma estrutura linear e fibrosa na qual múltiplas ligações de hidrogênio são possíveis entre os grupos hidroxila da glicose, o que lhes confere certa cristalinidade, e que as faz impenetráveis à água (e, portanto insolúveis). A celulose representa cerca de 40 – 50 % da massa total da biomassa.

A hemicelulose é um polímero curto e ramificado composto por açúcares C<sub>5</sub> (xilose, arabinose) e C<sub>6</sub> (glicose, galactose e manose). Geralmente, a cadeia é

formada por aproximadamente 200 monômeros desses açúcares e possui massa molecular que pode chegar a 30 kDa (LEE *et al.*, 2007; LANGE *et al.*, 2007).

Já lignina é um constituinte tridimensional polifenólico com características amórfica e heterogênea, que possui como moléculas precursoras de sua estrutura os alcoóis cumarílico, coniferílico e sinapílico (RINALDI e SCHÜTH, 2011). A lenhina, como também é conhecida a lignina, é uma macromolécula altamente ramificada e com massa molecular superior a 20 kDa que proporciona rigidez, impermeabilidade, resistência mecânica e a ataques microbiológicos aos tecidos vegetais (SILVA *et al.*, 2009; LANGE *et al.*, 2007).

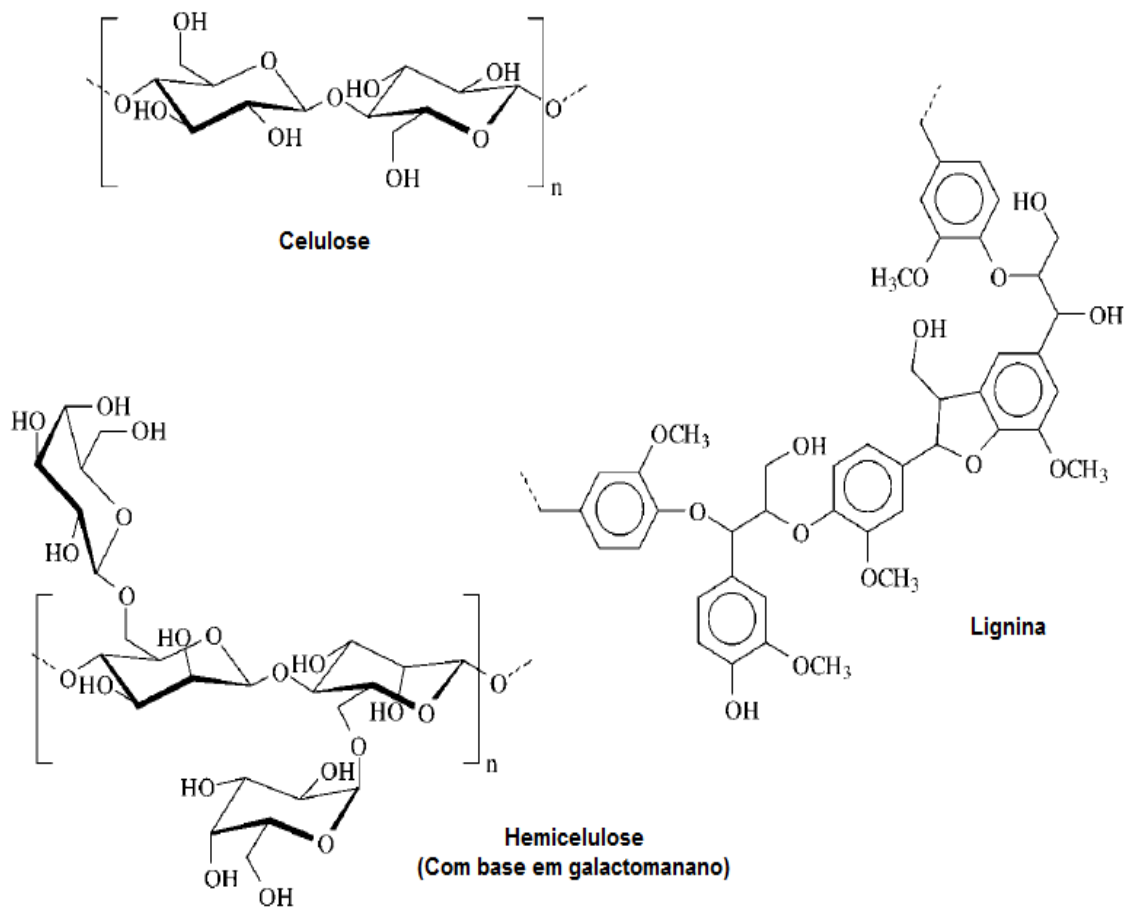


Figura 2.1 – Principais componentes da biomassa lignocelulósica (Adaptado de LANGE *et al.*, 2007).

### **2.1.3. Biorefinaria: valorização da biomassa**

A conversão da biomassa em um portfólio de energia, combustíveis e produtos químicos renováveis da mesma forma como é feito com o petróleo requer a introdução do conceito de biorefinaria (KAMM e KAMM, 2004; DAUTZENBERG *et al.*, 2011). De forma análoga a uma refinaria de petróleo, uma biorefinaria envolve melhoria/adaptação de tecnologias de transformação já existentes (oriundas das refinarias de petróleo) até à inserção dos produtos de origem “verde” no mercado, isto é, uma biorefinaria é uma instalação que integra os processos e equipamentos para conversão de biomassa em combustíveis, energia elétrica e/ou produtos químicos. Assim sendo, a produção de combustíveis e outros derivados renováveis da biomassa requer uma integração das atuais tecnologias / instalações destinadas à indústria petroquímica para que essa rota seja economicamente viável (SANDERS *et al.*, 2007; BOZELL, 2010).

De forma geral, uma biorefinaria baseia-se na valorização completa da fonte de biomassa englobando a perda mínima de energia e massa a fim de se maximizar o valor global da cadeia produtiva e, segundo GIRISUTA (2007), pode ser resumida nas seguintes etapas:

- Separação da biomassa nos seus componentes principais (celulose, hemicelulose, lignina, proteínas, aminoácidos, óleos, sais minerais) em unidades primárias de fracionamento / despolimerização;
- Conversão das frações intermediárias em produtos de pronto consumo e compostos intermediários como, por exemplo, alcoóis ou ácidos, moléculas plataforma como, por exemplo, os ácidos levulínico, lático ou fenólico;
- Aprimoramento (catalítico) adicional dos processos para produção de compostos diferenciados com elevado valor agregado;
- Utilização dos resíduos de todas as etapas na cogeração de calor e energia.

As principais rotas de transformação de biomassa em produtos que possuem potencial para substituir os derivados do óleo cru são a termoquímica (gaseificação e pirólise, principalmente) e a hidrolítica (ZHOU *et al.*, 2011; SHELDON, 2014; BRIDGWATER, 2012). Na primeira abordagem a biomassa como um todo é processada visando, por exemplo, a produção de bio-óleo por pirólise sem que haja a

necessidade de um fracionamento prévio. Outro exemplo é o gás de síntese (mistura de monóxido de carbono com hidrogênio) que pode ser obtido via gaseificação da biomassa e posteriormente convertido em diferentes combustíveis e/ou produtos químicos empregando-se tecnologias bem estabelecidas como, por exemplo, Fischer-Tropsch.

Já nos processos que empregam a rota hidrolítica, a celulose e hemicelulose são transformados em moléculas multifuncionalizadas, as chamadas moléculas plataforma. Essas moléculas podem, por sua vez, ser convertidas por rotas catalíticas numa infinidade de diferentes compostos de alto valor agregado, como por exemplo, hidrocarbonetos líquidos direcionados à utilização direta como combustível para transportes ou solventes diversos.

A conversão de biomassa residual em moléculas plataforma é uma estratégia bastante atraente do ponto de vista tecnológico, visto que estas possuem uma flexibilidade muito grande o que permite que a partir de uma mesma molécula seja possível produzir não só combustíveis, mas também produtos químicos distintos, conforme exemplificado na Figura 2.2.

A classificação dessas moléculas como plataforma (também chamadas em inglês de *building blocks*) baseia-se numa série de critérios dentre os quais cita-se: disponibilidade comercial de tecnologias para sua produção, seu potencial para transformação tanto em combustíveis como em produtos de química fina, aplicabilidade dos derivados obtidos a partir dessas moléculas (WERPY *et al.*, 2004).

Pioneiros na classificação das moléculas plataforma, WERPY *et al.* (2004) publicaram um relatório contendo as primeiras 12 moléculas (dentre aproximadamente 300 pré-selecionadas) que se enquadraram em critérios pré-estabelecidos. A esta lista foram adicionados alguns compostos após um estudo realizado por BOZELL e PETERSEN (2010). As 12 moléculas inicialmente classificadas como plataforma são: ácido succínico, ácido 2,5 durano dicarboxílico, ácido 3 hidróxipropiônico, ácido aspártico, ácido glucárico, ácido glutâmico, ácido itacônico, 3-hidróxibutirolactona, glicerol, sorbitol, xilitol e ácido levulínico. As rotas de transformação de biomassa em moléculas plataforma e, conseqüentemente em produtos de alto valor agregado são apresentadas na Figura 2.2, onde se destaca a conversão de ácido levulínico em uma série de compostos de interesse industrial.

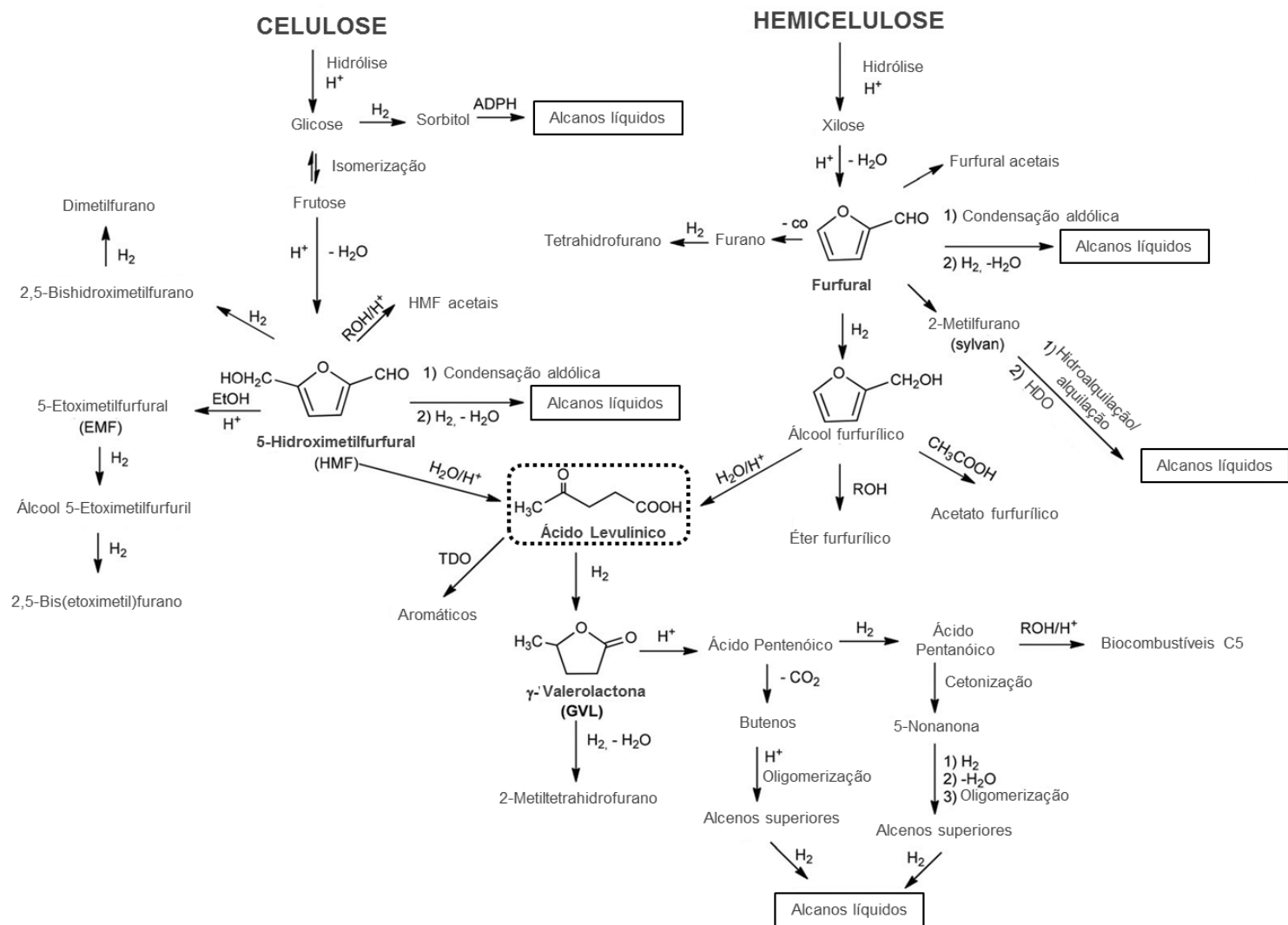


Figura 2.2 Rotas de processamento para conversão de biomassa em aditivos e combustíveis (Adaptado de CLIMENT *et al.*, 2014).

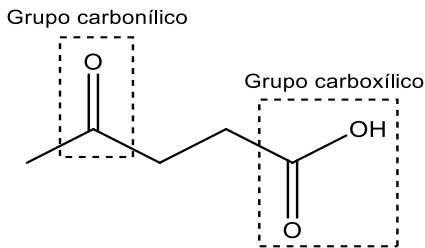
Devido ao baixo custo de obtenção, ao alto rendimento obtido na reação de hidrólise ácida da biomassa residual para a sua produção e, principalmente à sua versatilidade para a síntese de derivados com alto potencial de utilização em diversos setores da indústria de combustíveis, de alimentos e de solventes, dentre outras (SERRANO-RUIZ *et al.*, 2010a; PASQUALE *et al.*, 2012; FERNANDES *et al.*, 2012), o ácido levulínico tem sido alvo de intensas pesquisas.

Dentre as diversas possíveis transformações do ácido levulínico em moléculas de alto valor comercial, destaca-se a  $\gamma$ -valerolactona (GVL), cuja síntese tem sido bastante estudada por vários grupos de pesquisa que já começam a classificá-la como sendo nova molécula plataforma em potencial (Alonso *et al.*, 2013; Tang *et al.*, 2014a). As aplicações da GVL vão desde a sua utilização direta como solvente e aditivo de combustíveis até ao seu uso como matéria-prima para a produção de produtos químicos, polímeros e combustíveis líquidos.

### 2.1.3.1. Ácido levulínico (AL): precursor da $\gamma$ -valerolactona

O ácido levulínico (ácido 4 – oxopentanóico) é uma molécula de cadeia curta contendo 5 átomos de carbono e dois grupamentos funcionais: um carboxílico e um carbonílico, conforme destacado na figura apresentada na Tabela 2.1 que apresenta, também, algumas propriedades físicas deste ácido.

Tabela 2-1- Molécula e propriedades físicas do ácido levulínico (Adaptado de Timokhin et al. 1999).

Fórmula estrutural	Propriedades físicas	Valores
 <p>Ácido levulínico</p>	Ponto de fusão	35 °C
	Ponto de ebulição	246 °C
	Calor de fusão	79,8 kJ mol <sup>-1</sup>
	Calor de vaporização	0,58 kJ mol <sup>-1</sup>
	Densidade	1,14 cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>
	Índice de refração (20 °C)	1,1447
	Tensão superficial (25 °C)	39,7 dina cm <sup>-1</sup>
	pK <sub>a</sub>	4,59



A principal rota de obtenção do ácido levulínico é pela hidrólise ácida da celulose e/ou hemicelulose, conforme ilustrado na Figura 2.2. Há, também, reportados na literatura outras rotas de obtenção do AL como, por exemplo, a hidrólise de ésteres, a oxidação de cetonas com ozônio ou com  $Mn(OAc)_3$ , a carbonilação de cetonas catalisada por paládio (CAVINATO e TONIOLO, 1990) e a alquilação de nitroalquenos. Todavia, essas rotas conduzem, geralmente, à formação de uma quantidade indesejável de subprodutos de difícil processamento e/ou utilizam reagentes dispendiosos fazendo com que a hidrólise ácida da biomassa seja a técnica mais largamente empregada (BOZELL *et al.*, 2000).

De forma geral, a rota da hidrólise consiste na conversão da matéria lignocelulósica em açúcares monoméricos (pentoses ou hexoses) que por meio de uma série de reações são convertidos em ácido levulínico, conforme mostrado no esquema da Figura 2.2. A hidrólise ácida da celulose conduz numa primeira etapa, ao seu fracionamento em glicose/frutose que, por desidratação, levam à formação de 5 - hidroximetilfurfural (HMF). O HMF é então reidratado em meio ácido conduzindo a uma mistura equimolar de ácido levulínico e ácido fórmico.

Já a utilização da hemicelulose como matéria-prima conduz a intermediários distintos daqueles obtidos a partir da celulose. A sua fragmentação via hidrólise ácida leva à obtenção de pentoses (xilose, por exemplo) que são desidratadas produzindo furfural. Posteriormente, o furfural é hidrogenado a álcool furfurílico o qual é hidrolisado levando à formação do ácido levulínico. Em ambos os casos, além dos ácidos levulínico e fórmico, sólidos orgânicos negros insolúveis em água, denominado huminas, são obtidos em decorrência de reações paralelas indesejadas de polimerização que ocorrem.

Industrialmente, um dos processos mais conhecidos para a conversão de biomassa em ácido levulínico de forma contínua é o chamado *Biofine*, que se baseia no fracionamento da biomassa lignocelulósica utilizando dois estágios ácidos (ácido sulfúrico utilizado como catalisador, 1,5 – 3 % em massa) sendo o primeiro processado em um reator contínuo (PFR), e o segundo em um reator de mistura perfeita (CSTR).

No primeiro estágio a biomassa lignocelulósica é alimentada a um reator contínuo operado a 25 bar de pressão e temperaturas que variam entre 210 e 220 °C. O HMF produzido nesta etapa (etapa rápida cujo tempo de residência é de 12 segundos) é removido de forma contínua e alimentado ao segundo reator. No reator de mistura perfeita, o HMF é então submetido a temperaturas variando entre 190 –

200 °C e a uma pressão 14 bar, sendo que o tempo de residência neste caso é de 20 min – etapa lenta do processo. Os subprodutos obtidos durante os dois estágios são removidos continuamente e a parte sólida orgânica insolúvel é utilizada como combustível para geração de calor e eletricidade, enquanto que o ácido sulfúrico é reciclado ao final do processo (HAYES *et al.* 2006).

Apesar de muito citada na literatura como sendo o primeiro processo que mostra a viabilidade das biorefinarias, o processo *Biofine* é limitado ao tipo de matéria-prima processada, isto é, altos rendimentos de AL só são obtidos quando celulose/hemicelulose (papel) são alimentados ao processo. Dessa forma, a utilização de biomassa residual como, por exemplo, resíduos agrícolas leva a baixos valores de rendimento.

Recentemente, foi proposto um novo processo, o Dibanet, para a produção de AL e que se mostrou mais adequado para a produção de AL com rendimentos maiores (70 %) que o obtido pelo processo *Biofine* (57 %) a partir de biomassa residual. Além do maior rendimento, o processo Dibanet requer uma quantidade consideravelmente inferior de energia que o *Biofine* para se produzir e recuperar o AL. De forma resumida, esse processo envolve um pré-tratamento da biomassa onde esta é misturada a uma solução de peróxido de hidrogênio e ácido fórmico que formam um meio efetivo para a dissolução da lignina presente na biomassa residual. O peróxido é, então, decomposto rapidamente na presença de um catalisador (por exemplo catalisadores de ferro) e sua decomposição leva à pressurização do sistema, assim como, aquecimento devido a natureza exotérmica dessa decomposição. Como produtos de reação obtém-se uma polpa de celulose e uma porção líquida que contem o ácido fórmico, lignina dissolvida e uma pequena quantidade de açúcares que foram parcialmente hidrolisados. A polpa obtida no pré-tratamento é separada e transferida para um reator CSTR onde é adicionado um catalisador ácido, o ácido sulfúrico para que a hidrólise ácido da celulose se processe gerando o AL (HAYES, 2013).

A Figura 2.3 mostra o potencial do ácido levulínico como molécula plataforma o que reitera ainda mais a necessidade de se produzi-lo de forma competitiva a partir de biomassa residual.

As rotas de conversão desse ácido nos mais diversos produtos têm sido alvo de estudos na tentativa do desenvolvimento de processos que envolvam condições brandas e de baixo custo para que os produtos possam ser uma alternativa realmente sustentável e viável (GONG *et al.*, 2012; SEN *et al.*, 2012; SERRANO-RUIZ *et al.*, 2012).

De forma geral, a conversão do ácido levulínico na vasta quantidade de compostos de alto valor agregado apresentados na Figura 2.3 baseia-se em reações envolvendo os grupos carboxílico, carbonílico, metílico, além de reações de oxidação e redução.

As reações envolvendo o grupo carboxílico geram como principais produtos os ésteres de ácido levulínico, compostos amplamente utilizados nas indústrias alimentícias, de solventes e plastificantes. Em particular, o levulinato de etila tem despertado especial atenção pela possibilidade de sua utilização em até 5 % em massa misturado como aditivo ao diesel sem que haja a necessidade de alteração dos motores. Além disso, quando adicionado ao biodiesel conduz a uma diminuição do ponto de solidificação, conforme mostrado por JOSHI *et al.* (2011).

Em geral, reações de esterificação são conduzidas em fase líquida na presença de agentes desidratantes tais como ácido sulfúrico, ácido clorídrico, ácido fosfórico, ácido p-tolueno sulfônico, dentre outros (TIMOKHIN *et al.*, 1999; LIU *et al.*, 2006). Contudo, a utilização de catalisadores ácidos heterogêneos em substituição aos homogêneos citados é desejada e tem sido alvo de diversas pesquisas em virtude da maior facilidade de separação, de não necessitar etapas de neutralização, de fácil reutilização e de evitar os problemas de corrosão associados à utilização de ácidos inorgânicos. FERNANDES *et al.* (2012) por exemplo, estudaram a reação de esterificação do ácido levulínico com etanol usando diversos sólidos ácidos (Amberlyst-15,  $\text{SO}_4/\text{SnO}_2$ ,  $\text{SO}_4/\text{TiO}_2$ ,  $\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SO}_4/\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SnO}_2$ ). Dentre os materiais avaliados a Amberlyst-15 e a estanha sulfatada ( $\text{SO}_4/\text{SnO}_2$ ) foram os que conduziram ao melhores resultados em termos de produção de levulinato de etila.

Já o grupo metila presente na extremidade da molécula de AL é facilmente halogenado empregando-se brometos ou cloretos. Por exemplo, o ácido 5-Bromo levulínico (que pode ser obtido através da reação de ácido levulínico com bromo em presença de metanol) é o precursor de um componente ativo em herbicidas largamente utilizados, o ácido  $\delta$ -amino levulínico. Além disso, esse último pode também ser empregada na indústria farmacêutica como princípio ativo no combate ao câncer (OHGARI *et al.*, 2011).

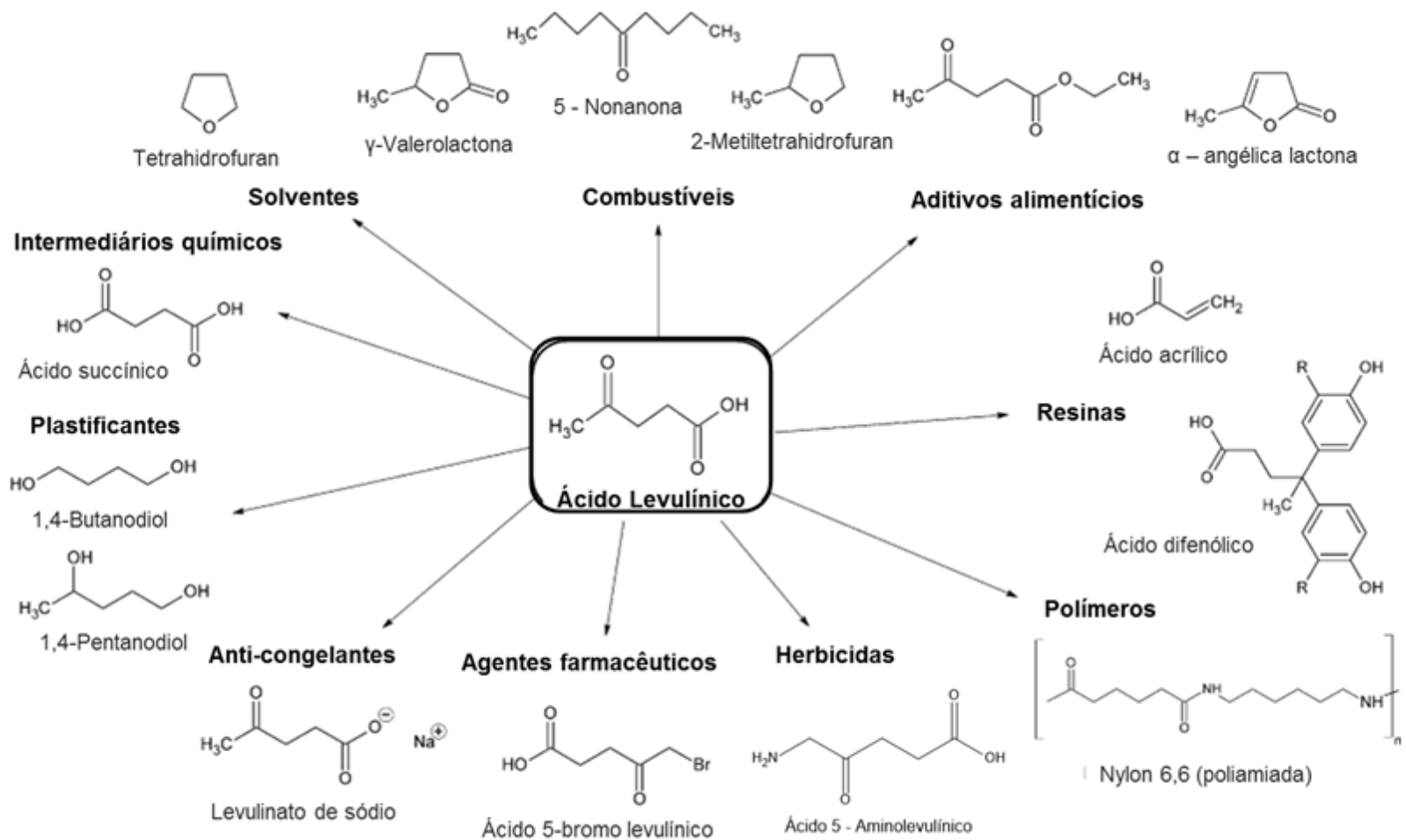


Figura 2.3 – Possíveis produtos obtidos a partir do A.L. (Adaptado de (CORMA *et al.*, 2007; RACKEMANN *et al.*, 2011))

Uma grande quantidade de derivados do ácido levulínico pode ser obtida por oxidação. Empregando-se, por exemplo, temperaturas elevadas e óxido de vanádio ( $V_2O_5$ ) como catalisador pode-se obter ácido succínico, uma outra molécula plataforma que é obtida, normalmente, através de rotas envolvendo derivados do petróleo (hidrocarbonetos). O ácido succínico tem sido utilizado, por exemplo, na produção de tetrahidrofurano (usado como solvente na indústria de PVC),  $\gamma$ -butirolactona que pode ser usada na produção de pesticidas, herbicidas e reguladores de crescimento de plantas, dentre outros produtos (HAYES *et al.*, 2006). Pode-se também, por oxidação do AL, obter metilvinilcetona que possui utilidade como intermediário em sínteses orgânicas, uma vez que pode atuar como reagente de alquilação, além de poder ser empregada na indústria farmacêutica na produção de vitaminas e esteróides (GONG *et al.*, 2012).

Complementando o grupo de derivados do ácido levulínico estão os produtos originados a partir das transformações redutoras. Neste caso, a hidrogenação do AL pode levar à formação de compostos como metiltetrahidrofurano (MTHF – que é um importante aditivo que pode ser misturado, em até 60 % (v/v), com a gasolina sem prejuízos para os atuais motores a combustão) ou ácido valérico que é essencial na produção de biocombustíveis líquidos. Contudo, a obtenção desses compostos é precedida da produção da  $\gamma$  – valerolactona (Figura 2.2) que tem sido bastante estudada pela comunidade científica no sentido de desenvolver tecnologias e catalisadores que tornem a produção de GVL viável.

A importância dessa molécula é tamanha que alguns autores já passam a classificá-la como uma nova molécula plataforma não só pela sua capacidade de ser convertida nos já citados MTHF e compostos valéricos (precursores de combustíveis de avião) como também numa grande quantidade de outros compostos de alto valor comercial (ALONSO *et al.*, 2013; TANG *et al.*, 2014; BESSON *et al.*, 2014).

## **2.2. $\gamma$ - valerolactona (GVL)**

Com o potencial de fornecimento de energia sustentável para atender as necessidades futuras que a biomassa tem, bem como para a geração de produtos químicos / combustíveis altamente requisitados por uma economia global crescente, diversos estudos têm se dedicado ao desenvolvimento de tecnologias para a conversão de biomassa residual como alternativas sustentáveis aos derivados do

petróleo. Como exemplo de uma tecnologia bem sucedida tem-se o bioetanol (biocombustível de primeira geração) que está cada vez mais popularizado mundialmente como aditivo da gasolina automotiva. Contudo a sua utilização se torna bastante limitada em virtude de sua baixa densidade energética, não sendo viável, por exemplo, seu emprego na aviação (ALONSO *et al.*, 2010b).

Desta maneira, a utilização de biomassa residual tem sido o ponto-chave na busca por “bioalternativas” (biocombustíveis de segunda geração) que substituam os derivados de petróleo. Dentro desta filosofia de utilização de biomassa residual as moléculas plataforma representam a ponte necessária entre as biorefinarias e as infraestruturas disponíveis para o processamento do petróleo, conforme representado na Figura 2.4.

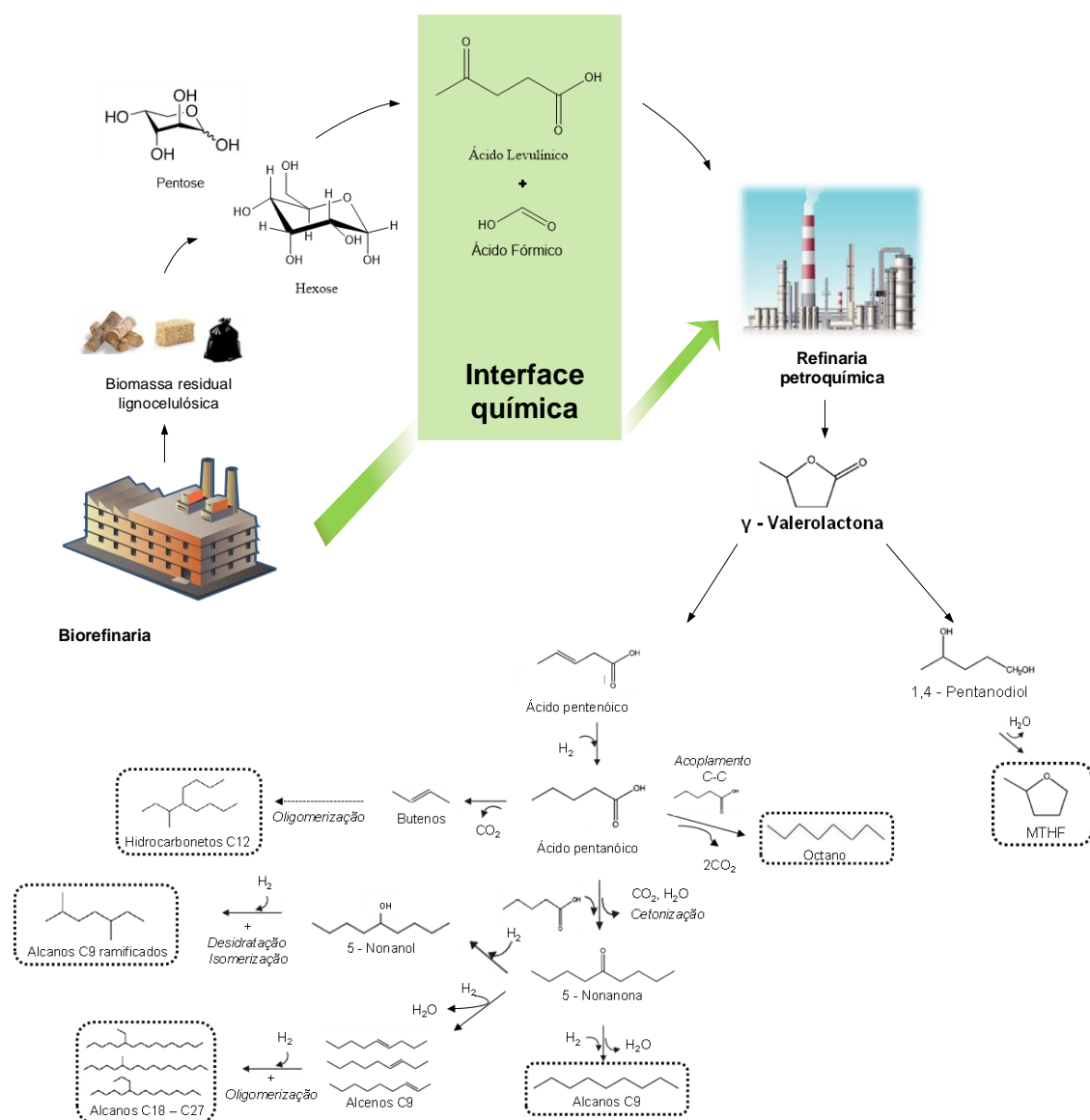


Figura 2.4 – Esquema da integração entre biorefinarias e refinarias de petróleo.

Em outras palavras, as moléculas plataforma provenientes das biorefinarias seriam a matéria-prima renovável para as refinarias de petróleo existentes, conforme mostrado no esquema da Figura 2.4. De acordo com BOZELL (2010), dentro dessa cadeia integrada para produção de combustíveis a partir de biomassa, a hidrogenação do ácido levulínico a GVL é uma etapa fundamental para produção de hidrocarbonetos líquidos de cadeia longa aptos a serem usados como combustível aeronáutico e de caminhões.

### 2.2.1. Características gerais e aplicações da GVL

Algumas das mais importantes características de um produto dito sustentável incluem a possibilidade da sua utilização tanto para o produção de energia como de produtos de consumo à base de carbono, ser renovável, ser de fácil armazenamento e transporte, possuir pressão de vapor baixa o suficiente para que se minimize a sua volatilização, ter um baixo ponto de fusão, alto ponto de ebulição e temperatura de inflamabilidade elevado. Adicionalmente, o líquido não deve ser reagir com a água e o oxigênio em condições ambientes tendo em vista a natureza aquosa e aeróbica do meio ambiente. A  $\gamma$ -valerolactona (Figura 2.5), cumpre todos essas requisitos (HORVÁTH *et al.*, 2008; AL-SHAAL *et al.*, 2012; YAN *et al.*, 2013a; YAN *et al.*, 2014a).

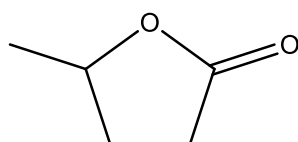


Figura 2.5 – Formula estrutural da  $\gamma$  - valerolactona.

À temperatura ambiente, a  $\gamma$ -valerolactona é um composto no estado líquido, incolor, com odor de ervas, miscível em água e estável na presença de ar. Com pontos de fusão e ebulição iguais a  $-31\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $207\text{ }^{\circ}\text{C}$ , respectivamente, pressão de vapor de 0,65 kPa (inferior por exemplo, à do metanol, etanol, metil terc-butil éter) a GVL pode ser empregada diretamente como aditivo de gasolina de forma semelhante ao etanol. HORVÁTH *et al.* (2008) mostraram que uma mistura com 10 % (v/v) de GVL e 90 % (v/v) de gasolina apresenta um número de octanas de 89,2, valor praticamente idêntico ao obtido quando o etanol é empregado para fazer a mistura

(89,3). Ademais, a menor pressão de vapor da mistura contendo GVL faz com que este combustível tenha uma melhor performance.

No mesmo estudo, HORVÁTH *et al.* (2008) mostraram ainda, através de balanços de massa e energia, que ao se partir de uma mesma fonte de carbono (sacarose) para produção de etanol ou de GVL, a produção de GVL é favorecida em 40,6 kJ mol<sup>-1</sup> em termos energéticos, conforme esquema representado na Figura 2.6. Além disso, outro fator que favorece a produção de  $\gamma$  - valerolactona é o processo final de separação desta da água, que requer menor quantidade de energia quando comparada à separação do etanol da água, já que não há a formação de uma mistura azeotrópica, como é o caso do etanol.

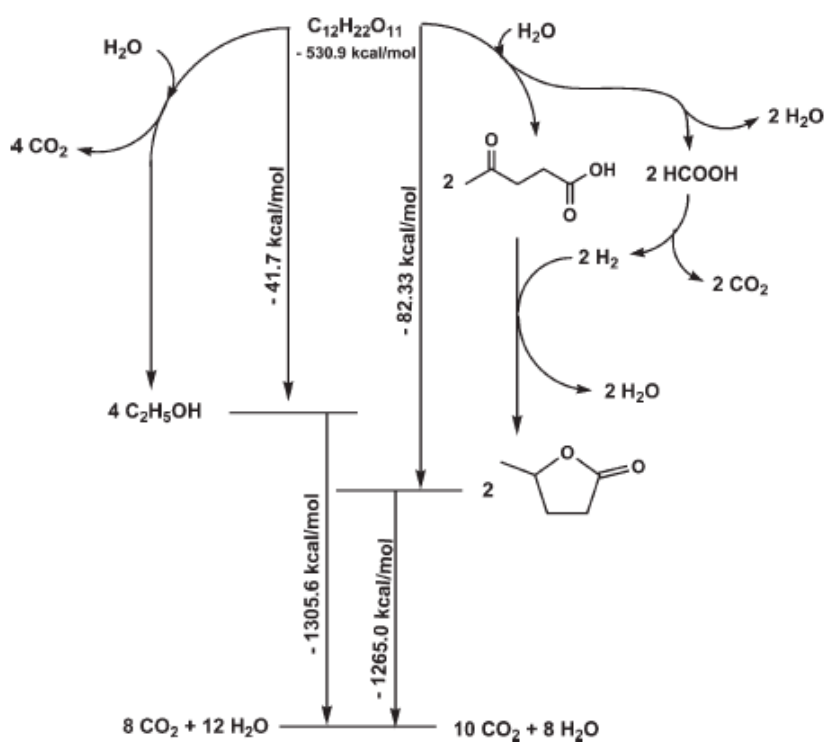


Figura 2.6 – Balanço de energia e massa para a geração de etanol e GVL partindo-se de sacarose (HORVÁTH *et al.*, 2008).

Adicionalmente à aplicação como aditivo de combustíveis, há diversas outras aplicações diretas da GVL como, por exemplo, emprego como solvente “verde” na indústria de vernizes, adesivos, inseticidas e, até mesmo, como solvente alternativo na condução de reações diversas envolvendo biomassa. Recentemente, ISMALAJ *et al.* (2014) mostraram que a GVL é um solvente alternativo aos solventes tóxicos apróticos



dipolares (por exemplo, DMF, tolueno, dioxane) comumente empregados na reação de Hiyama (reações de acoplamento cruzado envolvendo organossilanos e halogenetos orgânicos para a formação de ligações C – C). A utilização de GVL em substituição aos tradicionais solventes conduziu a resultados classificados entre bom e excelente pelos autores (produção de 74 – 94 %).

LUTERBACHER *et al.* (2014) reportaram a utilização de GVL como co-solvente na sacarificação não enzimática de biomassa a carboidratos solúveis. A reação foi conduzida em reator contínuo, tendo obtido um rendimento de 70 a 90 % na faixa de temperatura 157 a 177 °C quando uma mistura de GVL, água e ácido sulfúrico diluído (0,05 % em massa) foram utilizados. Esse rendimento é ainda mais elevado (85 – 95 %) quando os produtos de desidratação (furfural, HMF e ácido levulínico) são contabilizados. Neste caso, à GVL é atribuída a capacidade de reduzir a energia de ativação da reação de hidrólise de polissacarídeos. Em outro trabalho do mesmo grupo, foi sugerido com base em estudos cinéticos que, a GVL afeta a estabilização dos prótons ácidos relativos aos estados de transição protonados o que resulta numa maior taxa de reação. Esse mesmo comportamento foi observado com catalisadores sólidos com elevada acidez de Brønsted, o que indica que os prótons desses catalisadores seja solvatados durante as reação em fase líquida (MELLMER *et al.*, 2014).

A versatilidade da GVL se estende também à produção de combustíveis com uma faixa bastante variada de massas moleculares, isto é, alcanos líquidos com massas moleculares distintas (pode-se produzir, por exemplo, alcanos C18 – C27, bem como C12, utilizado como combustível de jato). A produção desses combustíveis verdes tem na GVL seu ponto de partida sendo que duas podem ser as rotas a serem tomadas para se obter os mais diversos alcanos líquidos.

A primeira consiste, de maneira geral, na descarboxilação do ácido pentenóico o qual é obtido pela abertura do anel da GVL levando à formação de butenos que, subsequentemente, são oligorimerizados e convertidos em hidrocarbonetos de cadeia mais longa. Por exemplo, BOND *et al.* (2010), reportaram a produção de combustíveis que podem ser usados como gasolina e/ou combustível de jatos empregando dois reatores contínuos em série. No primeiro, a abertura da lactona foi efetuada empregando-se um catalisador  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , uma pressão de 36 bar e temperaturas na faixa de 225 a 375 °C levando à obtenção de isômeros de ácido pentenóico. Neste mesmo reator os isômeros eram então convertidos a butenos e  $\text{CO}_2$  através da descarboxilação dos ácidos (rendimentos superior a 99 %). Por fim, a corrente do primeiro reator era alimentada ao segundo que continha catalisadores ácidos (por

exemplo, Amberlyst-70) para que a reação de oligomerização ocorresse levando à formação de alcanos de alta massa molecular (rendimento global de 75 % para produção de alcanos a partir de GVL).

A outra rota de produção de combustíveis também consiste na abertura do anel da GVL, contudo ao invés da descarboxilação do ácido pentenóico oriundo da abertura do anel, ocorre a sua hidrogenação a ácido pentanóico que é, então submetido à reação de cetonação, por exemplo, para a formação de hidrocarbonetos de cadeias mais longas.

Nesse sentido, SERRANO-RUIZ *et al.*, (2010b) demonstraram que soluções aquosas de GVL (50 % v/v) podem ser transformadas em hidrocarbonetos C<sub>9</sub> empregando-se dois leitos catalíticos: um com Pd/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e o outro com CeZrO<sub>x</sub>. No primeiro, há a abertura do anel da GVL que leva à formação de ácido pentenóico que é, simultaneamente, hidrogenado ao ácido pentanóico. Para a realização de ambas as reações foi empregado um catalisador bifuncional 0,1 % Pd/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> que é um material estável em presença de água. O ácido pentanóico proveniente da primeira etapa foi, numa segunda etapa, submetido à reação de cetonação a 5-nonanona, que ocorre na presença do catalisador de céria-zircônia. Por fim, a 5-nonanona pode ser hidrogenada ou desidratada com, por exemplo catalisadores de Ru/C, para a formação de alcanos C<sub>9</sub> que podem ser empregados como aditivo de diesel.

Outra possibilidade é a hidrogenação parcial da 5-nonanona a seu respectivo álcool (5-nonanol) e subsequente desidratação empregando-se um catalisador ácido (amberlyst, por exemplo), o que conduz à formação do alceno (noneno). Reações de oligomerização subsequentes transformam o alceno em hidrocarbonetos com até 18 carbonos (ALONSO *et al.*, 2010a).

Além das aplicações apresentadas, existe uma grande quantidade de rotas catalíticas cujo objetivo é a conversão de GVL em outros produtos de maior valor agregado e de grande interesse. A Figura 2.7 sumariza algumas dessas rotas mostrando a diversidade de produtos que podem ser obtidos a partir desse bioderivado.

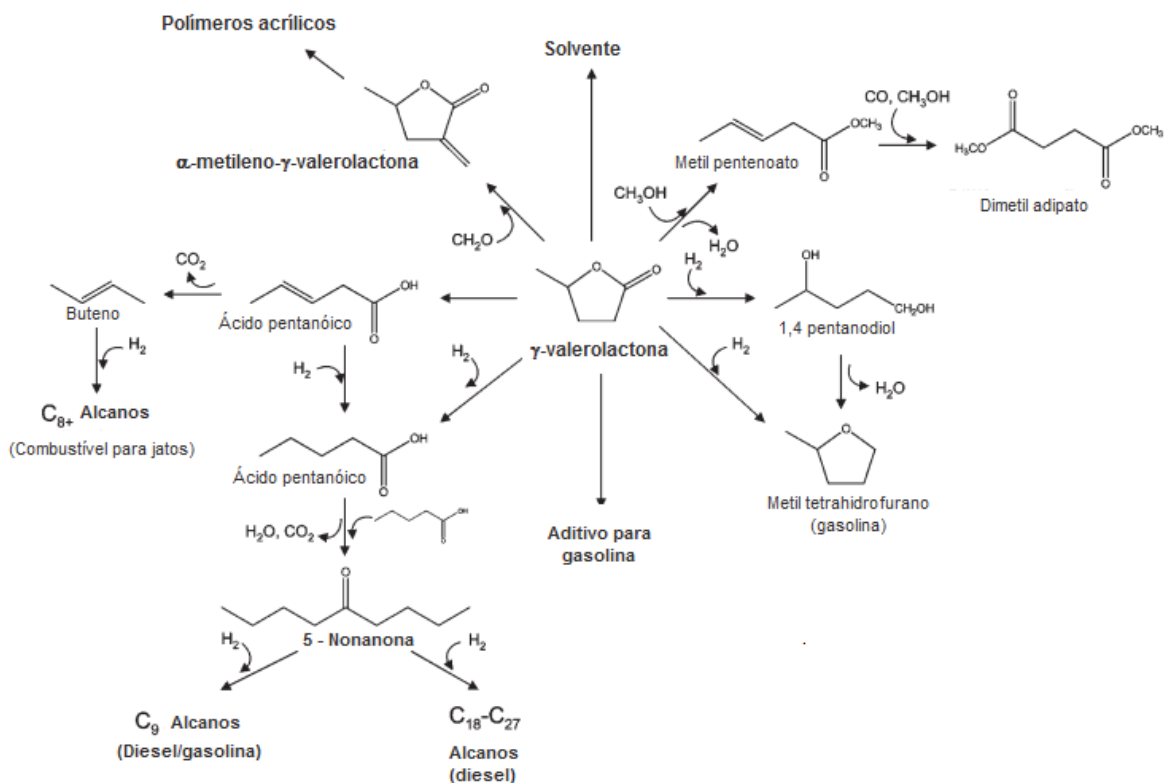


Figura 2.7 – Reações de conversão da  $\gamma$ -valerolactona e suas aplicações (Adaptado de BOND *et al.*, 2010).

### 2.2.2. Obtenção de $\gamma$ -valerolactona via hidrogenação do ácido levulínico: rotas e catalisadores

A produção de  $\gamma$ -valerolactona por hidrogenação catalítica do ácido levulínico tem sido extensivamente estudada nos últimos anos e, de acordo com a literatura, pode ocorrer por duas rotas principais conforme representado no esquema da Figura 2.8.

A primeira das rotas envolve a hidrogenação do grupo carbonílico do carbono quatro do AL (ou seu éster) levando à formação do ácido  $\gamma$ -hidroxivalérico (ou ao  $\gamma$ -hidróxi-éster) que, em seguida, sofre esterificação intramolecular formando, rápida e espontaneamente, a GVL e liberando uma molécula de água (GEBOERS *et al.*, 2014).

Já a segunda rota reacional envolve, inicialmente, uma etapa de desidratação do ácido levulínico aos intermediários em equilíbrio  $\alpha$  e  $\beta$ -angélica lactona, que em seguida, são hidrogenados a GVL. A sequência representada pela Rota 2 envolve, geralmente, a presença de um catalisador com sítios ácidos e/ou temperaturas mais elevadas.

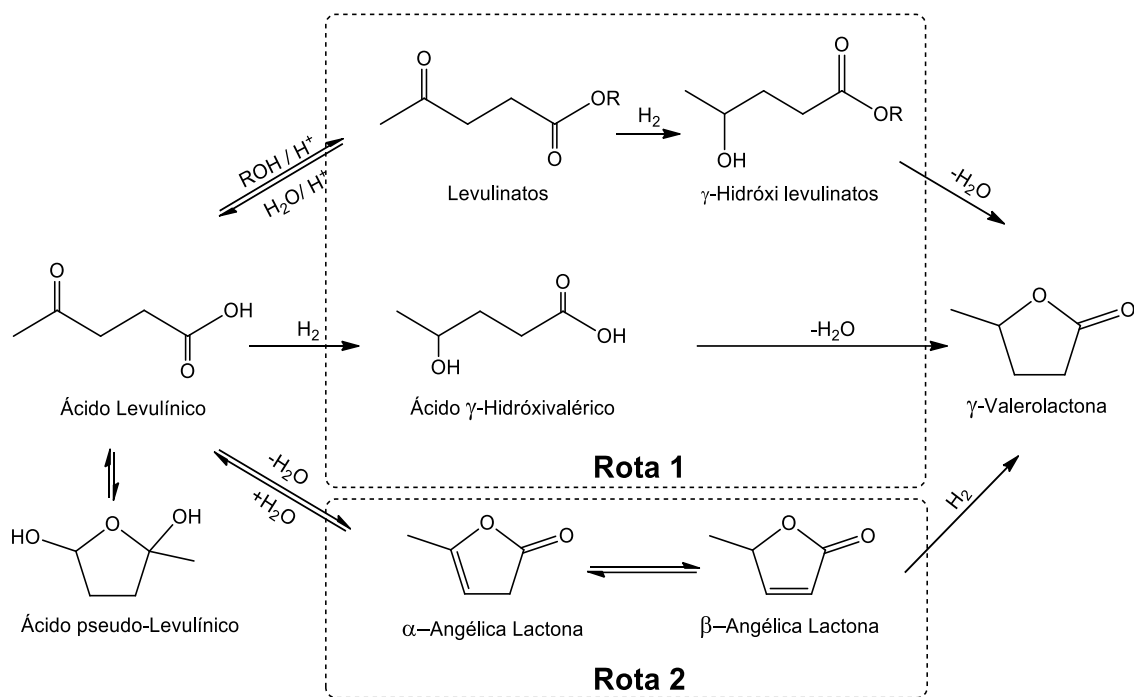


Figura 2.8 – Rotas propostas na literatura para a obtenção da GVL via hidrogenação catalítica do AL.

Não há uma fronteira bem definida de temperatura que reja com precisão qual rota será seguida, uma vez que outros parâmetros devem ser levados em consideração como, por exemplo, a acidez dos suportes/catalisadores e a pressão empregada. De forma geral, segundo SERRANO-RUIZ *et al.* (2012) a utilização de condições moderadas de temperatura e a utilização de suportes não ácidos são cruciais para a obtenção de GVL via ácido 4-hidroxipentanóico (γ-hidroxisvalérico). Já em temperaturas mais elevadas e/ou na presença de catalisadores ácidos há um favorecimento da Rota 2 que, na presença de superfícies ácidas pode favorecer a polimerização do intermediário (angélica lactona) conduzindo a uma deposição de carbono sobre a fase ativa levando à desativação do catalisador.

Dentre os inúmeros estudos encontrados na literatura relativos à hidrogenação do AL a GVL, duas diferentes abordagens são observadas:

- Reação em fase gasosa;
- Reação em fase líquida.

Uma das primeiras publicações, senão a primeira, que aborda a hidrogenação do ácido levulínico em fase gasosa é uma patente de 1957 (DUNLOP e MADDEN, 1957) onde é reportada a obtenção de GVL com um rendimento de 100 % empregando-se um catalisador  $\text{CuO/Cr}_2\text{O}_3$ . Esse rendimento foi obtido fazendo-se passar uma corrente de AL vaporizado juntamente com  $\text{H}_2$  sobre o catalisador a 200 °C e à pressão atmosférica. Além disso, foi reportado que a utilização de temperaturas mais elevadas conduz a um menor rendimento de GVL, visto que passa a haver a formação de ácido valérico.

UPARE *et al.* (2011) investigaram a utilização de metais nobres (Ru, Pt, Pd) suportados em carbono ativado para a produção de GVL também em fase gasosa. Ao conduzirem a reação a 265 °C e à pressão atmosférica, os autores constataram que o catalisador de rutênio era o que apresentava a maior seletividade (> 98 %, enquanto que os catalisadores Pd/C e Pt/C, apresentaram 90 e 30 %, respectivamente) e estabilidade, já que mesmo após 10 dias de operação, a conversão era de ~ 100 %. Ainda segundo os autores, a reação mostrou-se insensível à variação da pressão e o melhor desempenho do catalisador 5 % Ru/C seria consequência de uma maior dispersão do Ru em comparação aos outros metais.

Na tentativa de desenvolver um catalisador alternativo ao rutênio suportado, BALLA *et al.* (2015) empregaram um catalisador 5 % Cu/ZrO<sub>2</sub> e obtiveram GVL com uma seletividade de 83 % e conversão de AL de 81 % operando um reator de leito fixo a 265 °C e à pressão atmosférica. Contudo, o catalisador apresentou desativação drástica após 24 horas de reação que, provavelmente, foi consequência da deposição de carbono sobre a fase ativa e/ou devido à sinterização das partículas de cobre.

Apesar da reação realizada em fase gasosa apresentar resultados bastante interessantes no tocante à seletividade e atividade, a sua condução implica em algumas desvantagens como, por exemplo, um maior gasto energético para a vaporização do ácido levulínico que possui um ponto de ebulição elevado (246 °C). Além do mais, levando-se em consideração que o ácido levulínico obtido da hidrólise ácida da biomassa pode conter resíduos de ácidos inorgânicos fortes (como, por exemplo, o ácido sulfúrico) que são empregados como catalisadores ácidos, a sua vaporização se torna outro ponto indesejado tendo em vista o risco associada à vaporização desse tipo de ácido que pode representar um risco potencial para o processo como um todo (WRIGHT e PALKOVITS, 2012).

Assim, a produção de GVL em fase líquida tem sido o foco maior das pesquisas atuais. De uma forma geral, três são as estratégias abordadas para a

hidrogenação catalítica do AL à GVL que se diferenciam no que diz respeito à origem do hidrogênio usado: (i) a primeira, que engloba a vasta maioria dos trabalhos publicados, consiste na utilização de hidrogênio molecular; (ii) na segunda estratégia, o hidrogênio é proveniente da decomposição do ácido fórmico (AF) co-produzido com o ácido levulínico; e (iii) transferência de hidrogênio de um álcool para o AL para promover a hidrogenação do AL através da reação de Meerwein–Ponndorf–Verleytem (MPV).

### **2.2.2.1. Utilização de hidrogênio molecular**

A utilização de hidrogênio molecular para hidrogenação de ácidos orgânicos é a rota mais comumente empregada tendo em vista a facilidade de separação do hidrogênio dos produtos líquidos finais (TANG *et al.*, 2014a). Assim sendo, a imensa maioria dos estudos relacionados à produção de GVL via redução catalítica do ácido levulínico empregam hidrogênio molecular.

Em um contexto geral, a hidrogenação do ácido levulínico tem nos catalisadores à base de metais nobres, em especial o rutênio, os resultados mais expressivos no que diz respeito à atividade catalítica e seletividade a GVL, seja empregando a catálise homogênea ou a heterogênea (WRIGHT e PALKOVITS 2012; ALONSO *et al.*, 2013; BESSON *et al.*, 2014; DE *et al.*, 2015; LIGUORI *et al.*, 2015).

Na abordagem homogênea, os catalisadores formados por complexos de rutênio e fósforo são os mais empregados e levam a resultados de conversão e seletividade superiores a 99 % em ambos os casos. Como exemplo, pode-se citar o  $\text{Ru}(\text{acac})_3/\text{PBU}_3/\text{NH}_4\text{PF}_6$  (MEHDI *et al.*, 2008), o  $\text{RuCl}_3$  combinado com  $\text{Na}_3\text{TPPTS}$  (m-sulfonatofenil)fosfina de sódio - CHALID *et al.*, 2011),  $\text{Ru}(\text{acac})_3$  e  $\text{RuCl}_3$  combinados com TPPTS (DELHOMME *et al.*, 2013) e o  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  (ORTIZ-CERVANTES e GARCÍA, 2013). Os complexos de irídio também apresentam desempenho catalítico considerável (LI *et al.*, 2012; DENG *et al.*, 2013). Contudo, a aplicação de catalisadores homogêneos torna o processo menos prático do ponto de vista da preparação (síntese do catalisador) que em muitos casos envolve metodologias complexas, bem como da separação do catalisador do meio reacional. Em muito casos, há a necessidade do emprego de uma etapa de purificação como a destilação, por exemplo, que pode conduzir a um aumento de custos.

Para contornar as desvantagens relacionadas ao uso de catalisadores homogêneos, diversos pesquisadores têm dedicado seus esforços científicos para o desenvolvimento e aprimoramento de catalisadores heterogêneos para a produção de GVL via redução de AL com hidrogênio molecular. Assim sendo, muitos metais nobres e não nobres (Ru, Pt, Pd, Ir, Cu, Cr, Ni, Mo, entre outros) e suportes (carbono ativado, nanofibras e nanotubos de carbono, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, dentre outros) têm sido avaliados para essa reação, conforme listado na Tabela 2.2 que resume uma série de trabalhos publicados nos últimos anos.

MANZER (2004) comparou a atividade catalítica de diversos metais nobres (Ir, Ru, Rh, Pd e Pt) e não nobres (Re e Ni) suportados em carbono ativado na reação de hidrogenação do ácido levulínico a 150 °C, 55 bar de H<sub>2</sub> e 1,4 – dioxano como solvente. Em relação à atividade catalítica, os catalisadores contendo 5 % em teor de cada metal apresentaram após 2 horas de reação a seguinte ordem de atividade: Ni < Re ~ Pt < Ru ~ Pd < Rh ~ Ir. Contudo, no que diz respeito à seletividade a GVL essa sequência se altera drasticamente, sendo o catalisador de Ru o mais seletivo (~ 80 %), enquanto, que o segundo mais seletivo foi o Ir/C (> 40%). Quando a pressão de reação foi reduzida de 55 pra 34,5 bar de H<sub>2</sub> o catalisador 5 % Ru/C apresentou uma maior atividade e seletividade a GVL foi de 97,5 %.

YAN *et al.* (2009) mostraram que catalisadores Ru/C são superiores a catalisadores de Pd/C, Niquel Raney e Niquel Urushibara na reação de hidrogenação do ácido levulínico a  $\gamma$  – valerolactona. Contudo, esses autores empregaram, neste caso, o metanol como solvente e condições de reação mais brandas: 130 °C e 12 bar de H<sub>2</sub>. Os autores observaram que o catalisador sofreu desativação, já que após 5 reutilizações a conversão atingiu valores inferiores a 40 %.

Os autores propuseram ainda um mecanismo para a reação processada em fase líquida, conforme esquema apresentado na Figura 2.9. De acordo com a proposta, inicialmente há uma quimissorção tanto do hidrogênio quanto do ácido levulínico nos sítios ativos do rutênio, e enquanto o hidrogênio se adsorve de forma dissociativa, o ácido levulínico se liga ao sítio ativo através do oxigênio de sua carbonila do carbono 4. Em seguida, há uma transferência de hidrogênio para o carbono da carbonila adsorvida levando à formação de um intermediário que se estabiliza através da ligação com o Ru. Caso esse intermediário receba outro hidrogênio ocorre a formação de ácido  $\gamma$ -hidróxi valérico o qual é desidratado e sofre lactonização.

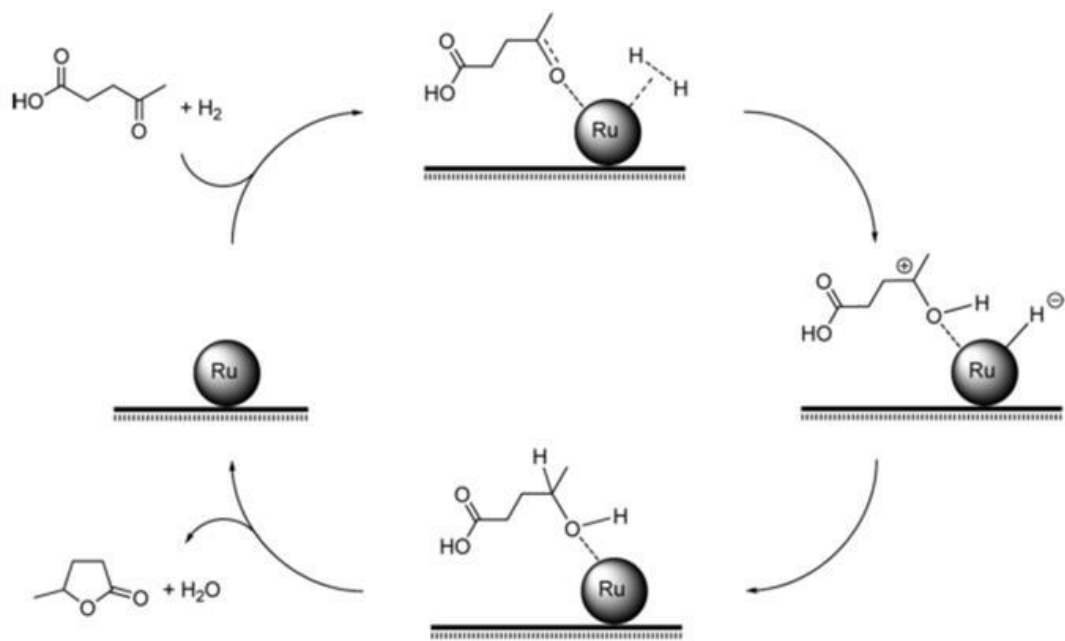


Figura 2.9 – Esquema do mecanismo de reação proposto para a hidrogenação do ácido levulínico a GVL empregando Ru/C via ácido  $\gamma$ -hidroxivalérico (Adaptado de Yan et al. 2009 e Liguori et al. 2015).

Outros trabalhos da literatura propõe, no entanto, que formação de GVL pode ocorrer via angélica lactona, conforme apresentado na Rota 2 da Figura 2.8.



Tabela 2-2- Resumo representativo dos trabalhos que abordam a hidrogenação catalítica do AL à GVL empregando H<sub>2</sub> molecular.

Catalisador	Pressão de H <sub>2</sub> / bar	Temperatura / °C	Solvente	Tempo de reação / h	Conversão de AL / %	Seletividade a GVL / %	Referência
5 % Ru/C	55	150	1,4 - Dioxano	2 <sup>a</sup>	>90	80	(MANZER, 2004)
	34,5			4 <sup>a</sup>	100	> 97	
5 % Ru/SiO <sub>2</sub>	100	200	CO <sub>2</sub> super crítico	--- <sup>b</sup>	100	> 99	(Bourne <i>et al.</i> , 2007)
5 % Ru/C	12	130	Metanol	160 (min) <sup>a</sup>	92	99	(YAN <i>et al.</i> , 2009)
1 % Pt/TiO <sub>2</sub>	40	200	---	100 <sup>a</sup>	>90	>95	(LANGE <i>et al.</i> , 2010)
5 % Ru/C	12	25	Sem solvente	50 <sup>a</sup>	100	97,5	(AL-SHAAL <i>et al.</i> , 2012)
		130	H <sub>2</sub> O	160 (min) <sup>a</sup>	99,5	86,6	
			Metanol		99	85,3	
RuSn/C	35	180	2-sec-butil fenol	300 <sup>b</sup>	---	100	(WETTSTEIN <i>et al.</i> , 2012)
5 % Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30	70	H <sub>2</sub> O	3 <sup>a</sup>	24	96	(Galletti <i>et al.</i> , 2012)
5 % Ru/C					48	97,5	
5 % Ru/C + Amberlist 70					100	99,9	
5					98	99,5	

Tabela 2.2 – Continuação

Catalisador	Pressão de H <sub>2</sub> / bar	Temperatura / °C	Solvente	Tempo de reação / h	Conversão de AL / %	Seletividade a GVL / %	Referência
Cu-ZrO <sub>2</sub> (1:1)	34,5	200	H <sub>2</sub> O	5 <sup>a</sup>	100	100	(HENGNE <i>et al.</i> , 2012a)
Metanol			90				
Cu-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1:1)			H <sub>2</sub> O			100	
Metanol			86				
1 % Ru/TiO <sub>2</sub>	40	200	1,4 - Dioxano	4 <sup>a</sup>	100	97,5	(LUO <i>et al.</i> , 2013)
4,5 % Ir/NTC	20	50	H <sub>2</sub> O	1 <sup>a</sup>	100	99	(DU <i>et al.</i> , 2013)
4,5 % Ir/C					78	98	
4,5 % Ir/SiO <sub>2</sub>					38	97	
4,5 % Ir/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					52	98	
Cu-Cr	70	200	H <sub>2</sub> O	10 <sup>a</sup>	97,8	90,1	(YAN e CHEN, 2013)
5 % Pd/NTC	60	200	H <sub>2</sub> O	6 <sup>a</sup>	57,6	---	(YAN <i>et al.</i> , 2013a)
5 % Pt/SiO <sub>2</sub>	90	180	H <sub>2</sub> O	6 <sup>a</sup>	97,3	99,2	(YAN <i>et al.</i> , 2013b)
5 % Ru/C + Bu-DPPDS	100	100	H <sub>2</sub> O	--- <sup>b</sup>	98,5	---	(Tukacs <i>et al.</i> , 2013)
Cu-Fe	100	200	H <sub>2</sub> O	10 <sup>a</sup>	98,7	>90	(YAN e CHEN, 2014)

a: reator batelada  
b: reator contínuo

Tabela 2.2 – Continuação

Catalisador	Pressão de H <sub>2</sub> / bar	Temperatura / °C	Solvente	Tempo de reação / h	Conversão de AL / %	Seletividade a GVL / %	Referência
1 % Ru/TiO <sub>2</sub>	50	70	H <sub>2</sub> O	1 <sup>a</sup>	97	>90	(RUPPERT <i>et al.</i> , 2014)
Ni-Ranei	12	125	Etanol	--- <sup>b</sup>	>99	100	(MOLINARI <i>et al.</i> , 2014)
1 % Ru/TiO <sub>2</sub>	40	70	H <sub>2</sub> O	4 <sup>a</sup>	100	99,9	(TAN <i>et al.</i> , 2014)
1 % Ru/ZrO <sub>2</sub>				6 <sup>a</sup>	92,1		
Ni-MoO <sub>x</sub> /C	50	250	Sem solvente	24 <sup>a</sup>	>99	>99	(SHIMIZU <i>et al.</i> , 2014)
2 % Ru/SPES	30	70	H <sub>2</sub> O	2 <sup>a</sup>	>95	>80	(YAO <i>et al.</i> , 2014a)
PdAu/Ti10HMS	150	160	H <sub>2</sub> O	10 <sup>a</sup>	100	100	(TESTA <i>et al.</i> , 2014)
RQ-Ni (RQ – rapidly quenched)	15	100	Isopropanol	4 <sup>a</sup>	99,3	98,1	(RONG <i>et al.</i> , 2014)
5 % Pd/MCM-41	60	240	H <sub>2</sub> O	10 <sup>a</sup>	>99	>95	(YAN <i>et al.</i> , 2014)
Ru/C + Amberlist 15	---	50	H <sub>2</sub> O	---	92	88	(ABDELRAHMAN <i>et al.</i> , 2014)
Ru/SiO <sub>2</sub> esférica mesoporosa	5	70	H <sub>2</sub> O	4	99,2	95,6	(KUWAHARA <i>et al.</i> , 2015)

a: reator batelada

b: reator contínuo

A utilização de um catalisador bimetálico de rutênio-estanho (RuSn/C) parece conduzir a uma maior estabilidade dos catalisadores de rutênio segundo WETTSTEIN *et al.* (2012). De fato, ao compararem o catalisador monometálico de rutênio (5 % Ru/C) com o catalisador bimetálico (Ru-Sn/C) a 35 bar de H<sub>2</sub>, 180 °C e empregando 2-sec-butil fenol como solvente foi observado que, apesar de o primeiro possuir um TOF mais elevado (Ru/C = 0,051 s<sup>-1</sup> contra RuSn/C = 0,005 s<sup>-1</sup>), o segundo não sofreu desativação por deposição de coque observada no Ru/C. Além disso, a liga metálica ainda proporcionou um aumento na seletividade a GVL (Ru/C = 77 %; RuSn/C = 100 %).

GALLETTI *et al.* (2012), utilizaram juntamente com o catalisador de rutênio suportado (5 % Ru/C) um co-catalisador ácido (resinas de troca iônica Amberlyst 70 ou Amberlyst 15, fostato de nióbio e óxido de nióbio). Os autores mostraram que, de fato, a utilização de um segundo catalisador (o ácido) favorece a reação em condições mais brandas sendo que o co-catalisador com maior força ácida (Amberlyst A70) foi o que conduziu ao melhor desempenho catalítico global. Na reação processada a 30 bar de H<sub>2</sub>, 70 °C e usando água como solvente, o sistema 5 % Ru/C + A70 mostrou-se muito mais ativo que o catalisador metálico puro, já que as conversões observadas foram de 100 % e 48 %, respectivamente. Em termos de seletividade pouca diferença foi observada. Além do mais, não foi observada desativação do catalisador após várias reutilizações.

Segundo os autores, a presença do co-catalisador ácido interfere tanto na hidrogenação da carbonila do carbono 4 do ácido como na lactonização intramolecular. Para provar que a presença dos sítios ácidos proporciona uma maior hidrogenação do grupo cetona, os autores mostraram, empregando-se reações com 2-butanona e 2-pentanona, que a capacidade de hidrogenação dos grupos cetona do catalisador combinado ao co-catalisador ácido é superior à do Ru/C, justificando assim a superioridade no desempenho obtido para a mistura Ru/C+A70 frente ao Ru/C.

LUO *et al.* (2013) avaliaram a influência da acidez de diversos suportes sobre a atividade e seletividade de catalisadores de rutênio. Catalisadores contendo 1 % de rutênio em Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub>, H-β e H-ZSM5 foram testados na hidrogenação do AL a uma pressão de 40 bar de H<sub>2</sub>, 200 °C e empregando 1,4 – dioxano como solvente. Os catalisadores suportados em materiais de menor acidez (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub>) foram os que apresentaram maior seletividade a GVL (Ru/TiO<sub>2</sub> foi o mais seletivo e estável), enquanto que os catalisadores suportados em zeólitas promoveram a abertura do anel da lactona produzindo ácido pentanóico. Além do mais, foi observada desativação

tanto por desaluminização das zeólitas quanto por deposição de coque proveniente da polimerização/decomposição da angélica lactona (intermediário).

Em substituição aos catalisadores de metais nobres, catalisadores de cobre também têm sido avaliados (YAN e CHEN 2013; YAN e CHEN 2014) na hidrogenação do AL. HENGNE *et al.* (2012a) estudaram a utilização de nanocompósitos de cobre-óxido (zircônica, alumina, óxido de bário, óxido de cromo). Os autores observaram que quando combinado com os óxidos de bário e/ou cromo, os nanocompósitos de cobre apresentaram resultados bastante aquém daqueles observados para os catalisadores Cu-ZrO<sub>2</sub> e Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> independentemente do solvente empregado (água ou etanol). Ao empregar-se água como solvente o padrão de atividade observado foi: Cu-BaO (9 %) < Cu-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (40 %) < Cu-BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (45 %) < Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (100 %) < Cu-ZrO<sub>2</sub> (100 %). De acordo os autores, o melhor desempenho desses catalisadores foi atribuído à força ácida dos óxidos, sendo que os com Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e ZrO<sub>2</sub> possuem sítios fortes (verificado por TPD de NH<sub>3</sub>) enquanto que os demais não. Contudo, os dois catalisadores com melhor desempenho apresentaram lixiviação, desativando com o tempo.

Seguindo a tendência da utilização de metais não nobres, catalisadores de níquel também foram avaliados frente à hidrogenação do ácido levulínico (MOLINARI *et al.*, 2014; RONG *et al.*, 2014; SHIMIZU *et al.*, 2014). SHIMIZU *et al.* (2014) compararam diversos de catalisadores de níquel – óxido de molibdênio suportados em vários materiais (C, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO, TiO<sub>2</sub>, MgO) na produção de GVL a partir de AL puro. Dentre o grupo de catalisadores testados, o Ni-MoOx/C foi o que apresentou melhor desempenho catalítico (conversão e seletividade superiores a 99 %). Comparando-se o desempenho desse catalisador com o Ni/C, os autores concluíram que há uma efeito sinérgico entre o Ni e o MoO<sub>x</sub>, uma vez que o catalisador Ni/C apresentou uma atividade muito baixa (15 % de conversão do AL). Contudo, nenhum estudo de estabilidade do catalisador foi apresentado. Os autores verificaram ainda que os a substituição do níquel por outros metais (cobre, cobalto e ferro) não conduziu ao mesmo efeito sinérgico obtido no Ni-MoOx, já que valores de conversão inferiores a 5 % foram obtidos.

Diante do que foi exposto na Tabela 2.2 e ao longo deste item fica evidente que os catalisadores de rutênio são realmente os que apresentam melhor desempenho catalítico quando fatores como atividade, seletividade, condições de reação e estabilidade são levados em consideração. Assim sendo, todos os esforços para desenvolvimento/aprimoramento de catalisadores que não contenham metais nobres e

que apresentem desempenho e estabilidade adequados se tornam imperativos para que se tenha um processo economicamente viável.

A análise da Tabela 2.2 permite, ainda, notar que a escolha do solvente em que a reação se processo influencia diretamente nos resultados de atividade e seletividade. Por exemplo, DU *et al.* (2013) mostraram que o catalisador 4,5 % Ir/NTC apresentou resultados de conversão de AL consideravelmente diferentes quando avaliados na produção de GVL empregando  $\text{CHCl}_3$  (93 %), tolueno (68 %), metanol (29 %), acetona (7 %), dioxano (2 %) e água (100 %), apesar da seletividade ter sido superior a 90 % em todos os casos.

De forma semelhante, TAN *et al.* (2014) avaliaram o efeito do solvente na hidrogenação do AL usando o catalisador 1 % Ru/TiO<sub>2</sub> tendo obtido resultados superiores quando água foi usada como solvente ao invés de metanol, etanol, 1,4 – dioxano e misturas água-metanol e água-etanol.

Apesar de alguns trabalhos mostrarem que a utilização de diversos solventes orgânicos proporcionam valores de conversão de AL e seletividade próximos a 100 % (MANZER 2004; WETTSTEIN *et al.*, 2012; RONG *et al.*, 2014), a utilização da água é, sem dúvida, a alternativa mais apropriada do ponto de vista do processo, já que o ácido levulínico é produzido em meio aquoso a sua separação implicaria num gasto energético muito elevado. Finalmente, é conveniente ressaltar que solventes como 1-4 dioxano, tolueno, 2-secbutil fenol são altamente tóxicos.

#### **2.2.2.2. Utilização de ácido fórmico como fonte de hidrogênio**

Uma abordagem conveniente para a produção de  $\gamma$ -valerolactona é a utilização do ácido fórmico como fonte de hidrogênio, visto que este ácido é coproduzido em quantidade equimolar com o ácido levulínico durante a hidrólise ácida da celulose e/ou hemicelulose constituintes da biomassa. Assim, o hidrogênio necessário para a realização da reação seria gerado *in situ* por decomposição catalítica do ácido fórmico e, desta forma, não haveria a necessidade de suprimento externo de hidrogênio, nem seria necessária uma etapa de purificação do ácido levulínico para sua separação do ácido fórmico (AF).

Esse processo integrado de geração *in situ* de hidrogênio seguido da sua utilização na hidrogenação do AL pode ser conduzido utilizando-se o mesmo catalisador para ambas as reações, isto é, o catalisador que decompõe o ácido

fórmico em H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> é o mesmo que promove a hidrogenação do AL, sendo os catalisadores à base de metais nobres suportados os mais empregados, principalmente o rutênio, conforme reportado na Tabela 2.3 (MEHDI *et al.*, 2008; DENG *et al.*, 2009).

DENG *et al.* (2009) sintetizaram GVL empregando glicose como matéria-prima. A primeira etapa, de desidratação, foi efetuada em autoclave empregando-se HCl 0,8 mol.L<sup>-1</sup> como catalisador a 220 °C e 400 mL de solução 15 % (m/m) de glicose, tendo sido obtida uma mistura equimolar de AL e ácido fórmico. Em seguida, promoveram uma neutralização do pH e a mistura reacional foi destilada para concentrar a solução, de modo a se obter uma solução com 42 % (m/m) de ácido levulínico e 17 % (m/m) de ácido fórmico. A essa mistura adicionou-se 1 % (mol/mol) de catalisador (RuCl<sub>3</sub>/PPh<sub>3</sub>) e piridina para então promover-se a hidrogenação a 150 °C. Com isso obtiveram rendimento de 83 % de GVL tomando-se como base a conversão do ácido levulínico. Entretanto, quando se analisou o rendimento global, isto é, a transformação de glicose em GVL, o mesmo foi de 48 %. Além disso, o catalisador homogêneo apresentou uma baixa resistência em meio aquoso, bem como, uma difícil recuperação do meio reacional ao final da reação.

Por esses motivos, o mesmo grupo de pesquisadores desenvolveu catalisadores heterogêneos também à base de rutênio (Ru – P / SiO<sub>2</sub> e Ru/TiO<sub>2</sub>) para a conversão de biomassa em GVL em duas etapas. Apesar de conseguirem um rendimento superior ao anteriormente reportado (96 % de GVL tomando-se como base o AL produzido), a produção de huminas (compostos orgânicos insolúveis em água) dificulta a hidrogenação do AL, já que os sítios acabam sendo bloqueados.

Como pode ser observado na Tabela 2.3, vários são os trabalhos que reportam a utilização de catalisadores à base de rutênio para a condução da hidrogenação do ácido levulínico usando-se o ácido fórmico como fonte de hidrogênio. Além do rutênio, outros metais de custo elevado (Au, Ag, por exemplo) também podem ser empregados. Todavia, esses materiais elevam o custo do processo e, muitas vezes, o torna economicamente inviável.

Na busca por materiais mais baratos do que os catalisadores à base de metais preciosos, KOPETZKI e ANTONIETTI (2010) mostraram que a utilização de sulfato de sódio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) em condições hidrotérmicas é uma alternativa possível como catalisador na transferência de hidrogênio do AF para o AL. Contudo, o rendimento obtido foi bastante aquém do observado para os demais sistemas que fazem uso de metais nobres (Tabela 2.3).

Nesse mesmo sentido, YUAN *et al.* (2013) empregaram um catalisador de cobre (20 % m/m) suportado em zircônia e obtiveram uma conversão de ácido levulínico próxima a 100 % e uma seletividade a GVL de 100 % (reação conduzida a 200 °C, 10 bar de pressão de N<sub>2</sub> e utilizando-se quantidades equimolares de AL e AF – 18 mmol). Testes de reutilização do catalisador mostraram que o catalisador era estável, não tendo sido observado perda de cobre por lixiviação.

HENGNE *et al.* (2014) propuseram a utilização de um nanocompósito de prata-níquel suportado em zircônia para promover a reação de transferência de hidrogênio do AF para o AL a 220 °C empregando uma mistura reacional contendo uma quantidade equimolar dos ácidos (43 mmol). Após 5 horas de reação, o nanocompósito Ag-Ni mostrou-se muito mais ativo que os metais suportados separadamente (Ni/ZrO<sub>2</sub> e Ag/ZrO<sub>2</sub>), conforme apresentado na Tabela 2.3. Esse desempenho catalítico notável foi considerado como consequência de um efeito sinérgico superficial entre os metais depositados sobre a zircônia.



Tabela 2-3 – Resumo representativo dos trabalhos que abordam a hidrogenação catalítica do AL a GVL empregando ácido fórmico.

Catalisador	Temperatura / °C	Tempo de reação / h	Rendimento a GVL / %	Referência
$[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})][\text{SO}_4]$	70	18	25	(MEHDI <i>et al.</i> , 2008)
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	220	12	11	(KOPETZKI e ANTONIETTI, 2010)
$\text{Ru} - \text{P} / \text{SiO}_2$	150	6	96	(DENG <i>et al.</i> , 2010)
$\text{Au}/\text{ZrO}_2$	150	6	99	(DU <i>et al.</i> , 2011)
$\text{Au}/\text{SiO}_2$			1	
Nano partículas de Ru + Trietilamina	130	24	100	(ORTIZ-CERVANTES e GARCÍA, 2013)
20 % $\text{Cu}/\text{ZrO}_2$	200	5	100	(YUAN <i>et al.</i> , 2013)
10 % Ag - 20 % Ni/ $\text{ZrO}_2$	220	5	99	(HENGNE <i>et al.</i> , 2014)
20 % Ni/ $\text{ZrO}_2$			34	
10 % Ag/ $\text{ZrO}_2$			22	
Catalisador Schov $\{[2,5\text{-Ph}_2\text{-3,4-(Ar)}_2(\eta^5\text{-C}_4\text{CO})]_2\text{H}\}\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})\}$ ; (Ar = <i>p</i> -MeOPh, <i>p</i> -MePh, Ph)	95 – 100 °C	6 – 8	99	(FÁBOS <i>et al.</i> , 2014)
5 % $\text{Au}/\text{ZrO}_2$	150	5	97	(SON <i>et al.</i> , 2014)
5 % Ru/C			90	

Em resumo, diversos são os trabalhos que tem se dedicado ao desenvolvimento de catalisadores e estratégias para a produção de GVL utilizando-se o AF como fonte de H<sub>2</sub>. Apesar de resultados interessantes já terem sido reportados com relação à utilização de AF como fonte de H<sub>2</sub> (por exemplo, o uso de Cu/ZrO<sub>2</sub>), o grande desafio está no desenvolvimento de catalisadores que além de serem ativos e seletivos possuam resistência a um meio reacional que contenha concentrações baixas de ácidos orgânicos (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

Esse ponto é de suma importância, já que a ideia de utilização de ácido fórmico como fonte de hidrogênio vem do fato de ele ser produzido juntamente com o ácido levulínico na hidrólise ácida da biomassa. Como a hidrólise ácida requer a utilização de um catalisador ácido inorgânico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, HCl), então o desenvolvimento de catalisadores ativos, seletivos e estáveis em solução aquosa com baixos valores de pH assume uma importância significativa.

### 2.2.2.3. Utilização de álcoois como fonte de hidrogênio

O emprego de álcoois como doadores de hidrogênio na reação de hidrogenação de ácido levulínico é outra alternativa ao fornecimento de hidrogênio necessário para a produção de GVL. A transferência catalítica de hidrogênio (TCH) ocorre, nesse caso, através da reação de Meerwein-Ponndorf-Verleytem (MPV) onde cetonas são reduzidos a seus respectivos álcoois na presença de um álcool (ZHANG *et al.*, 2012; TANG *et al.*, 2014b; DE *et al.* 2015), conforme representado no esquema da Figura 2.10.

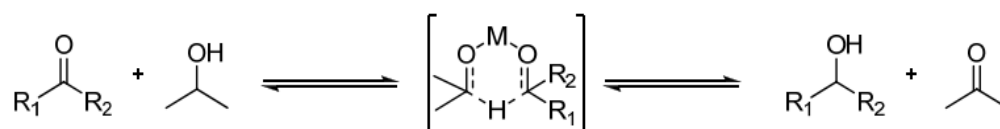


Figura 2.10 – Esquema da reação de Meerwein-Ponndorf-Verley (direta) e oxidação de Oppenauer (reversa).

De forma resumida, na reação MPV o hidreto é transferido através de um estado de transição de seis membros, em que a cetona e o álcool estão

simultaneamente interagindo com o catalisador permitindo essa transferência. No caso da hidrogenação do ácido levulínico o hidrogênio do álcool é transferido para a carbonila presente no carbono 4 do ácido formando o intermediário ácido gama hidroxivérico.

Uma vantagem da utilização da reação de MPV é a sua excelente seletividade química para a redução de grupamentos carbonílicos em condições reacionais moderadas. Além disso, o álcool empregado como doador de hidrogênio na reação de MPV pode ser recuperado ao final da reação com a utilização de catalisadores de níquel ou cobre, por exemplo, ou ainda ser comercializado como matéria-prima na sua forma oxidada (como uma cetona) (CHIA e DUMESIC, 2011).

CHIA e DUMESIC (2011) publicaram o primeiro trabalho envolvendo a produção de GVL via reação de MPV a partir de AL e seus ésteres. Neste trabalho os autores avaliaram o desempenho catalítico de diversos óxidos ( $ZrO_2$ ,  $MgO/Al_2O_3$ ,  $MgO/ZrO_2$ ,  $CeZrO_x$  and  $\gamma-Al_2O_3$ ) e uma série de diferentes álcoois (1-butanol, 2-butanol, etanol, isopropanol) na produção de GVL. Dentre os óxidos avaliados, a zircônia foi o que apresentou o melhor resultado em termos de atividade (conversão de AL > 99 %) e seletividade a GVL (92 %).

Esse resultado foi obtido empregando-se o 2-butanol como solvente, 20 bar de pressão de He e temperatura de reação de 150 °C. No entanto, foi observada a desativação parcial desse catalisador sugerindo, assim, a presença de dois tipos de sítios já que após um determinado tempo de reação a conversão se mantinha estável. Além disso, essa desativação parcial foi atribuída a uma possível deposição de carbono sobre um dos tipos de sítio. Uma etapa de regeneração (calcinação do material a 450 °C) foi capaz de recuperar a atividade inicial do catalisador restabelecida, conforme mostrado na Figura 2.11.

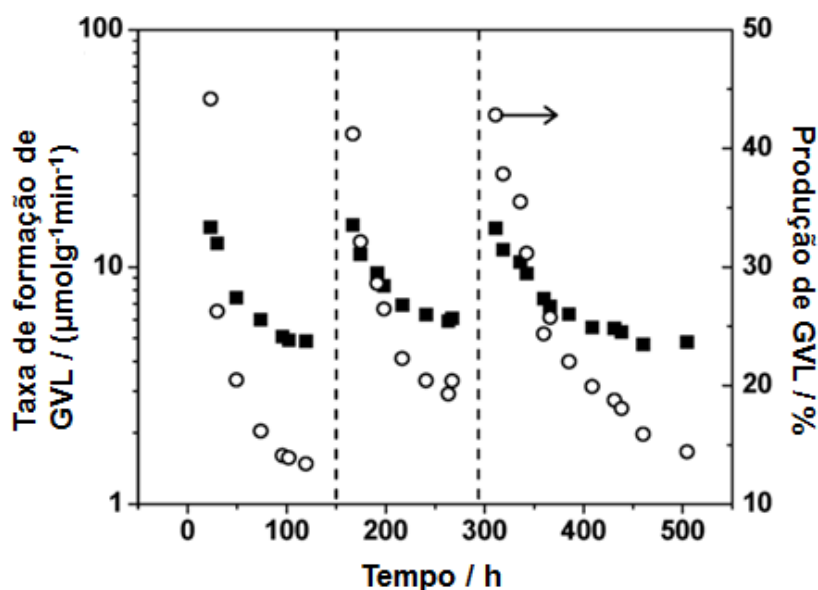


Figura 2.11 – Taxa de formação de GVL (quadrados pretos) e produção de GVL (círculos) em função do tempo para a reação de transferência de hidrogênio empregando butanol como doador de hidrogênio. O catalisador empregado foi a zircônia em um sistema de contínuo. A regeneração do catalisador por calcinação se deu após 150 e 300 horas de reação (linhas pontilhadas). Adaptado de (CHIA e DUMESIC, 2011).

AMARASEKARA e HASAN (2015) mostraram que é possível alcançar um rendimento de 83-86 % de GVL a partir da AL usando-se um catalisador de paládio suportado em carbono e álcool como fonte de hidrogênio. Para tanto, os autores empregaram 5 % Pd/C e uma base forte (KOH ou NaOH) em meio alcóolico (etanol ou iso-propanol) e aquecimento com micro-ondas durante 50 segundos.

De maneira geral, a escolha do álcool para conduzir a reação de transferência catalítica de hidrogênio é feita com base no seu potencial de redução, sendo este definido como a diferença na entalpia molar de formação do álcool e do grupo carbonílico. Em outras palavras, é a facilidade de abstração de hidrogênio. Tendo em vista o menor potencial de redução que os álcoois secundários possuem em relação aos primários (em ordem crescente 2-propanol ~ 2-butanol < 1-butanol < 1-propanol < etanol < metanol), estes são os mais empregados nas reações de TCH (transferência catalítica de hidrogênio) para formação de GVL a partir de AL ou dos seus ésteres por possuírem melhores capacidades de redução e, desta forma, conduzirem a uma maior seletividade do que os álcoois primários (TANG *et al.*, 2014b; CHIA e DUMESIC 2011).

## **2.3. Carbetos de Metais de Transição**

A busca por materiais que possam substituir em reações de interesse industrial os metais nobres é um objetivo almejado por diversos pesquisadores e indústrias. Nesse ponto, a pergunta que vem à tona é: que propriedades são essenciais para que esses novos materiais tenham desempenho catalítico igual ou superior ao dos metais nobres?

Segundo LECLERCQ *et al.* (1979), a resposta passa pelo princípio de Sabatier: a principal propriedade de um catalisador está na capacidade moderada de interação com um substrato, ou seja, nem tão fraca que não haja interação entre catalisador e a molécula do substrato, não ocorrendo a reação, nem tão forte que promova um adsorção do reagente ou do produto que bloqueie o sítio ativo. Neste contexto, os metais nobres Pt, Ir, Pd, Rh e Ru são exemplos de metais que possuem essa capacidade mas, entretanto, são muito caros o que eleva o custo dos processos catalíticos que os empregam.

Tipicamente, os metais de transição dos grupos 4, 5 e 6, como por exemplo, tungstênio e molibdênio, por serem “eletrodeficientes” (orbital d incompleto) adsorvem fortemente substratos e favorecerem, por exemplo, reações de hidrogenólise ao invés de reações de hidrogenação. A inserção de átomos de carbono na estrutura desses metais promove uma moderação da sua reatividade. Isso se dá, por um lado, devido ao fato da inserção do carbono promover uma limitação no número de átomos do metal que podem ficar expostos na superfície do carbeto metálico. Por outro lado, a formação da ligação metal – carbono conduz à modificação das propriedades eletrônicas do metal levando-o a ter uma condição menos extrema de adsorção, promovendo melhores características catalíticas para algumas reações (CHEN, 1996; LIU e RODRIGUEZ, 2004; VIÑES *et al.*, 2005).

### **2.3.1. Definição e propriedades gerais**

Carbetos de metais de transição são compostos formados pela inserção de átomos de carbono nos espaços intersticiais existentes na estrutura cristalina dos metais. De forma geral, três são os fatores inter-relacionados que conduzem à formação dos carbetos: a diferença de eletronegatividade entre o carbono e o metal, o

tamanho do metal e o tipo de ligação desses átomos. Dessa forma, os carbetos podem ser categorizados em quatro grupos distintos:

- Intersticiais;
- Intermediários;
- Covalentes;
- Iônicos.

Os carbetos intersticiais são aqueles formados pelos metais de transição e se caracterizam por possuir uma diferença considerável de eletronegatividade entre os átomos do metal e de carbono. Exemplos de carbetos intersticiais são os carbetos dos metais de transição dos grupos 4, 5 e 6 tais como nióbio, vanádio, níquel, ferro, titânio, zircônio, tungstênio e molibdênio. Os carbetos de metais de transição despertam especial atenção em catálise devido ao fato de que combinam propriedades de materiais cerâmicos e de metais. Além disso, são quimicamente inertes (resistente tanto aos ácidos como às bases), apresentam elevados valores de condutividade térmica e elétrica, de dureza e módulo de elasticidade e altos pontos de fusão (PIERSON, 1996; SANTHAMAN, 1996).

Outro fato interessante relacionado aos carbetos é a alteração da estrutura cristalina do metal de origem quando ocorre a incorporação de carbono à sua estrutura. Por exemplo, a estrutura cristalina do molibdênio metálico é do tipo ccc (cúbica de corpo centrado), entretanto a estrutura de seu carbeto ( $\beta$  -  $\text{Mo}_2\text{C}$ ) é hexagonal compacta (hcp), a mesma estrutura que a do rutênio metálico.

Essa progressão na estrutura cristalina dos metais, assim como a mudança de estrutura observada no carbeto em relação ao seu metal de origem, pode ser explicada pela teoria dos metais de Engel-Brewer (BREWER, 1968): nesses compostos, a formação de ligações ocorre devido à superposição dos orbitais sp do não-metal (o carbono) com os orbitais d do metal, sendo que a estrutura adotada pelo metal ou liga metálica depende do número de elétrons sp externos por átomo de metal ( $e/a$ ). De acordo com essa teoria, quando  $e/a = 1 - 1,5$ , a estrutura obtida é ccc, mudando para hcp quando  $e/a = 1,7 - 2,1$  e para fcc quando  $e/a = 2,5 - 3$ .

Além disso, com a inserção dos átomos de carbono na rede cristalina do metal, a distância metal – metal na estrutura cristalina é aumentada em relação ao metal de origem, conforme mostrado na Tabela 2.4.

Tabela 2-4- Distância metal – metal para alguns metais de transição e seus carbetos (Adaptado de OYAMA, 1992).

Distância metal - metal (pm)		
Elemento	Metal	Carbeto
Titânio	295	432
Vanádio	262	416
Nióbio	285	446
<b>Molibdênio</b>	<b>272</b>	<b>300</b>
Tungstênio	274	290
Rênio	276	302

Em virtude do aumento da distância metal – metal ocorre uma contração da banda eletrônica  $d$ , e com isso, a densidade eletrônica do nível de *Fermi* do metal é maior, conferindo ao material uma densidade eletrônica semelhante à de metais nobres (CHOI *et al.*, 2000).

O comportamento de metal nobre apresentado por carbetos de metais de transição foi descoberto por LEVY e BOUDART (1973), em um estudo pioneiro, fazendo com que esses materiais passassem, a partir de então, a ser estudados nas mais diversas reações, como: oxidação de hidrocarbonetos (KHIRNOVA *et al.*, 1981), reforma (SEHESTED *et al.*, 2002; TREACY e ROSS, 2004; CHEEKATAMARLA e THOMSON, 2005), hidrotratamento (RAMANATHAN e OYAMA, 1995; AEGERTER *et al.*, 1996; XIAO *et al.*, 2000) e reações de hidrogenação (OYAMA, 1992; DHANDAPANI *et al.*, 1998; ; CHOI *et al.*, 2000; PANG *et al.*, 2012).

### 2.3.2. Métodos de síntese

As primeiras técnicas de síntese de carbetos datam do século XIX e empregam métodos metalúrgicos desenvolvidos por Henri Moisson e que ainda hoje são utilizadas. Entretanto, pelo fato dessas metodologias consistirem, basicamente, em reagir metais, hidretos de metais ou óxidos metálicos com quantidades definidas de carbono em atmosfera redutora a altas temperaturas (1200 – 2025 °C), os carbetos

obtidos apresentam baixos valores de área específica, o que limita a sua aplicação em catálise.

Assim, para serem empregados como catalisadores novos métodos de síntese tiveram que ser desenvolvidos objetivando a obtenção de materiais com elevados valores de área específica usando para isso temperaturas mais baixas, uma vez que de acordo com OYAMA (1996), cálculos termodinâmicos mostram que é possível a formação dessas estruturas a temperaturas mais baixas que as empregadas pelos métodos metalúrgicos. Nesse sentido uma série de técnicas passaram a ser estudadas e empregadas. A saber:

- Decomposição de vapores de haletos metálicos;
- Decomposição de compostos metálicos;
- Reações entre vapor de óxido metálico e carbono no estado sólido;
- Métodos em fase líquida;
- Métodos com programação de temperatura.

Dentre os diversos métodos de síntese de carbetos de metais de transição, o de carburação à temperatura programada (TPC) é o mais difundido e utilizado em catálise. Essa técnica consiste, sucintamente, em submeter um óxido metálico a uma atmosfera carburante (hidrogênio e uma fonte de carbono) com aquecimento programado a uma taxa específica. Foi originalmente proposto por VOLPE e BOUDART (1985), que obtiveram o carbeto de molibdênio e o de tungstênio a partir de seus respectivos óxidos ( $\text{MoO}_3$  e  $\text{WO}_3$ ). Entretanto, a formação dos carbetos não se deu se forma direta, já que numa etapa inicial os óxidos foram transformados em nitretos para, em seguida serem carburados dando então origem aos carbetos.

Posteriormente, em 1987, o grupo de BOUDART apresentou a síntese direta do carbeto de molibdênio através da carburação direta do óxido. Empregando 0,5 grama do óxido de molibdênio ( $\text{MoO}_3$ ) e uma mistura carburante 20 % (v/v) de metano em hidrogênio o sistema foi aquecido a uma determinada taxa sendo os perfis de formação de água e consumo de metano registrados por cromatografia (Figura 2.12(a)). Além disso, foi feito um TPR com hidrogênio puro (Figura 2.12(b)) do óxido de molibdênio (0,5 grama) como forma de comparar os perfis de formação de água em função da redução do óxido. Dessa forma os autores mostraram que o processo de formação do carbeto envolve duas etapas: redução do  $\text{MoO}_3$  a  $\text{MoO}_2$  e redução e carburação simultâneas do  $\text{MoO}_2$  a  $\beta - \text{Mo}_2\text{C}$ .



Na primeira etapa, ocorre a redução do trióxido de molibdênio ( $\text{MoO}_3$ ) a dióxido de molibdênio ( $\text{MoO}_2$ ), o que é representado pelo primeiro pico de formação da água e confirmado por difratometria de raios-X (DRX) realizada no material presente no reator após a evolução desse primeiro pico. Já no segundo estágio, caracterizado por um pico correspondente ao consumo de metano e, simultaneamente um segundo pico de formação de água e que representa a redução do  $\text{MoO}_2$  e concomitante carburação formando assim o carbeto, verificada também por DRX. O produto final apresentou um valor de área específica de  $60 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .

Nesse mesmo trabalho, foi mostrado com auxílio de cálculos termodinâmicos, que para que o carbeto fosse sintetizado com uma superfície isenta de carbono pirolítico uma temperatura de síntese de até  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  poderia ser empregada, quando da utilização de uma mistura carburante 20 % (v/v)  $\text{CH}_4/\text{H}_2$ . Essa preocupação quanto à formação de carbono pirolítico se deve ao fato de que durante o TPC a reação de decomposição do metano ( $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$ ) ocorre o que leva à contaminação da superfície. Assim, a temperatura final de síntese também é um parâmetro importante.

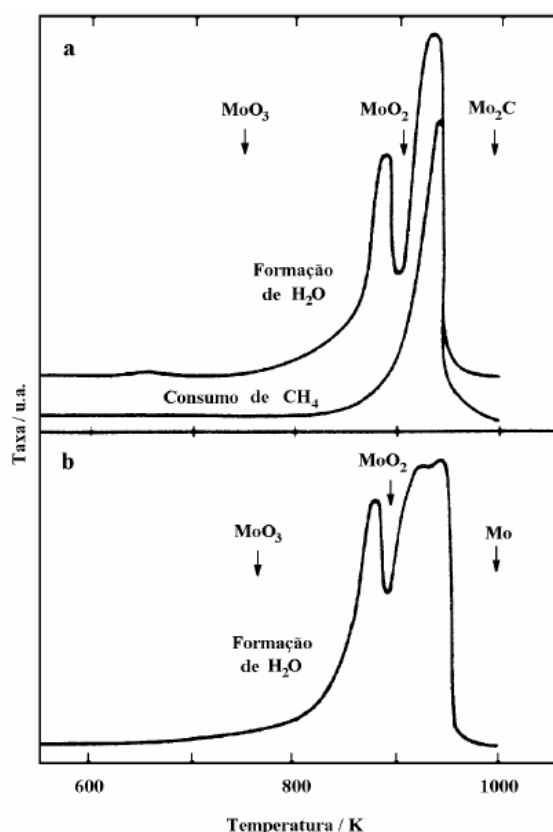


Figura 2.12 – Perfis de carburação do  $\text{MoO}_3$  à temperatura programada usando mistura de  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  (a) e de redução do  $\text{MoO}_3$  usando  $\text{H}_2$  puro (b). Adaptado de LEE *et al.* (1987).

Como pode ser notado através das conclusões dos autores, bem como, de acordo com uma série de outros trabalhos (OYAMA, 1992; CHOI *et al.*, 1994; CHOI *et al.*, 2000) alguns parâmetros tais como taxa de aquecimento, velocidade espacial e temperatura final devem ser cuidadosamente ajustados para que se obtenham materiais não só com valores de área específica elevadas, mas também com superfície isenta de carbono pirolítico.

CHOI *et al.* (2000), mostraram que ao se partir de ácido molibídico ao invés de  $\text{MoO}_3$ , que a formação de  $\text{Mo}_2\text{C}$  ocorre acima de  $650\text{ }^\circ\text{C}$  conforme difratograma apresentado na Figura 2.13 que mostra a evolução de fases em função da temperatura de carburação.

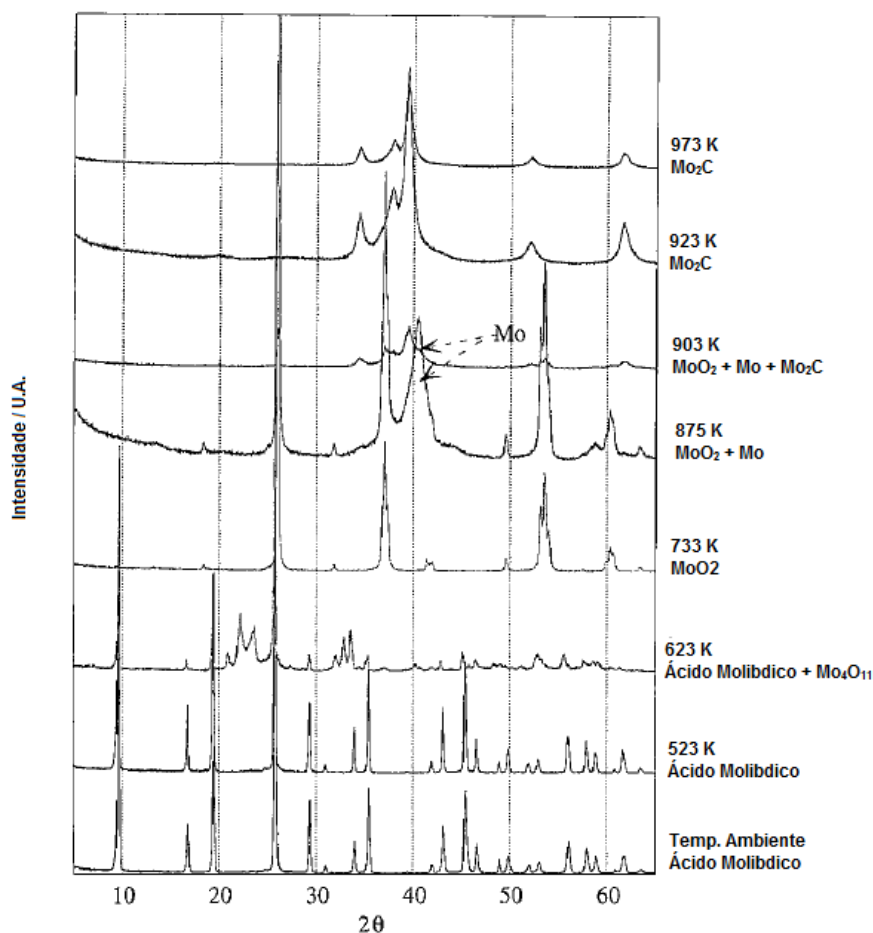


Figura 2.13 – Difratogramas do estudo da evolução cristalográfica durante TPC do ácido molibídico em corrente de 10 %  $\text{CH}_4/\text{H}_2$ . A temperatura final foi mantida por 1 hora para obtenção dos difratogramas a  $650$  e a  $700\text{ }^\circ\text{C}$ . (Adaptado de CHOI *et al.*, 2000).

HANIF *et al.* (2002) investigaram, por termogravimetria (Figura 2.14), a influência da taxa de aquecimento na síntese de carbeto de molibdênio mássico via TPC de  $\text{MoO}_3$  com uma mistura 10 % (v/v) de etano e hidrogênio, e empregando taxas de aquecimentos distintas ( $10$ ,  $2$  e  $1$   $^\circ\text{C min}^{-1}$ ). Através da análise dos termogramas, nota-se que reduzindo-se a taxa de  $10$  para  $2$   $^\circ\text{C min}^{-1}$  a temperatura de início da carburação varia de aproximadamente  $600$   $^\circ\text{C}$  para cerca de  $380$   $^\circ\text{C}$ . Já com a taxa de  $1$   $^\circ\text{C min}^{-1}$  não houve grande alteração em relação à taxa de  $2$   $^\circ\text{C min}^{-1}$ .

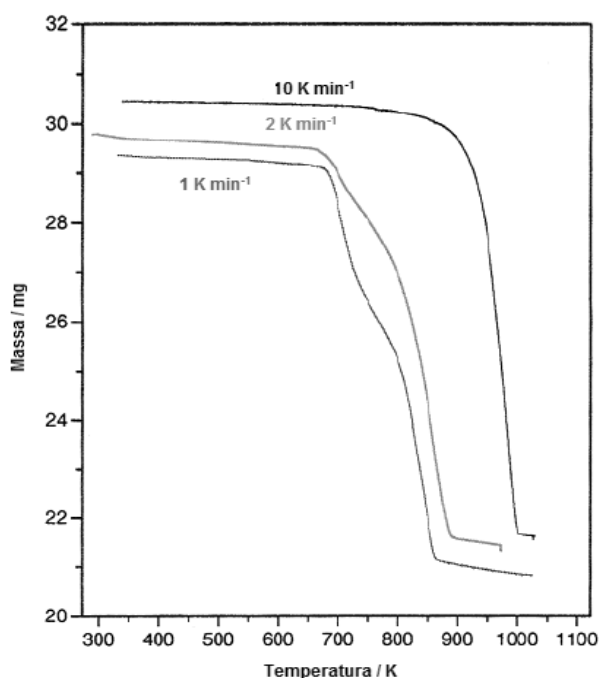


Figura 2.14 – Termogramas de carburação de amostras de  $\text{MoO}_3$  sob diferentes taxas de (Adaptado de HANIF *et al.*, 2002).

Os autores concluíram que a primeira perda de massa (11 %) era referente à transformação  $\text{MoO}_3 \rightarrow \text{MoO}_2$ ; a segunda (17,7 %) seria referente à formação do oxycarbeto de molibdênio [ $\text{MoO}_x\text{C}_y$ , onde  $(x+y) < 1$ ]; e por fim após perda de 29,5 % da massa ocorria a formação do  $\text{Mo}_2\text{C}$ . Com base nesses resultados, os autores propuseram que a síntese do carbeto a partir do  $\text{MoO}_3$  ocorre segundo o esquema mostrado na Figura 2.15.

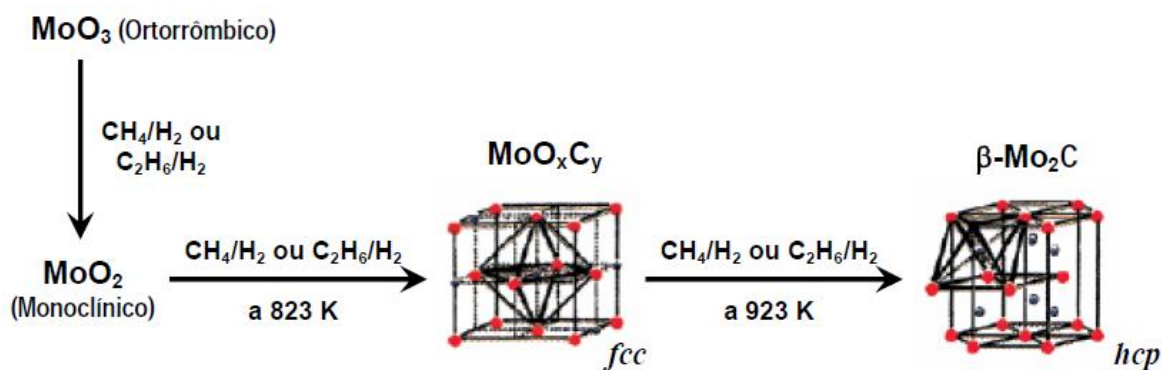


Figura 2.15 – Esquema da mudança de fases do molibdênio durante o TPC. Adaptado de HANIF *et al.*, 2002).

### 2.3.3. Utilização de Mo<sub>2</sub>C em reações de hidrogenação

Apesar de nenhum estudo ter sido publicado até o desenvolvimento desta tese no tocante à utilização de carbeto de molibdênio para a hidrogenação de ácido levulínico, o uso deste material é reconhecidamente reportada como eficiente para a realização de reações de hidrogenação como uma alternativa à utilização de metais nobres (DHANDAPANI *et al.* 1998; HAN *et al.* 2011; PANG *et al.* 2012).

Um dos trabalhos pioneiros na comparação de carbeto de molibdênio com metais nobres em reações de hidrogenação é o trabalho de LECLERCQ *et al.* (1979) que estudaram a hidrogenação de CO e onde foi provado que o Mo<sub>2</sub>C pode substituir, em termos de atividade e seletividade, catalisadores de rutênio.

LEE *et al.* (1991) mostraram que apesar de desativar mais rapidamente, o catalisador Mo<sub>2</sub>C/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> possui maior conversão inicial que os catalisadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ru/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na reação de hidrogenação do benzeno.

DHANDAPANI *et al.* (1998), provaram que o catalisador Mo<sub>2</sub>C mássico é mais ativo que o catalisador de platina (Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) na reação de hidrogenação do cumeno, sendo que quando expostos a teores de enxofre entre 30 e 60 ppm, o catalisador de platina desativou, enquanto que o Mo<sub>2</sub>C apresentou apenas uma pequena queda na atividade.

HAN *et al.* (2011) conduziram a reação de hidrodeoxigenação de óleo vegetais empregando-se 20 % Mo<sub>2</sub>C/NTC, 5 % Pd/NTC e 5 % Pt/NTC. Dentre estes catalisadores e sob as mesmas condições reacionais, o carbeto de molibdênio

suportado em nanotubos de carbono mostrou maior atividade catalítica, assim como, resistência a lixiviação.

O uso de  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$  também foi reportado como satisfatório na produção de hidrocarbonetos na faixa de gasolina e diesel a partir da hidrogenação de óleo de girassol. De acordo com SOUSA *et al.* (2012), o  $\beta$ - $\text{Mo}_2\text{C}$  promove a hidrogenação do ácido carboxílico presente nos ácidos graxos formando alcanos com o mesmo número de carbono que o seu ácido de origem, isto é, o carbeto de molibdênio não promove a descarbonilação e/ou descarboxilação durante a hidrogenação.

Com base no exposto, fica evidente que o desempenho catalítico do carbeto de molibdênio em reações de hidrogenação é comparável e, algumas vezes, superior aos catalisadores à base de metais nobres em termos de atividade catalítica.

Assim, levando-se em consideração que a grande maioria dos catalisadores empregados para a produção de  $\gamma$ -valerolactona através da hidrogenação do ácido levulínico é realizada usando-se catalisadores de rutênio, irídio, paládio, platina dentre outros metais preciosos, a utilização do carbeto de molibdênio como alternativa a estes materiais caros e raros apresenta um elevado potencial.

## 3. Materiais e Métodos

### 3.1. *Materiais*

Os materiais empregados no desenvolvimento desta tese são listados nos itens 3.1.1 e 3.1.2

#### 3.1.1. *Reagentes / Padrões cromatográficos*

- Ácido levulínico (Sigma – Aldrich, 98 % de pureza);
- 1,4 – dioxano anidro (Sigma – Aldrich, 99,8 % de pureza);
- $\gamma$ -valerolactona (Sigma – Aldrich, 99% de pureza);
- 2-metil tetrahidrofurano anidro (Sigma – Aldrich, 99 % de pureza);
- Furano (Sigma – Aldrich, 99 % de pureza);
- $\alpha$ -angélica lactona (Sigma – Aldrich, 98 % de pureza);
- Ácido fórmico (Sigma – Aldrich, 98 % pureza);
- *p* – xileno anidro (Sigma – Aldrich, 99 % de pureza);
- Nanotubos de carbono de múltiplas camadas (Nanocyl, 95 % de pureza);
- Carbono ativado (Merck);
- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Petrobras – CATAPAL – PP1688);
- SiO<sub>2</sub> Aerosil 200;
- Poli(etileno glicol)-bloco-poli(propileno glicol)-bloco-poli(etileno glicol) – P123 (Sigma – Aldrich, massa molecular aproximada 5800);
- Ortossilicato de tetraetila - TEOS (Acros Organics – 98 % de pureza);
- Ácido clorídrico 37 %

#### 3.1.2. *Gases*

- Hidrogênio (Air Products, 99,995% de pureza);
- Nitrogênio (Air Products, 99,995% de pureza);
- Hélio (Air Products, 99,995% de pureza);

- Metano (Air Products, 99,995% de pureza);
- Mistura 0,5 % (v/v) O<sub>2</sub> / N<sub>2</sub> (Linde Gás, 99,995% de pureza);
- Mistura 30 % (v/v) N<sub>2</sub> / He (Linde Gás, 99,995% de pureza);
- Mistura 20 % (v/v) CO / He (Linde Gás, 99,995% de pureza);

### **3.2. Métodos experimentais**

A seguir são apresentados os métodos empregados para a síntese dos precursores e catalisadores, as técnicas de caracterização utilizadas e a descrição dos testes catalíticos realizados.

#### **3.2.1. Síntese dos precursores do $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C suportado**

A técnica de impregnação ao ponto úmido foi empregada para a preparação de todos os precursores, sendo que os seguintes materiais foram utilizados como suporte: carbono ativado (C<sub>ativado</sub>), nanotubos de carbono de múltiplas camadas (NTC), nanofibras de carbono (NFC),  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, sílica mesoporosa SBA-15 (não comercial, metodologia de síntese apresentada no item 3.2.1.1). Todas as amostras foram preparadas de forma a se obter um teor nominal de 20 % em massa de carbeto de molibdênio. Resumidamente, a preparação consistiu na dissolução de quantidades apropriadas de heptamolibdato de amônio ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>.4H<sub>2</sub>O) em água que, posteriormente, foram adicionadas aos suportes gota-a-gota. Antes de se preencher totalmente o volume dos poros dos suportes, as amostras foram levadas à estufa a 110 °C por 1 hora a fim de se eliminar a água em excesso. Esse procedimento de gotejamento e secagem foi repetido até que toda a solução aquosa tivesse sido totalmente adicionada aos suportes.

Após a etapa de incorporação do precursor de molibdênio aos suportes, os materiais foram separados em dois grupos: os contendo suportes à base de carbono (C<sub>ativado</sub>, NTC e NFC) e os suportados em óxidos (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, SBA-15). Enquanto que o primeiro foi apenas seco (caso calcinado, todo o suporte seria oxidado a CO e/ou CO<sub>2</sub>), o segundo passou por uma etapa de calcinação em ar a 500 °C durante 3 horas (rampa de 5 °C min<sup>-1</sup>) para a obtenção do MoO<sub>3</sub>. Desse modo, as amostras obtidas são a seguir listadas:

- $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  /C<sub>ativado</sub>;
- $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  /NTC<sub>in</sub>;
- $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  /NFC;
- $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ;
- $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ ;
- $\text{MoO}_3/\text{SBA-15}$ .

Além dos catalisadores suportados, preparou-se também o carbeto de molibdênio mássico por carburação do  $\text{MoO}_3$ .

Assim sendo, o conjunto de precursores utilizados nesta tese juntamente com seus respectivos teores nominais de sal / óxido é apresentado na Tabela 3.1.

Tabela 3-1 – Conjunto de precursores utilizados nesta tese.

<b>Amostra</b>	<b>Teor mássico nominal / %</b>
$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ / C <sub>ativado</sub>	39,37 %
$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ / NTC <sub>in</sub>	39,37 %
$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ / NFC	39,37 %
$\text{MoO}_3/ \text{Al}_2\text{O}_3$	26,08 %
$\text{MoO}_3/ \text{SiO}_2$	26,08 %
$\text{MoO}_3/ \text{SBA-15}$	26,08 %
$\text{MoO}_3$	100 %

### **3.2.1.1. Síntese da sílica mesoporosa – SBA-15**

A síntese da sílica mesoporosa SBA-15 foi conduzida empregando a metodologia descrita por MEYNEN *et al.* (2009). Inicialmente, 4 g de P123 foram dissolvidos em 130 mL de água deionizada e acidificada com 20 mL de HCl com o auxílio de um agitador magnético. À solução completamente dissolvida foi adicionado 9,14 mL da fonte de silício, o TEOS, e o sistema mantido sob agitação constante por



7,5 horas a 45 °C. Após esse período, a agitação foi cessada e o sistema mantido por 15,5 horas a 80 °C para formação e envelhecimento do gel quando então foi resfriado à temperatura ambiente.

Para a recuperação do produto proveniente do envelhecimento, o gel formado foi filtrado e lavado para remoção de cloreto empregando-se alíquotas de 100 mL de água deionizada até pH neutro. O sólido obtido foi levado à estufa e seco por 12 horas a 110 °C. Por fim, o material foi calcinado em ar empregando-se uma taxa de aquecimento de 1 °C min<sup>-1</sup> até 500 °C / 6h. Após resfriamento lento, foi obtido o suporte empregado para a síntese do precursor 26,08 % MoO<sub>3</sub> / SBA-15 conforme descrito no item 3.2.1.

### 3.2.2. Síntese dos catalisadores de $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C suportado

A síntese dos catalisadores de  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C suportados foi realizada usando-se a técnica de carburação a temperatura programada (TPC) segundo a programação de temperatura apresentada no esquema da Figura 3.1.

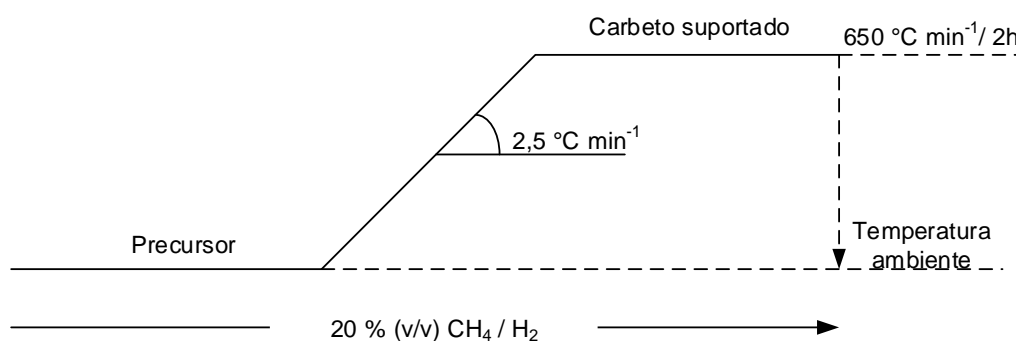


Figura 3.1 Esquema da programação de temperatura durante TPC.

De forma geral, o precursor era adicionado à uma reator de quartzo em forma de U e aquecido sob uma corrente de mistura carburante (20 % (v/v) CH<sub>4</sub> / H<sub>2</sub>) até 650 °C usando-se uma rampa de aquecimento de 2,5 °C min<sup>-1</sup>. Alcançada a temperatura final, a mesma foi mantida constante por 2 horas. Os gases efluentes do reator foram monitorados por espectrometria de massas em linha a fim de se acompanhar os sinais dos íons correspondentes à formação de H<sub>2</sub>O (m/z = 18, 17 e 16) e CO (m/z = 28 e 12) que indicam as reações de redução e carburação

características da formação do carbeto. Um esquema da unidade de síntese é apresentado na Figura 3.2.

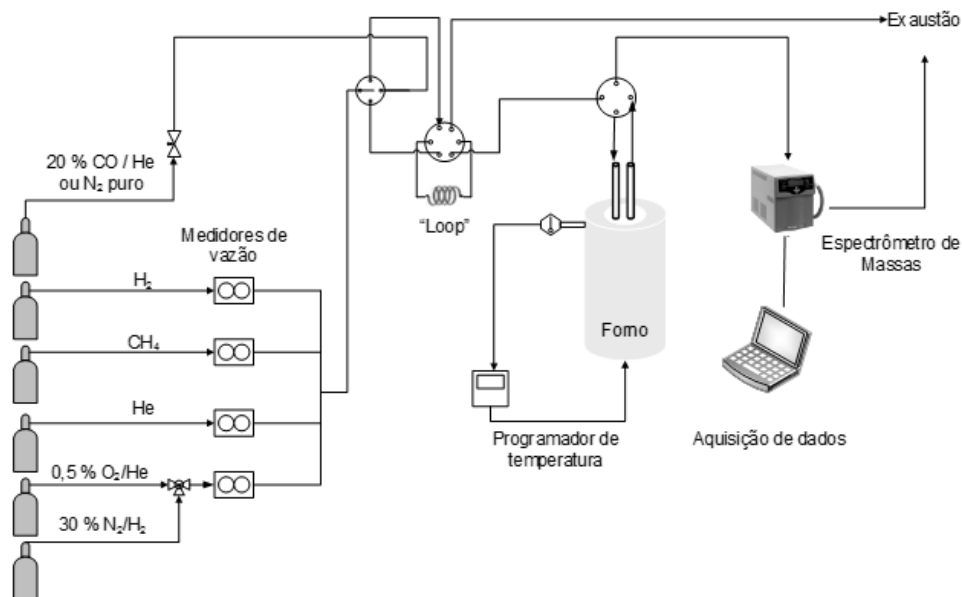


Figura 3.2 Esquema do aparato experimental utilizado para síntese dos catalisadores por TPC.

Todas as sínteses foram conduzidas com uma velocidade espacial mássica (WHSV) constante e igual a  $12,9 \text{ h}^{-1}$  ( $300 \text{ mg}$  de precursor :  $300 \text{ mL min}^{-1}$  de mistura carburante,  $\rho_{20\% \text{ CH}_4/\text{H}_2} = 0,215 \text{ g L}^{-1}$ ).

Tendo em vista a natureza pirofólica que os carbetos de metais de transição possuem e a necessidade de se manipular as amostras na atmosfera para a estocagem e caracterização posterior (difração de raios X, por exemplo) uma etapa de passivação se fez necessária. Desse modo, após a síntese e resfriamento do reator, as amostras carburadas foram passivadas usando-se uma mistura gasosa de  $0,5 \%$  (v/v)  $\text{O}_2 / \text{N}_2$  ( $50 \text{ mL min}^{-1}$ ) que percolou o leito contendo os catalisadores por 12 horas.

### **3.2.3. Caracterizações dos suportes, precursores e catalisadores de molibdênio suportados**

#### **3.2.3.1. Fisissorção de Nitrogênio**

A determinação dos valores de área específica ( $S_g$ ) dos suportes, precursores e catalisadores foi efetuada por fisissorção de nitrogênio a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  e empregando o método B.E.T. de um ponto em regime dinâmico, conforme metodologia descrita por TEIXEIRA DA SILVA (1994). As análises foram realizadas *in situ* na unidade apresentada na Figura 3.2 imediatamente após a síntese por TPC, uma vez que a passivação para posterior análise levaria a uma redução do valor da área específica (SOUSA, 2009).

Após sintetizar e resfriar o catalisador a corrente gasosa enviada ao reator foi trocada da mistura 20 % (v/v)  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  por uma corrente contendo 30 % (v/v)  $\text{N}_2$  / He ( $50\text{ mL min}^{-1}$ ) e os sinais dos íons referentes ao nitrogênio ( $m/z = 28$  e  $14$ ) e hélio ( $m/z = 4$ ), monitorados continuamente nos espectrômetro de massas até estabilização. Em seguida, o reator contendo a amostra foi imerso em nitrogênio líquido utilizando um frasco Dewar de modo a fisissorver  $\text{N}_2$  na superfície do material. Como consequência, um pico negativo do íon  $m/z = 28$  era observado. Retirando-se o banho de nitrogênio líquido, notou-se um pico positivo do íon  $m/z = 28$  referente à dessorção do  $\text{N}_2$  da superfície do catalisador. Esse procedimento foi repetido três vezes.

Previamente à etapa de fisissorção, três pulsos (*loop* com volume de 2,39 mL) foram efetuados utilizando nitrogênio puro a fim de se criar uma referência e assim calcular a quantidade fisissorvida de  $\text{N}_2$  nas amostras. Um perfil típico do sinal  $m/z = 28$  durante o procedimento descrito é apresentado na Figura 3.3.

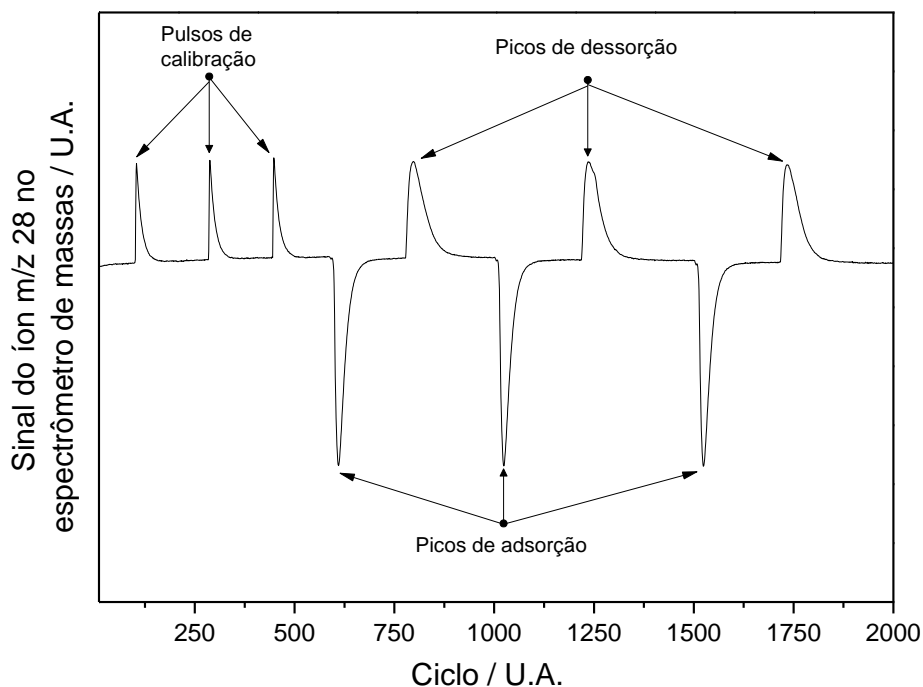


Figura 3.3 Perfil típico do sinal do íon  $m/z = 28$  durante a fisissorção de nitrogênio.

A partir das áreas dos picos de calibração e de dessorção foi possível determinar a área específica do material através da Equação 3.1:

$$S_g = \frac{A_{des}}{A_{cal}} \cdot N_{cal} \cdot N_A \cdot A \cdot \frac{1}{m_{cat}} \cdot \left(1 - \frac{P}{P_0}\right) \quad \text{Equação (3.1)}$$

Onde:

$S_g$ : área específica –  $m^2 g^{-1}$ ;

$A_{des}$  : área média dos três picos de dessorção;

$A_{cal}$  : área média dos três picos de calibração de  $N_2$  puro;

$N_{cal}$  : quantidade de matéria (em mol) dos pulsos de calibração de  $N_2$  puro equivalente ao volume do *loop* (2,39 mL);

$N_A$ : número de Avogadro –  $6,02214129 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ;

$A$ : área de cobertura de uma molécula de  $N_2$  ( $16 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ );

$m_{cat}$  : massa de catalisador empregada – g.

### **3.2.3.2. Difração de Raios X (DRX)**

As fases cristalinas dos suportes, precursores e catalisadores foram determinadas por difração de raios X empregando-se o método do pó usando um difratômetro da RIGAKU modelo Miniflex operado a 30 kV e 15 mA e com radiação incidente proveniente de um tubo de cobre ( $\lambda$  Cu  $K\alpha$  = 1,5418 Å). A aquisição de dados foi realizada no intervalo  $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$  do ângulo de incidência da radiação, no modo contínuo, com uma velocidade de  $1^\circ \text{ min}^{-1}$  e com tempo de contagem de 1 segundo por passo. Para a identificação das fases foi utilizado o *software* JADE 5 e as fichas cristalográficas do banco de dados ICDD (*International Centre for Diffraction Data*).

### **3.2.3.3. Espectroscopia de Absorção de Raios X: XANES**

A determinação dos estados de oxidação do molibdênio nas diversas amostras reais das amostras foi efetuada empregando-se a técnica de espectroscopia de absorção de raios X (XANES – *X-ray absorption near-edge structure*) na borda K do molibdênio (20 KeV). As medidas foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) no feixe da linha XDS. As análises foram conduzidas utilizando-se um espelho colimador de Rh, um monocromador de duplo cristal equipado com um cristal plano de Si (3 1 1) e um espelho de focagem com uma listra de Rh.

É importante ressaltar, neste ponto, que em decorrência da possível interferência nos resultados das análises de XANES que a passivação da amostra poderia causar, os carbetos sintetizados precisaram ser protegidos da oxidação de outra forma que não a passivação. Assim sendo, após serem submetidas a TPC as amostras foram protegidas com água com o auxílio de uma reator de quartzo especial dotado de uma válvula de 3 vias em sua entrada e outra válvula de 2 vias na sua saída (Figura 3.4).

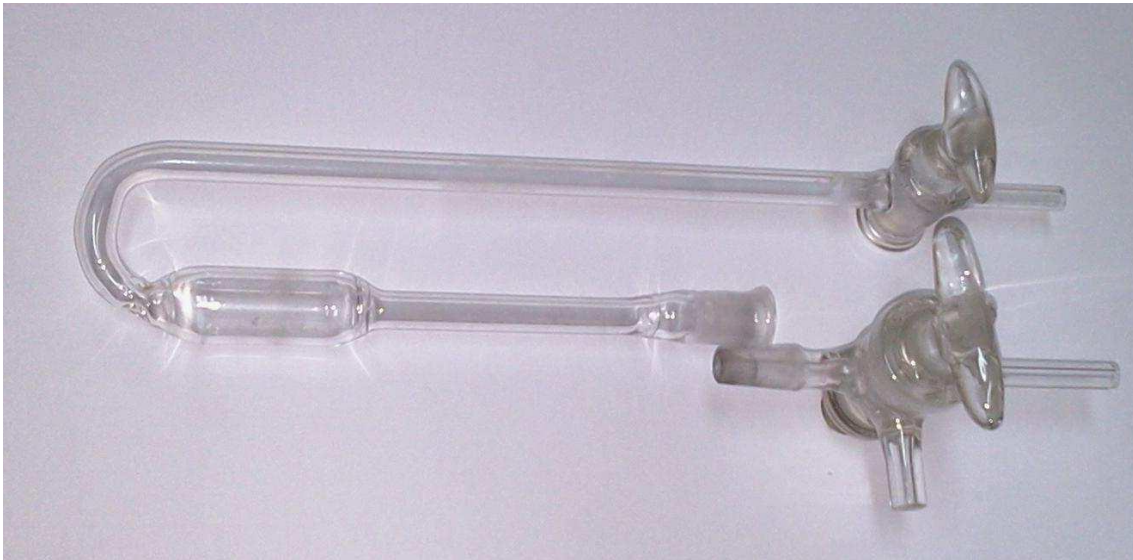
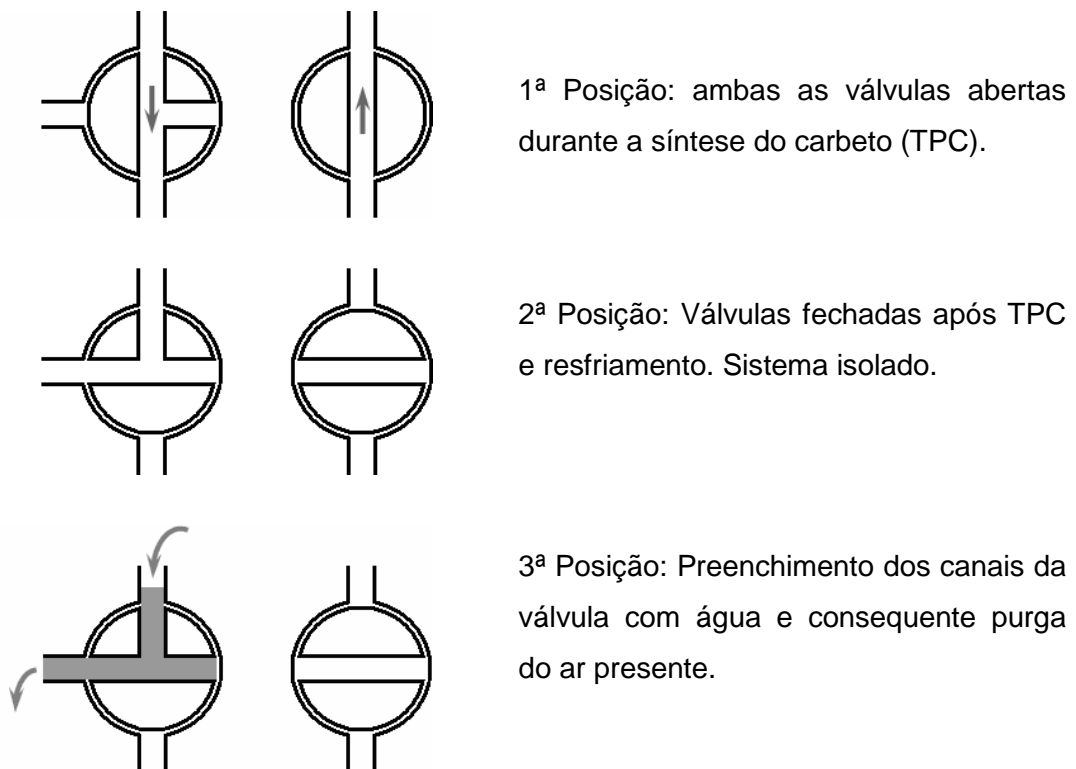
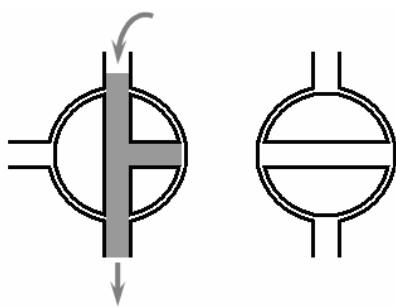


Figura 3.4 Foto do reator de quartzo utilizado para a proteção das amostras antes da análise de XANES.

A sequência do posicionamento das válvulas do reator apresentado na Figura 3.4 desde a síntese do carbetto até a sua proteção com água é mostrada no esquema da Figura 3.5.





4ª Posição: Abertura da válvula de alimentação do reator e proteção da amostra com água.

Figura 3.5 Esquema da posição das válvulas para proteção dos carbetos suportados (Adaptado de SOUSA, 2013).

Para a realização das análises de XANES, as amostras protegidas em água conforme depositadas em porta amostras de modo a se obter uma espessura correta para as medições. Os dados foram coletados no modo de transmissão.

#### **3.2.3.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)**

A determinação do tamanho de partícula médio, distribuição do tamanho de partícula e a análise morfológica dos catalisadores suportados foram realizadas por microscopia eletrônica de transmissão.

As micrografias das amostras foram adquiridas em um equipamento JEOL – JEM 2100 operando a 200 kV. As amostras previamente sintetizadas e passivadas foram suspensas em álcool metílico e dispersas em ultrassom para, então, serem depositadas no porta amostras de cobre com filme de carbono.

#### **3.2.3.5. Quimissorção de CO**

A fim de se quantificar os sítios ativos dos diversos catalisadores foi empregada a quimissorção de CO *in situ* utilizando-se o método de pulsos, imediatamente após a síntese do catalisador na unidade representada na Figura 3.2. As amostras sintetizadas por TPC foram resfriadas sob uma corrente de hidrogênio ( $50 \text{ mL min}^{-1}$ ) até à temperatura ambiente. Atingida à temperatura ambiente o gás foi trocado de H<sub>2</sub> para hélio ( $50 \text{ mL min}^{-1}$ ) e o sistema purgado até que os sinais

monitorados por espectroscopia de massas se estabilizassem, principalmente o sinal  $m/z = 28$  correspondente ao CO.

Com o sistema purgado e os sinais dos íons estabilizados, pulsos de uma mistura gasosa contendo 20 % (v/v) CO / He de volume conhecido (2,39 mL) foram injetados até que ocorresse a saturação da amostra. A verificação da saturação foi realizada através do acompanhamento do sinal do íon  $m/z = 28$  (CO) que após a saturação apresenta-se na forma de picos com intensidade constante. O encerramento da análise se deu quando três picos de CO apresentaram intensidades constante, conforme esquematizado na Figura 3.6.

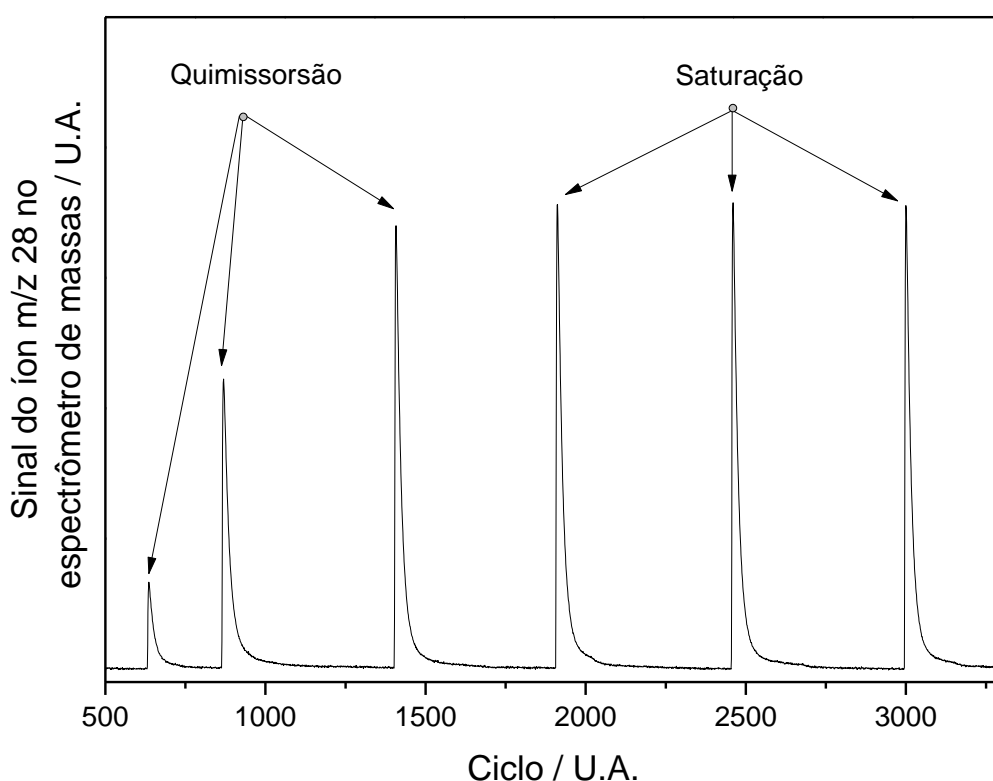


Figura 3.6 Perfil do sinal do íon  $m/z = 28$  durante realização da quimissorção de CO.

A quantidade de CO quimissorvida foi calculada correlacionando-se as áreas dos picos anteriores à saturação e à média dos três últimos picos (indicativo de saturação) empregando a Equação 3.3.

$$N_{co} = N_M \sum_{i=1}^n \left(1 - \frac{A_i}{A_M}\right) \quad \text{Equação (3.3)}$$



onde  $N_{CO}$  é a quantidade total (em mols) de CO quimissorvido,  $N_M$  é a quantidade de matéria (em mol) correspondente ao CO presente num pulso (sendo o volume do loop 2,39,  $N_M = 19,88 \mu\text{mols}$  de CO a 20 °C),  $A_M$  é a área média dos três picos de saturação,  $A_i$  é o área de cada um dos pulsos injetados antes da saturação ser atingida e  $n$  é o número de pulsos onde ocorreu quimissorção.

### **3.2.3.6. Dessorção CO à Temperatura Programada (TPD de CO)**

A técnica de dessorção de CO à temperatura programada foi realizada a fim de se avaliar as interações e a força de adsorção entre a molécula de CO e os sítios ativos da fase carbídica permitindo identificar a existência de sítios de diferente natureza / força.

Para a realização das medidas, o catalisador proveniente do teste do Item 3.2.4.5, saturado com CO foi submetido a um aquecimento desde a temperatura ambiente até 1000 °C sob corrente de He ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ) utilizando-se uma taxa de  $20 \text{ °C min}^{-1}$ . A dessorção de CO foi acompanhada por espectrometria de massas em linha através do monitoramento contínuo do sinal do íon  $m/z = 28$  (CO).

## **3.1.1. Testes Catalíticos**

### **3.1.1.1. Unidade de avaliação catalítica**

Os testes de avaliação catalítica foram conduzidos em um reator operado de forma contínua utilizando-se uma unidade completamente automatizado (Microactivity Reference - PID Eng&Tech, modelo MAPGLM3). A unidade possui um reator tubular (dimensões: 9 mm de diâmetro e 195 mm de comprimento) de aço inox 316 sendo a carga reacional admitida em fluxo descendente. O controle das correntes dos reagentes gasosos é feito por meio de controladores de vazão da Bronkhorst, modelo F-211-FAC-11-V, enquanto que os reagentes líquidos serão dosados através de uma bomba Gilson, modelo 307 5SC, que permite vazões conhecidas e controladas (faixa de bombeamento entre  $0,01$  e  $5 \text{ mL min}^{-1}$ ). Um esquema da unidade utilizada é apresentado na Figura 3.7.

A fim de garantir que não haja condensação nas válvulas, conexões, tubos a montante e a jusante do reator, a unidade dispõe de um sistema (*hot box*) que permite mantê-la aquecida a 200 °C.

A unidade possui um sistema de separação gás-líquido sendo o efluente gasoso direcionado a um cromatógrafo a gás em linha, enquanto que as corrente líquida é direcionada para um amostrador automático que permite a coleta de até 7 amostras sequencialmente.

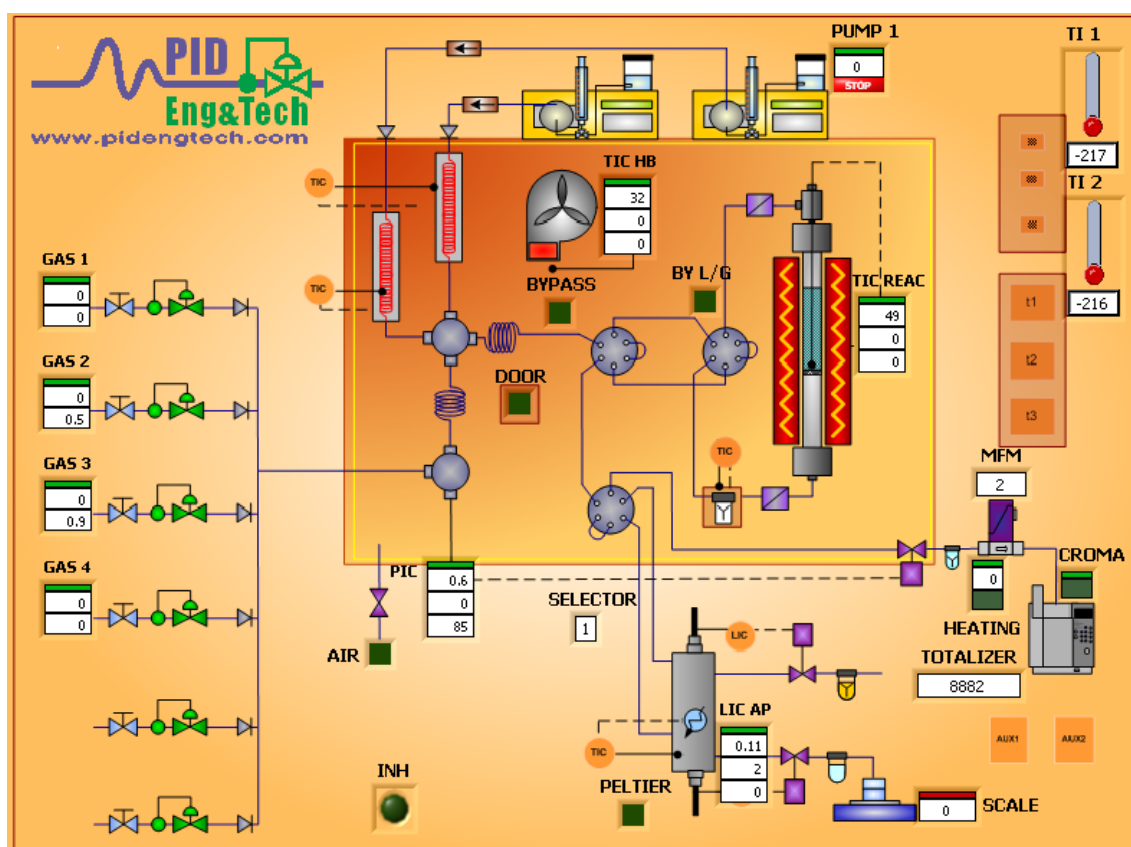


Figura 3.7 Esquema da unidade de testes catalítico modelo Microactivity Reference - PID Eng&Tech.

### 3.1.1.2. Reação de hidrogenação do ácido levulínico

Para a realização dos testes de avaliação catalítica a forma com a qual o reator era montado foi padronizada, sendo as diversas etapas apresentadas nos itens a seguir. Além disso, um esquema ilustrativo do reator montado é apresentado na Figura 3.8.

- A placa porosa era posicionada sobre um suporte preso na parte interna do reator de modo a manter o leito catalítico na parte central do reator;
- Os precursores dos catalisadores eram colocados sobre a placa porosa numa espécie de “sanduíche”: lã de quartzo – precursor – lã de quartzo. A utilização de lã de quartzo logo acima da placa porosa tinha como objetivo facilitar a sua limpeza após a reação além de, juntamente com a lã posicionada sobre a amostra, garantir que o leito ficasse fixo durante a reação;
- O volume morto acima do leito catalítico foi preenchido com SiC na tentativa de manter a temperatura o mais homogênea possível ao longo do reator;
- Finalmente, uma camada de lã era posicionada o topo de reator a fim de garantir que não houvesse contato das conexões metálicas do reator com partículas de SiC.

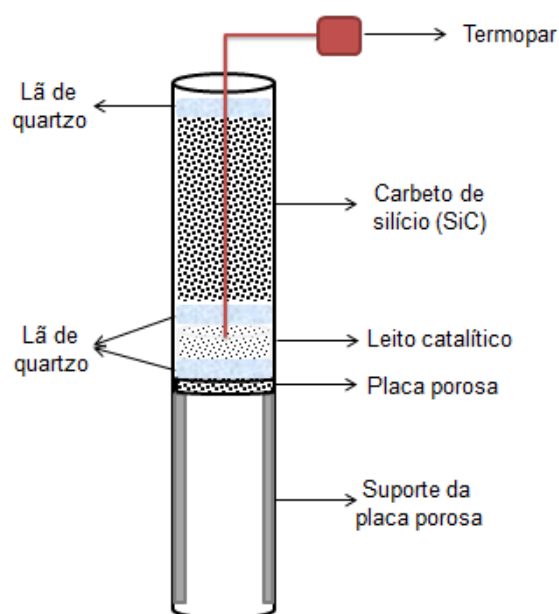


Figura 3.8 Esquema da montagem do reator para realização dos testes catalíticos.

O leito catalítico, em todos os experimentos, foi preparado empregando-se 300 mg de precursor diluído numa razão 1:5 com SiC. Os catalisadores foram sintetizados *in situ*, empregando a carburação com programação de temperatura (descrito no Item 3.2.2). Posteriormente à síntese, o reator foi resfriado até 50 °C para, em seguida, dar-se início ao bombeamento da carga contendo 5 % (m/m) de ácido levulínico em água até que o leito estivesse completamente molhado. Após essa etapa, o sistema era pressurizado com H<sub>2</sub> puro até que a pressão de trabalho fosse atingida. Por fim, aqueceu-se o reator até a temperatura de reação a uma taxa de 5 °C

min<sup>-1</sup>. Ressalta-se ainda que cada experimento foi realizado com uma carga de catalisador diferente para as diferentes condições experimentais.

A fim de estudar os efeitos da temperatura e pressão sobre o desempenho catalítico, utilizou-se a amostra 20 % (m/m) Mo<sub>2</sub>C/C<sub>ativado</sub> nas seguintes condições reacionais :

- Pressões de H<sub>2</sub> (bar): 30, 40, 50;
- Temperaturas (°C): 100, 150 e 200;
- LHSV (h<sup>-1</sup>): 3
- Razão entre vazão de carga líquida e vazão de H<sub>2</sub>: 1000;
- Duração dos testes catalíticos: 6 / 24 horas;
- Intervalo de amostragem: 1 hora;
- Concentração de ácido levulínico na carga (% m/m): 5;
- Solvente: Água
- Massa de precursor: 300 mg (granulometria > 200 Mesh) diluídos em 1,5g de SiC com a mesma granulometria;

Os testes foram conduzidos em reator contínuo tubular operado continuamente em *trickle-bed* (leito gotejante). O ponto chave deste tipo de sistema é o contato entre todas as fases envolvidas, ou seja, o contato gás-líquido-sólido. Para tanto, os reagentes líquidos e gasosos fluem concorrentemente e descendente de modo a percolar um leito preenchido com partículas sólidas de catalisador. Em algumas aplicações pode, entretanto, ocorrer fluxo ascendente do reagente em fase gasosa, enquanto que, necessariamente, o fluxo de reagente líquido sempre descendente (RANADE *et al.*, 2011). De forma geral, nesse tipo de reator pode-se ter os tipos de regime apresentados no esquema da Figura 3.9.

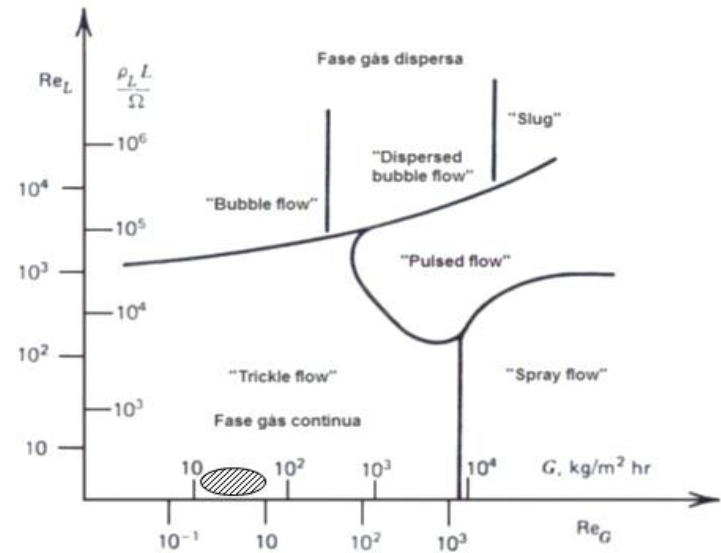


Figura 3.9 Regimes de escoamento descendentes para leitos empacotados. Região hachurada representando os valores calculados para as condições empregadas (Adaptado de FROMENT e BISCHOFF, 1990).

O *trickle flow* é um regime caracterizado por vazões baixas tanto de gases, que escoam como uma fase contínua, como de líquidos que fluem de forma dispersa em forma de filmes sobre as partículas sólidas. Desse modo, objetivando um molhamento completo das partículas e para se evitar uma má distribuição dos fluxos, determinou-se se para as condições empregadas nos testes catalíticos a operação era em regime *trickle flow* empregando-se as Equações 3.4 e 3.5.

$$G = \frac{Q_v}{A_{sr}} \cdot \rho_{H_2} \quad \text{Equação (3.4)}$$

$$G_L = \frac{L \cdot \rho_{Líquido}}{A_{sr}} \quad \text{Equação (3.5)}$$

Sendo que:

$G$  = velocidade mássica ( $\text{kg m}^{-2} \text{h}^{-1}$ );

$u$  = velocidade superficial linear ( $\text{m h}^{-1}$ );

$\rho_{H_2}$  = densidade do hidrogênio ( $\text{kg m}^{-3}$ );

$Q_v$  = vazão volumétrica de gás ( $m^3 h^{-1}$ );

$A_{sr}$  = área da sessão reta do reator ( $m^2$ );

$G_L$  = velocidade mássica ( $kg m^{-2} h^{-1}$ );

$L$  = vazão volumétrica do líquido ( $m^3 h^{-1}$ );

$\rho_{carga}$  = densidade da carga reacional ( $kg m^{-3}$ );

Ressalta-se ainda que a avaliação de possíveis efeitos de difusão interna e externa foi efetuada através do critério de Mears e Weisz-Prater, respectivamente, conforme apresentado no Apêndice C.

### **3.1.1.3. Análises cromatográficas - Identificação e quantificação dos produtos**

A análise dos produtos em fase líquida foi realizada empregando cromatografia a gás utilizando um equipamento CG-MS (Agilent, modelo 7890 – 5975C) com um injetor automático e dotado de um detector seletivo de massas e um detector de ionização de chama (FID). Para a análise das amostras líquidas foi empregada uma coluna VF-WaxMS cuja fase estacionária é polietilenoglicol com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25  $\mu m$  de espessura de filme. O forno do cromatógrafo foi programado de acordo com a rampa de aquecimento apresentada na Figura 3.8.

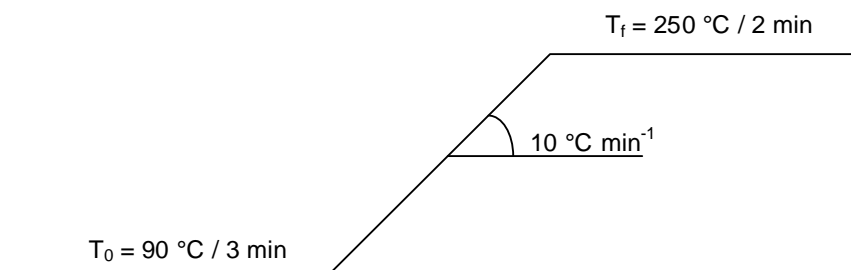


Figura 3.10 Rampa de aquecimento utilizada para a separação dos compostos durante as análises cromatográficas.

Como gás de arraste, empregou-se He (1,7 mL min<sup>-1</sup>), uma razão de divisão (*Split*) de 1:100 e as temperaturas do injetor e do detector (FID) foram, respectivamente, 250 °C e 300 °C. Além disso, a interface do cromatógrafo com o espectrômetro de massas foi mantida a 250 °C.

Cromatogramas típicos do reagente, padrão interno e produtos de reação são apresentados no Apêndice A, bem como seus espectros de massas.

A conversão de ácido levulínico foi calculada utilizando-se um padrão interno (1,4 dioxano) adicionado à carga reacional. A conversão de AL foi calculada através da equação 3.6.

$$X_{AL}(\%) = \frac{\left( \frac{A_{AL0}}{A_{dioxano\_carga}} - \frac{A_{AL}}{A_{dioxano\_produtos}} \right)}{\frac{A_{AL0}}{A_{dioxano\_carga}}} \cdot 100 \quad \text{Equação (3.6)}$$

onde:

$A_{AL0}$  = Área cromatográfica de ácido levulínico na carga reacional;

$A_{AL}$  = Área cromatográfica de ácido levulínico na corrente processada;

$A_{dioxano\_carga}$  = Área cromatográfica do padrão interno (1,4 - dioxano) na carga;

$A_{dioxano\_produtos}$  = Área cromatográfica do padrão interno (1,4 - dioxano) na corrente processada.

Já a distribuição dos produtos obtidos ( $P_i$ ) foi determinada empregando-se a Equação 3.7.

$$P_i(\%) = \frac{A_i}{\sum_1^n A_n} \cdot 100 \quad \text{Equação (3.6)}$$

sendo que:

$A_i$  = Área cromatográfica do composto  $i$  nos produtos obtidos;

$\sum_1^n A_n$  = Somatório das áreas cromatográficas dos “ $n$ ” produtos identificados;

Finalmente, levando-se em consideração o grande excesso de H<sub>2</sub> empregado durante os testes catalíticos o que conduz a uma concentração praticamente constante do hidrogênio ao longo do teste catalítico, os valores de TOF (*Turnover Frequency*) para os diferentes catalisadores foram calculados assumindo-se um modelo cinético de pseudo-primeira ordem usado a Equação 3.8.

$$TOF(s^{-1}) = \frac{F_{a_0} \cdot [-\ln(1 - X_a)] \cdot (1 - X_a)}{m_{cat} \cdot Q_{CO}} \quad \text{Equação (3.8)}$$

onde:

F<sub>a0</sub> = vazão molar do ácido levulínico na carga reacional (μmol s<sup>-1</sup>);

X<sub>a</sub> = conversão de ácido levulínico (%);

m<sub>cat</sub> = massa de catalisador (g);

Q<sub>CO</sub> = valor de quimissorção de CO (μmol de CO g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>);



## 4. Resultados e Discussão

### 4.1. Caracterizações dos suportes e precursores

As caracterizações dos suportes e precursores dos catalisadores  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}_{\text{ativado}}$ ,  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NTC}_{\text{in}}$ ,  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NFC}$ ,  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ ,  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SBA-15}$ ,  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$  preparados por impregnação ao ponto úmido de modo a se obter teores nominais de 20 % (m/m) de carbeto suportado são apresentadas a seguir. Além dos precursores dos materiais suportados, também serão apresentadas as caracterizações efetuadas para o precursor do carbeto de molibdênio mássico, o  $\text{MoO}_3$ .

#### 4.1.1. Fisissorção de $\text{N}_2$

Os valores de área específica ( $S_g$ ) dos suportes e precursores estudados são apresentados na Tabela 4.1.

Como pode ser observado na Tabela 4.1, os valores de área específica dos precursores são bastante inferiores às dos seus respectivos suportes. Com efeito, essa redução dos valores de área é consistente com os elevados teores de  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  e  $\text{MoO}_3$  depositados nos materiais carbonoso e óxidos, respectivamente, já que estes compostos de molibdênio possuem valores de área específica muito baixas (próximas a zero). Assim, a área específica de um determinado material pode ser estimada empregando a Equação 4.1.

$$S_{gT} = x_{\text{prec.}} \cdot S_{g\text{prec.}} + (1 - x_{\text{prec.}}) \cdot S_{gs} \quad \text{Equação (4.1)}$$

onde:

$x_{\text{prec.}}$  = fração mássica do composto de Mo (heptamolibdato de amônio ou  $\text{MoO}_3$ )

$S_{g\text{prec.}}$  = valor de área específica do composto de Mo (heptamolibdato de amônio ou  $\text{MoO}_3$ )  $\sim 0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$

$S_{gs}$  = valor de área específica do suporte

Tabela 4.1- Valores experimentais e estimados de área específica dos suportes e precursores utilizados na síntese do conjunto de catalisadores avaliados.

<b>Amostra</b>	<b>Área específica / m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup></b>	<b>Área específica estimada / m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup></b>
C <sub>tivado</sub>	687	-
39,37 % (NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> /C <sub>tivado</sub>	201	416
NTC	270	-
39,37 % (NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> /NTC <sub>in</sub>	144	163
NFC	177	-
39,37 % (NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> /NFC	113	107
SiO <sub>2</sub>	166	-
26,08 % MoO <sub>3</sub> / SiO <sub>2</sub>	128	123
SBA-15	321	-
26,08 % MoO <sub>3</sub> / SBA-15	258	257
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	189	-
26,08 %MoO <sub>3</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	155	140
MoO <sub>3</sub>	<10	-

Ao se comparar os valores calculados por fisissorção de N<sub>2</sub> com os calculados empregando a Equação 4.1 nota-se que os precursores suportados em carbono ativado e nanotubos de carbono possuem valores medidos menores que os estimados. Levando-se em consideração que esses materiais de carbono possuem porosidade, esse resultado indica que houve um bloqueio/entupimento parcial dos poros dos suportes após a incorporação das partículas de molibdênio.

Por outro lado, as nanofibras de carbono por não possuírem um sistema poroso, não apresentaram diferenças significativas entre os valores de área medida e estimada. Fato semelhante foi observado para os precursores suportados em óxidos, onde se pode notar os valores de área calculada e estimada que ambos os valores de áreas são praticamente iguais, indicando que a incorporação de MoO<sub>3</sub> a SiO<sub>2</sub>, SBA-15 e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> não conduziu ao bloqueio dos poros desses óxidos.

Cabe ressaltar ainda que, apesar de apresentar um valor de área específica relativamente elevado, o suporte SBA-15 sintetizado segundo a metodologia descrita

no Tópico 3.2.1.1 deveria apresentar uma área muito superior à obtida, isto é, um valor na faixa de  $650 - 950 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , segundo MEYNEN *et al.* (2009). O menor valor de área obtido pode ser consequência da formação de sílica não mesoporosa na entrada dos mesoporos, bloqueando-os parcialmente e, conseqüentemente, reduzindo o valor de  $S_g$ .

#### **4.1.2. Difração de raios X (DRX)**

As amostras que fizeram uso de materiais à base de carbono como suporte não puderam ser submetidos à etapa de calcinação após a impregnação com a solução de heptamolibdato de amônia pois, caso contrário, o suporte seria oxidado. Por esse motivo, os resultados de difração de raios X serão apresentados em função da natureza do suporte: materiais carbonosos ( $C_{\text{ativado}}$ , NTC e NFC) e óxidos ( $\text{SiO}_2$ , SBA-15 e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

##### **4.1.2.1. Materiais carbonosos**

Os difratogramas das amostras  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}/C_{\text{ativado}}$ ,  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}/\text{NTC}_{\text{in}}$ ,  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}/\text{NFC}$  e seus respectivos suportes são apresentados nas Figuras 4.1 e 4.2.

Os picos largos e pouco definidos observados no difratograma apresentado na Figura 4.1 referente ao carbono ativado estão relacionados à natureza amorfa do carbono ativado. De acordo com BELIN e EPRON (2005) os picos observados são característicos do ordenamento a curta distância que é característico de materiais à base de carbono, sendo o pico mas intenso localizado em  $2\theta = 24,3^\circ$  correspondente ao plano (0 0 2). Observam-se ainda outros picos localizados em  $2\theta = 43,5^\circ$  e  $2\theta = 79,5^\circ$  atribuídos aos planos (1 0 0) e (0 0 6).

Ao se analisar os difratogramas das amostras NTC e NFC (Figura 4.1) observam-se as mesmas difrações que as apresentadas pelo carbono ativado. Contudo, devido à maior organização das estruturas de carbono que compõem esses materiais em relação ao  $C_{\text{ativado}}$ , esses picos são muito mais intensos e estreitos, se assemelhando ao padrão de difração do grafite.

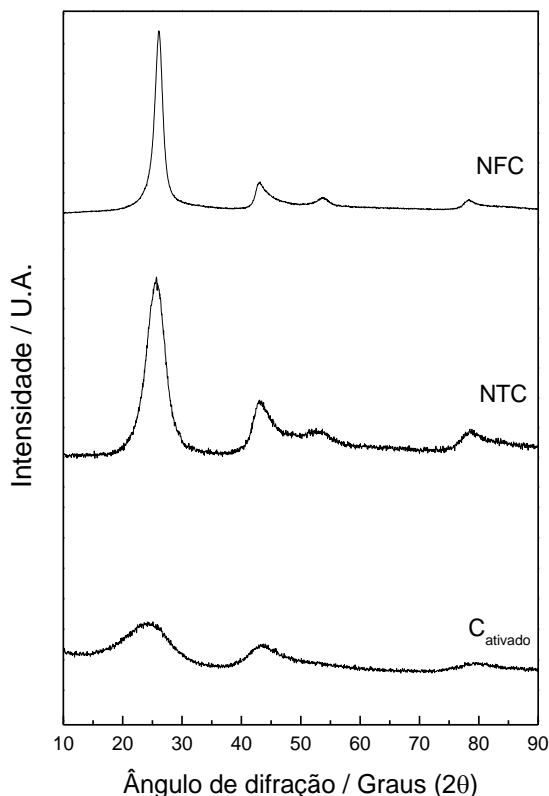


Figura 4.1- Difratoogramas de raios X dos suportes C<sub>ativado</sub>, nanotubos de carbono e nanofibras de carbono.

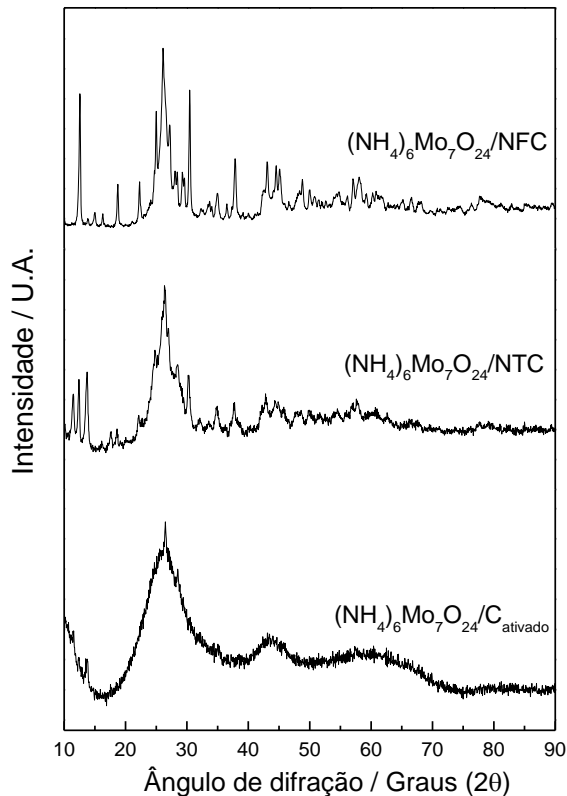


Figura 4.2 - Difratoogramas de raios X da amostra (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> /C<sub>ativado</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> /NTC<sub>in</sub> e (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> /NFC.

A análise dos difratogramas dos precursores (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>/C<sub>ativado</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>/NTC<sub>in</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>/NFC apresentados na Figura 4.2, permite a identificação do pico de maior intensidade relativa (I = 100 %) do heptamolibdato de amônio localizado em 2θ = 26,4° (ICDD 23-0785) para todas as amostras. Levando-se em consideração a elevada área específica do C<sub>ativado</sub> (687 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) pode-se interpretar a ausência das demais difrações relativas ao heptamolibdato na amostra (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>/C<sub>ativado</sub> como um indicativo de uma elevada dispersão.

Já no caso dos precursores suportados em NTC e NFC que possuem valores de área específica inferiores à do C<sub>ativado</sub>, 270 e 177 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, respectivamente, os demais picos de difração do heptamolibdato de amônia podem ser observados. Isto indica que as partículas possuem um tamanho médio superior ao observado na amostra suportado em C<sub>ativado</sub>.

### 4.1.2.2. Materiais óxidos

Os difratogramas das amostras  $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ ,  $\text{MoO}_3/\text{SBA-15}$ ,  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3$  e seus respectivos suportes são apresentados nas Figuras 4.3 e 4.4.

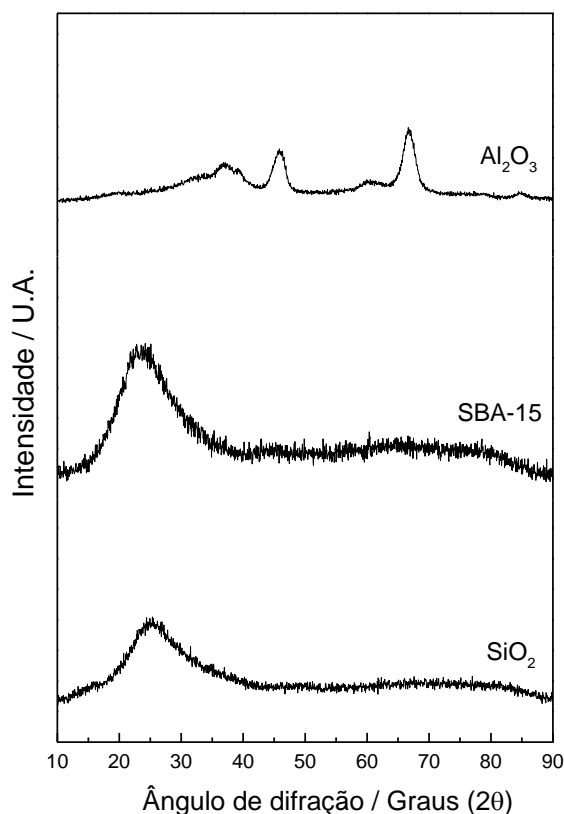


Figura 4.3 - Difratogramas de raios X dos suportes  $\text{SiO}_2$ , SBA-15 e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

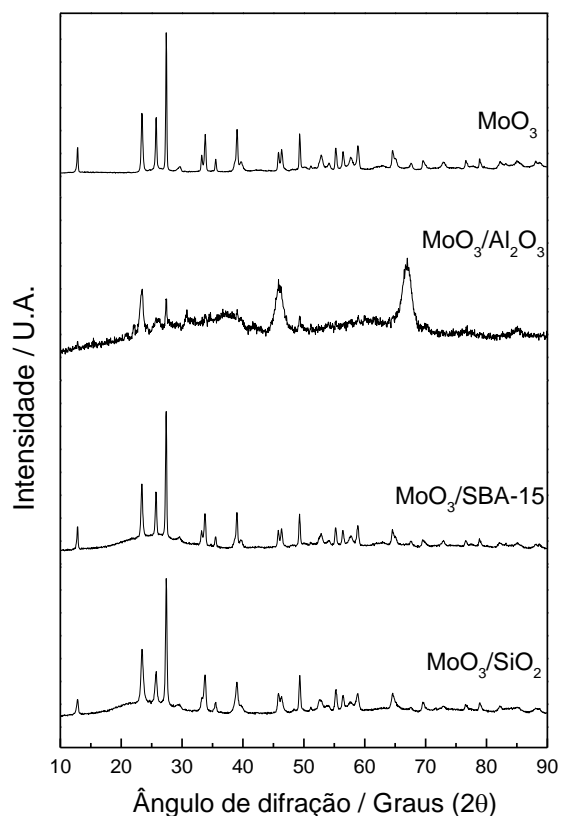


Figura 4.4 - Difratogramas de raios X dos precursores  $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ ,  $\text{MoO}_3/\text{SBA-15}$ ,  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{MoO}_3$ .

O padrão de difração das amostras  $\text{SiO}_2$  e SBA-15 (Figura 4.3) apresentam padrões de difração idênticos, com um pico largo localizado em  $2\theta = 26,6^\circ$ . Esse resultado é consistente com o fato de ambos materiais apresentarem a mesma composição básica, a  $\text{SiO}_2$  que são materiais de estrutura amorfa.

A análise detalhada do difratograma da SBA-15 em baixos ângulos de difração (Figura 4.5) revela a presença de picos característicos do ordenamento do material. Na verdade, esses “picos” de difração a baixos ângulos não são consequência de um arranjo periódico dos átomos, mas sim devido a um ordenamento regular de poros de diâmetros nanométricos. Levando-se em consideração que são os elétrons que

espalham o feixe de raios X, esses “picos” de difração observados na SBA-15 são decorrentes da diferença de densidade de elétrons criada pelos espaços ociosos e as paredes do material (MEYNEN *et al.*, 2009).

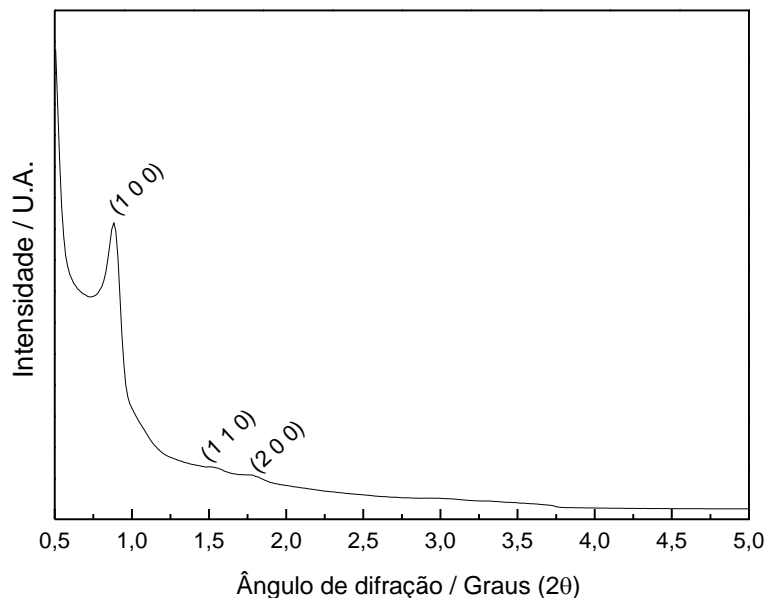


Figura 4.5 - Difratograma de raios X do suporte SBA-15. Espaçamentos interplanares: plano (1 0 0) = 9,7 nm, plano (1 1 0) = 5,58 nm e plano (2 0 0) = 4,82 nm.

A análise da Figura 4.3 permite a identificação dos picos de difração típicos da alumina ( $I = 100\%$  localizado em  $67,3^\circ$ ) que estão de acordo com a ficha cristalográfica do banco de dados ICDD (47-1770).

A análise dos padrões de difração dos precursores (Figura 4.4) mostra que, em todos os casos houve a formação, após a etapa de calcinação, de partículas de  $\text{MoO}_3$  (ICDD 05-0508).

### 4.1.3. Quimissorção de CO (suportes)

A fim de assegurar que a quantificação do número de sítios ativos dos diversos catalisadores efetuada por quimissorção de CO não sofria nenhuma interferência devido à adsorção de CO nos diferentes suportes, todos eles foram caracterizados por esta técnica.

Em nenhum dos suportes houve a quimissorção de CO. Dessa forma, os valores de quimissorção de CO que serão apresentados para os catalisadores são isentos de contribuições provenientes dos respectivos suportes.

#### 4.2. Síntese do $\beta$ - $\text{Mo}_2\text{C}$ suportado: determinação das condições de carburação

A síntese de carbeto de molibdênio é regida por diversos parâmetros, dentre os quais se destacam a taxa de aquecimento e a velocidade espacial. Além disso, a temperatura de síntese influencia diretamente na formação de carbono pirolítico decorrente da decomposição da molécula carburante empregada ( $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$ ) que se deposita na superfície do carbeto conduzindo a uma diminuição dos valores de área específica e de quimissorção de CO (OYAMA, 1992).

A amostra  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}/\text{C}_{\text{ativado}}$  foi empregada para se estudar influência da taxa de aquecimento sobre a temperatura de formação do carbeto de molibdênio. Adotando-se um valor de velocidade espacial de  $1,3 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$  (vazão de  $100 \text{ mL min}^{-1}$  da mistura carburante para  $100 \text{ mg}$  de amostra) submeteu-se a amostra à carburação à temperatura programada até  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  empregando taxas de aquecimento de  $2,5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  e de  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  (Figura 4.6).

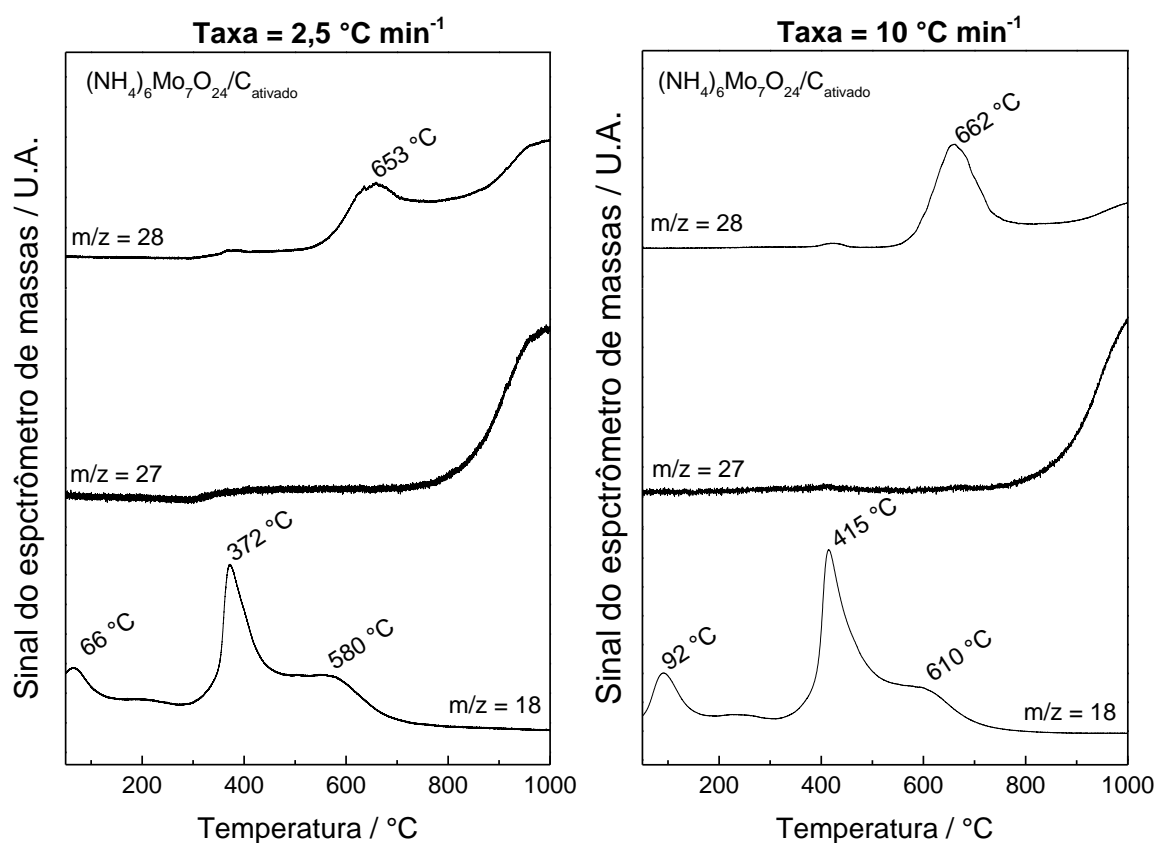


Figura 4.6 - Perfis de formação de  $\text{H}_2\text{O}$  ( $m/z = 18$ ) e  $\text{CO}$  ( $m/z = 28$ ) obtidos durante o TPC da amostra  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}/\text{C}_{\text{ativado}}$  empregando taxa de aquecimento de  $2,5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  ou  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ .

Nos perfis de formação de H<sub>2</sub>O mostrados na Figuras 4.6 há a presença de três picos nos quais as temperaturas dos máximos diminuem quando se emprega a menor taxa de aquecimento (2,5 °C min<sup>-1</sup>). O primeiro pico de formação de água pode ser atribuído à liberação de água adsorvida no material. O segundo é, nos dois casos, resultante da redução MoO<sub>3</sub> → MoO<sub>2</sub>. Finalmente, o terceiro pico de H<sub>2</sub>O é acompanhado pela formação do pico referente ao CO (m/z = 28) o que está relacionado a processos simultâneos de redução e carburação do MoO<sub>2</sub> que conduzem à formação do β – Mo<sub>2</sub>C (OYAMA, 1992).

Na Figura 4.6 observa-se que independentemente da taxa de aquecimento empregada ocorre um aumento da intensidade sinal do íon m/z = 28 em temperaturas próximas a 800 °C. Segundo GOMES (2003), o aumento do sinal do íon m/z = 28 em temperaturas superiores a 800 °C é decorrente da formação de eteno devido à ativação do metano na superfície do carbeto de molibdênio segundo 2CH<sub>4</sub> → C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>. A formação de eteno é confirmada pela análise do sinal do íon m/z = 27 que se forma simultaneamente com o sinal do íon m/z = 28.

Com base nos resultados obtidos para as taxas estudadas, conclui-se que a taxa de aquecimento não afetou consideravelmente a temperatura de síntese do carbeto de molibdênio. Contudo, escolheu-se conduzir as sínteses dos demais catalisadores empregando a menor taxa (2,5 °C min<sup>-1</sup>) a fim de se obter materiais com melhores propriedades texturais, mesmo se tratando de catalisadores suportados.

Estabelecidas a taxa de aquecimento a ser empregada na etapa de carburação, as demais amostras foram submetidas a TPC até 1000 °C de modo a se determinar a temperatura mínima de carburação, tendo como critério a temperatura do máximo da formação de CO . Os perfis de formação da água (íon m/z = 18) e do CO (íon m/z = 28) observados para as demais amostras suportadas em materiais carbonosos são apresentados na Figura 4.7.



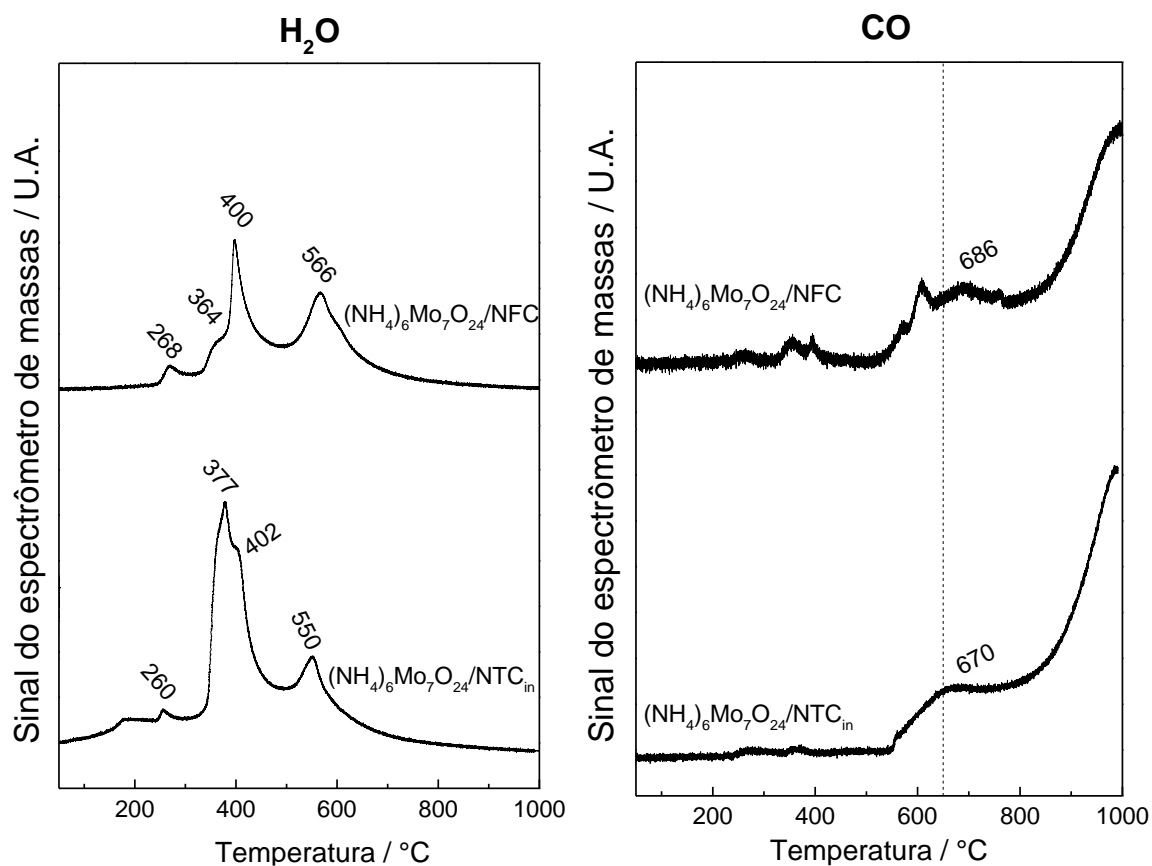


Figura 4.7 - Perfis de formação de H<sub>2</sub>O ( $m/z = 18$ ) e CO ( $m/z = 28$ ) obtidos durante o TPC até 1000 °C empregando uma taxa de aquecimento de de 2,5 °C min<sup>-1</sup> para as amostras 20 % (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>./NTC<sub>in</sub> e (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>/NFC.

A Figura 4.7 mostra que independentemente do suporte há a presença de 4 picos de formação de H<sub>2</sub>O. O primeiro, na faixa de temperatura entre 240 e 268 °C provavelmente está relacionado à decomposição térmica do heptamolibdato de amônio que conduz à formação do óxido ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>.xH<sub>2</sub>O → 7MoO<sub>3</sub> + 6NH<sub>3</sub> + (3+x)H<sub>2</sub>O - WIENOLD *et al.*, 2002). O segundo e o terceiro picos localizados nas faixas de temperaturas 364 – 377 °C e 400 – 402 °C, respectivamente, estão relacionados à redução MoO<sub>3</sub> → MoO<sub>2</sub> de partículas óxido de molibdênio de diferentes tamanhos. Segundo BALDANZA (1997), amostras suportadas contendo elevados teores de MoO<sub>3</sub> podem apresentar a transformação MoO<sub>3</sub> → MoO<sub>2</sub> em duas etapas devido à presença de partículas com tamanhos diferentes ou devido a espécies que apresentam diferentes interações com o suporte. Desse modo, partículas grandes ou que apresentem interações mais fracas se reduziram mais facilmente que as menores ou das que apresentam uma forte interação com o suporte.

A evolução do quarto pico de formação da H<sub>2</sub>O, na faixa de 513 – 566 °C, é acompanhada pelo aumento de intensidade do sinal do íon m/z = 28 o que indica a ocorrência simultânea de reações de redução e carburação que levam à formação do carvão. Observa-se, entre 200 e 400 °C, a presença de pequenos picos do íon m/z = 28 associados à formação de N<sub>2</sub> decorrente da decomposição da amônia presente no sal utilizado como fonte de Mo.

Os perfis de formação de H<sub>2</sub>O e de CO das amostras onde óxidos foram empregados como suporte são apresentados na Figura 4.8 onde se observa a presença de apenas dois picos de água e um de CO. A ausência do pico de formação da água referente à decomposição do sal utilizado como fonte de molibdênio é explicada pelo fato de que as amostras que fizeram uso de óxidos como suporte foram, após a etapa de impregnação, calcinadas.

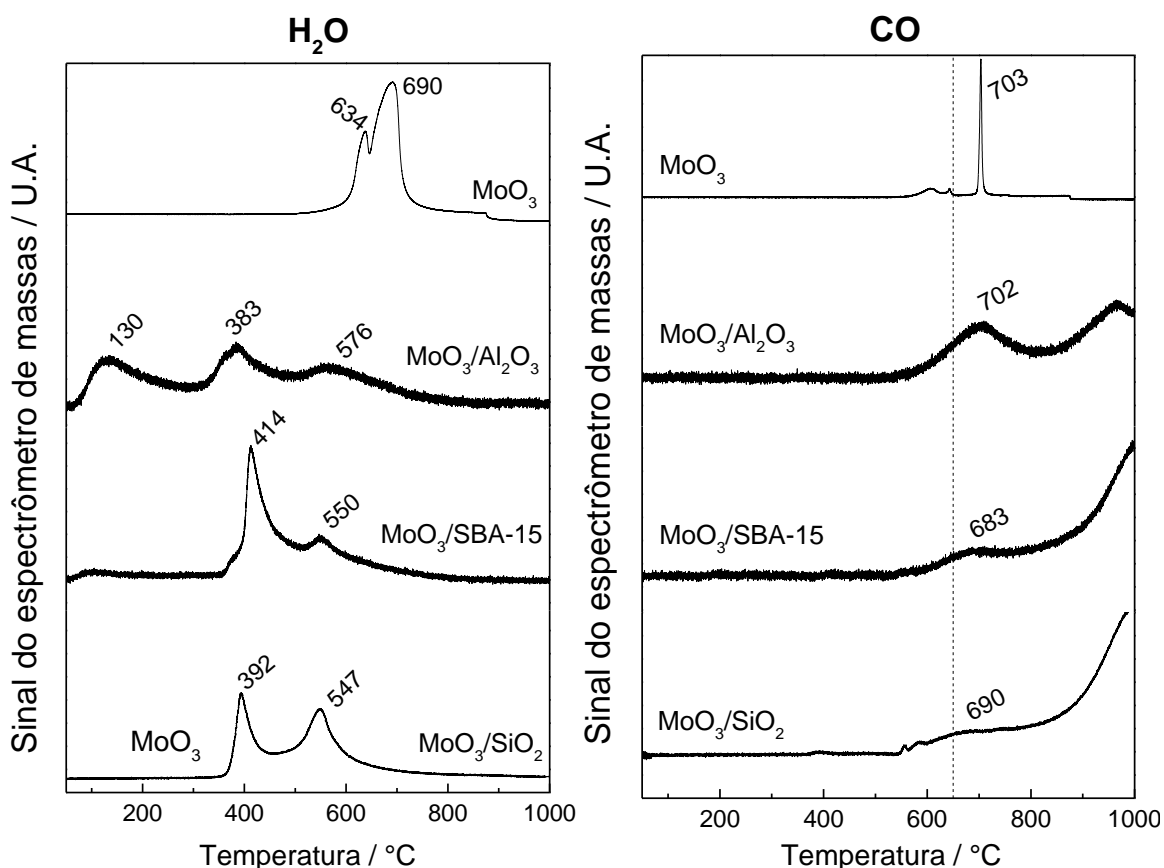


Figura 4.8 - Perfis de formação de H<sub>2</sub>O (m/z = 18) e CO (m/z = 28) obtidos durante o TPC até 1000 °C empregando uma taxa de aquecimento de de 2,5 °C min<sup>-1</sup> para as amostras MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub>/SBA-15, MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e MoO<sub>3</sub>.

Com base nos resultados obtidos foi possível, analisando-se o sinal do íon  $m/z = 28$ , determinar a temperatura a ser empregada na a síntese do carbeto de molibdênio suportado em diferentes óxidos.

Além da análise dos resultados apresentados nas Figuras 4.7 e 4.8, considerou-se o estudo efetuado por LEE *et al.* (1987) onde é mostrado, por considerações termodinâmicas, que na síntese de carbeto de molibdênio mássico empregando uma mistura 20 % (v/v)  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  a temperatura final de síntese não deve superar 650 °C, pois em temperaturas superiores há a decomposição do metano ( $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$ ) que conduz à formação de carbono polimérico que se deposita na superfície do  $\text{Mo}_2\text{C}$  superfície inibindo as suas propriedades quimissortivas.

Tendo em conta essas considerações e o fato de que em todas as amostras estudadas por TPC o início da carburação ocorreu abaixo de 650 °C (linha tracejada), estabeleceu-se que a temperatura final de síntese do carbeto suportado em todas as amostras como sendo 650 °C para se evitar a contaminação da superfície carbídica com o carbono polimérico. Além disso, considerando-se o trabalho de ROCHA *et al.* (2010), estabeleceu-se que a temperatura de carburação de 650 °C deveria ser mantida por um período isotérmico de horas para se garantir a completa carburação do óxido de molibdênio.

### **4.3. Caracterizações dos catalisadores**

As caracterizações efetuadas para os catalisadores  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}_{\text{ativado}}$ ,  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NTC}_{\text{in}}$ ,  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NFC}$ ,  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ ,  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SBA-15}$ ,  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$  contendo 20 % (m/m) de  $\text{Mo}_2\text{C}$  e sintetizados por TPC a 650 °C/2h empregando uma taxa de aquecimento de 2,5 °C  $\text{min}^{-1}$  são apresentadas a seguir. São apresentadas também as caracterizações efetuadas para o catalisador mássico.

#### **4.3.1. Fisissorção de $\text{N}_2$**

Os valores de área específica dos catalisadores determinados *in situ*, conforme descrito na Seção 3.2.3.1 são listados na Tabela 4.2. Além dos valores obtidos experimentalmente também são apresentados Tabela 4.2 os valores estimados pela Equação 4.1 que leva em consideração o porcentagem de carbeto (20 %) depositado sobre cada suporte.

Tabela 4.2 Valores experimentais e estimados de área específica dos catalisadores sintetizados à 650 °C/2h.

<b>Amostra</b>	<b>Área específica (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Área específica estimada (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)</b>
Mo <sub>2</sub> C/C <sub>ativado</sub>	472	563
Mo <sub>2</sub> C /NTC <sub>in</sub>	206	229
Mo <sub>2</sub> C/NFC	144	155
Mo <sub>2</sub> C/SiO <sub>2</sub>	142	146
Mo <sub>2</sub> C/SBA-15	285	263
Mo <sub>2</sub> C/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	170	165
Mo <sub>2</sub> C mássico	67	-

Os valores área específica das amostras Mo<sub>2</sub>C/C<sub>ativado</sub>, Mo<sub>2</sub>C /NTC<sub>in</sub> e Mo<sub>2</sub>C/NFC sofrerem um aumento se comparado ao seus respectivos precursores, sendo que no caso da primeira amostra este aumento foi mais pronunciado. Com efeito, o aumento dos valores de área específica dos carbetos suportados nos diferentes carbonos em relação aos respectivos precursores é consistente com o fato de que o heptamolibdato de amônio (que possui um baixo valor de S<sub>g</sub>) é decomposto para a formação do carbetos que possui certa porosidade e uma área específica de 67 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>. Assim o aumento da área em relação aos precursores pode ser explicado.

Comparando-se os valores de área específica obtidas para todas as amostras, nota-se que apenas o Mo<sub>2</sub>C/C<sub>ativado</sub> apresentou uma discrepância considerável entre os valores experimental e estimado, o que indica que neste caso houve um bloqueio/entupimento parcial dos poros do suporte pelas partículas de carbetos.

#### **4.3.2. Difração de raios X (DRX)**

Uma vez estabelecidas as condições de síntese dos carbetos suportados, as diferentes amostras foram analisadas empregando-se difração de raios com o intuito de se confirmar a ausência das fases cristalinas referentes aos precursores e de se identificar a fase carbídica formada.

O resultado da análise de difração de raios X da amostra não suportada (Figura 4.9) foi usado como referência na identificação da fase carbídica nas amostras suportadas.

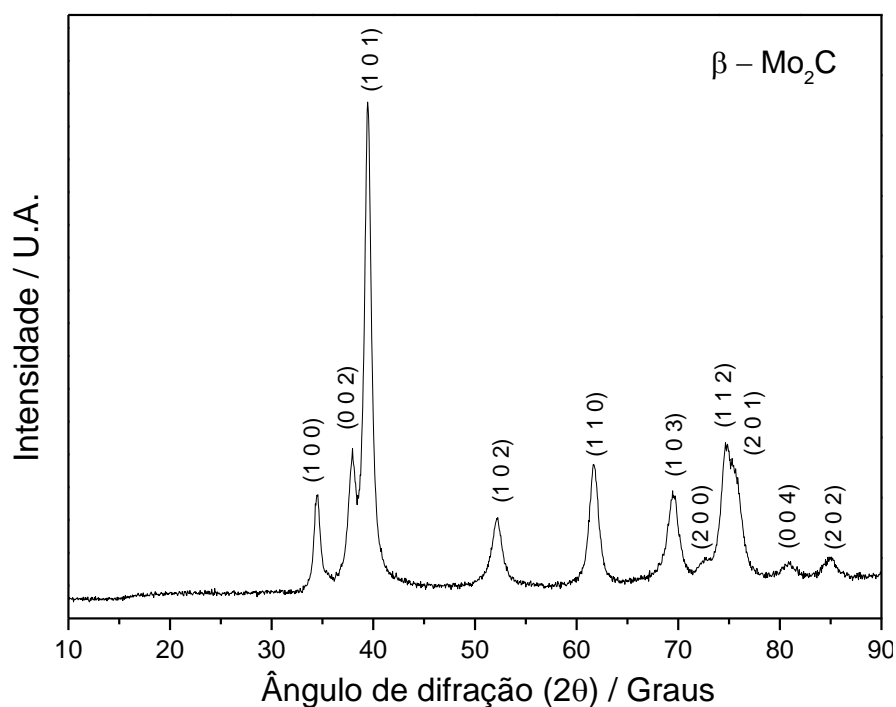


Figura 4.9 - Difratoograma de raios X do  $\beta$ - $\text{Mo}_2\text{C}$  sintetizado a 650 °C / 2h e identificação dos planos referentes a cada pico de difração segundo a ficha cristalográfica ICDD 35-0787.

Como pode ser observado no difratograma da amostra mássica, todos os picos identificados são típicos da fase beta do carbeto de molibdênio de acordo com a ficha cristalográfica ICDD 35-0787, sendo o pico de maior intensidade relativa localizado em  $2\theta = 39,38^\circ$  referente ao plano (1 0 1). Os demais planos característicos identificados no difratograma, também característicos do  $\beta$ - $\text{Mo}_2\text{C}$ , mostram que não há a presença de picos das fases cristalinas como  $\text{MoO}_3$  ou  $\text{MoO}_2$ . Com isso, certifica-se que as condições de carburação estabelecidos conduzem à formação de  $\beta$ - $\text{Mo}_2\text{C}$ , conforme reportado por ROCHA *et al.* (2010).

Os difratogramas dos carbetos suportados em  $\text{C}_{\text{ativado}}$ , NTC, NFC,  $\text{SiO}_2$ , SBA-15 e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sintetizadas a 650 °C/2h são apresentados na Figura 4.10. Nos difratogramas da Figura 4.10, todos os picos atribuídos aos suportes são identificados com asteriscos para facilitar a diferenciação daqueles referentes à fase carbídica. Já a linha tracejada representa a localização do pico de maior intensidade relativa do  $\text{Mo}_2\text{C}$  localizado em  $2\theta = 39,38^\circ$ .

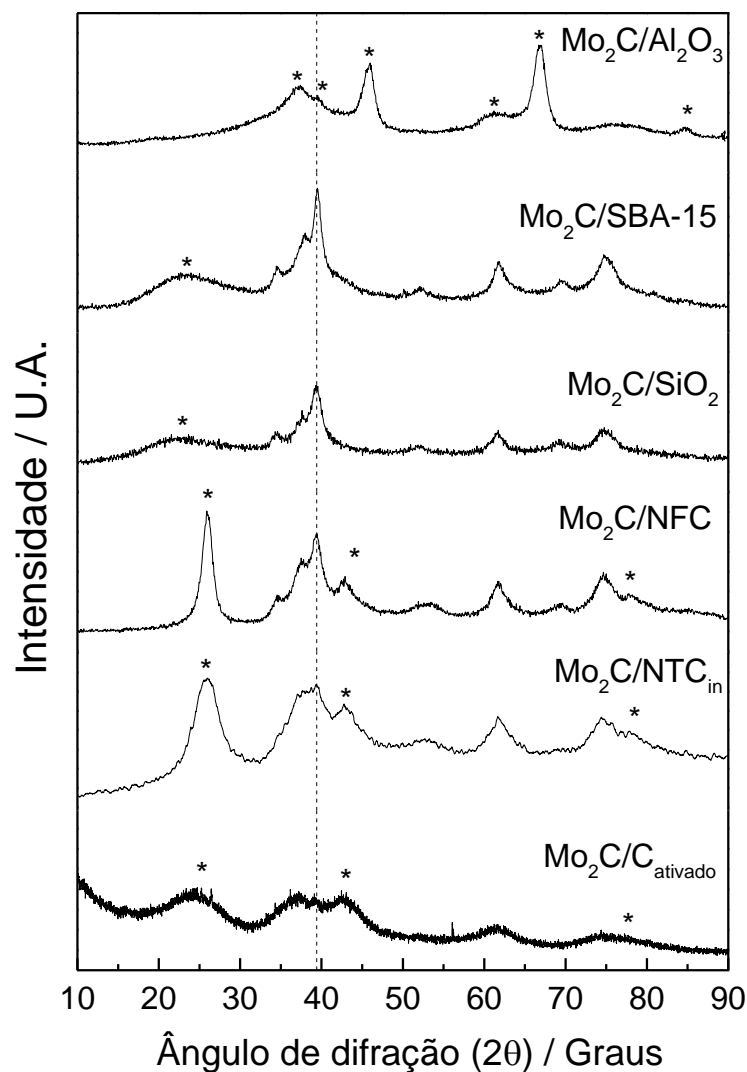


Figura 4.10 - Difratoogramas de raios X das amostras 20 % Mo<sub>2</sub>C/C<sub>ativado</sub>, 20 % Mo<sub>2</sub>C/NTC<sub>in</sub>, 20 % Mo<sub>2</sub>C/NFC, 20 % Mo<sub>2</sub>C/SiO<sub>2</sub>, 20 % Mo<sub>2</sub>C/SBA-15 e 20 % Mo<sub>2</sub>C/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Linha tracejada indicando o pico de maior intensidade relativa (2θ = 39,38°). Asteriscos indicando os picos de difração referentes aos suportes.

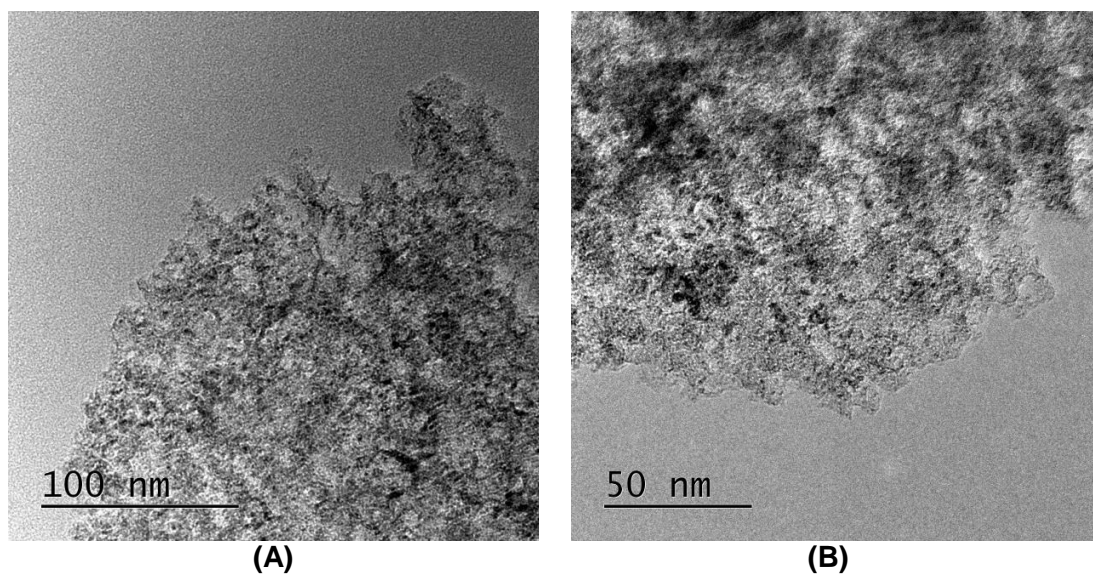
Como pode ser observado, na amostra suportada em carbono ativado o pico de difração principal do carbeto é bastante atenuado. De forma análoga, na amostra Mo<sub>2</sub>C/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> não se consegue identificar claramente o pico típico da fase β-Mo<sub>2</sub>C. Esse resultado indica que as partículas de carbeto formado apresentam um tamanho inferior ao limite de detecção do equipamento e, portanto, que as partículas se encontram depositadas no suporte apresentando com elevada dispersão. Poderia ser levantada a hipótese de que a ausência do pico a 39,38° poderia ser um indicativo da não formação do β-Mo<sub>2</sub>C, mas levando-se em consideração os perfis de formação de CO (íon m/z = 28) apresentado no Seção 4.2 para essas amostras, têm-se evidências de que de fato houve a formação da fase carbídica.

Em contrapartida, nas demais amostras pode-se identificar facilmente os picos referentes ao  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C. Nestes casos, os resultados apontam para a formação de partículas com tamanho médio superior ao obtido para as amostras suportadas em carbono ativado e alumina.

Ressalta-se ainda que, no caso particular da amostra Mo<sub>2</sub>C/CNT<sub>in</sub>, o resultado de DRX (formação de  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C) contrasta com o reportado por FRANK *et al.* (2013). Segundo estes autores, a síntese do carbeto de molibdênio por TPC empregando-se uma mistura de 20 % (v/v) CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> conduziria à formação da fase  $\alpha$ -MoC<sub>(1-x)</sub>. Contudo, os resultados de DRX apresentados na Figura 4.10 mostram que neste trabalho houve a formação da fase  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C.

### 4.3.3. **Microscopia de transmissão eletrônica (MET)**

Os resultados de microscopia eletrônica de transmissão permitiram avaliar-se a morfologia das partículas de carbeto suportadas, o seu tamanho médio e sua distribuição nos diversos suportes. As micrografias da amostra Mo<sub>2</sub>C/C<sub>ativado</sub> são apresentadas na Figura 4.11.



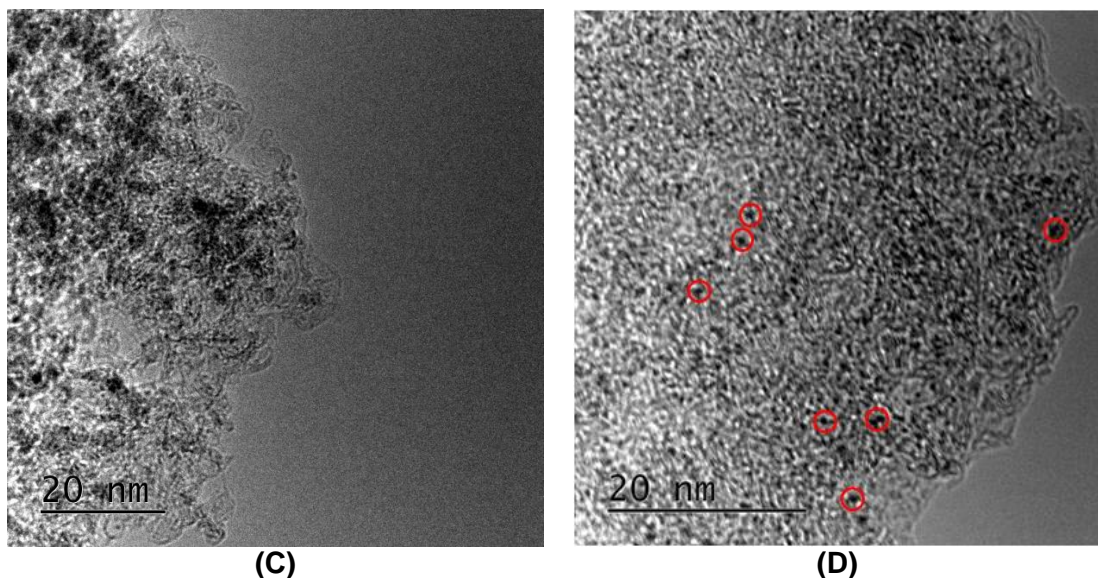


Figura 4.11 – Micrografias de microscopia eletrônica de transmissão da amostra 20% Mo<sub>2</sub>C/C<sub>ativado</sub> a diferentes magnificações.

A análise das micrografias da amostra Mo<sub>2</sub>C/C<sub>ativado</sub> permite concluir que a hipótese levantada quando da análise dos resultados de DRX que sugeriu que as partículas de carbeto possuem um tamanho bastante reduzido está correta. De fato, as partículas de carbeto de molibdênio (identificadas como os pontos negros nas micrografias e assinaladas com os círculos vermelhos na Figura 4.11 (D)) apresentam, em média, diâmetro de 1 nm. Além do mais, estas estão distribuídas de forma homogênea e numa faixa bastante estreita de tamanho sobre o suporte, conforme mostrado no histograma da Figura 4.12.

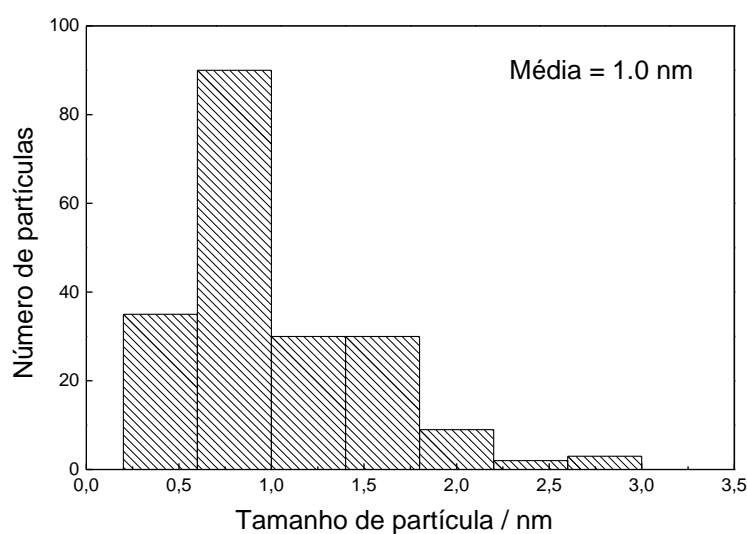
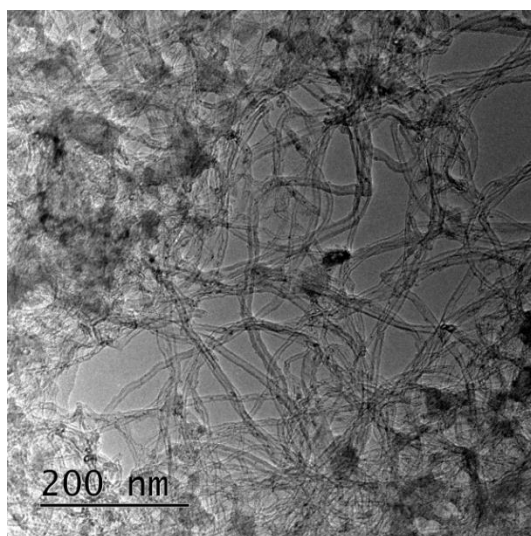


Figura 4.12 – Distribuição do tamanho de partículas para a amostra 20 % Mo<sub>2</sub>C/C<sub>ativado</sub> calculado para 200 medições.

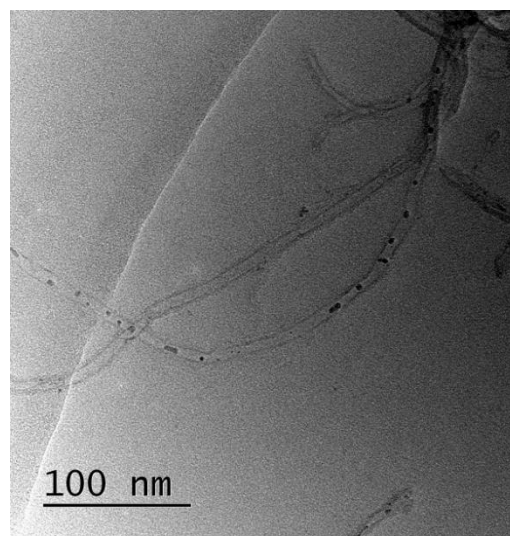


A análise das micrografias obtidas para a amostra suportada em nanotubos de carbono de múltiplas camadas (Figuras 4.13 (A – F)) mostra que as partículas de carbeto apresentam uma característica peculiar nesse catalisador: parecem, na sua maioria, estar localizadas nos canais internos dos nanotubos de carbono.

Apesar da afirmação de que as partículas de carbeto parecem estar localizadas nos canais internos dos nanotubos de carbono soar como altamente especulativa, já que só poderia ser confirmada com a realização de experimentos de tomografia, várias evidências sugerem que a mesma é verdadeira. Em primeiro lugar, as micrografias apresentadas nas Figuras 4.13 (A), (B) e (C) evidenciam um “enfileiramento” das partículas dentro dos nanotubos de carbono; em segundo lugar as partículas não apresentam uma geometria esférica que seria a esperada se estivessem depositadas nas paredes externas dos NTC. Com efeito, quando aglomerados de átomos são depositados em suportes há uma tendência à formação de partículas com formato esférico (SCHAUERMANN *et al.*, 2013; FREUND *et al.*, 2014), o que não é observado para as partículas depositadas dentro dos canais dos nanotubos.



(A)



(B)

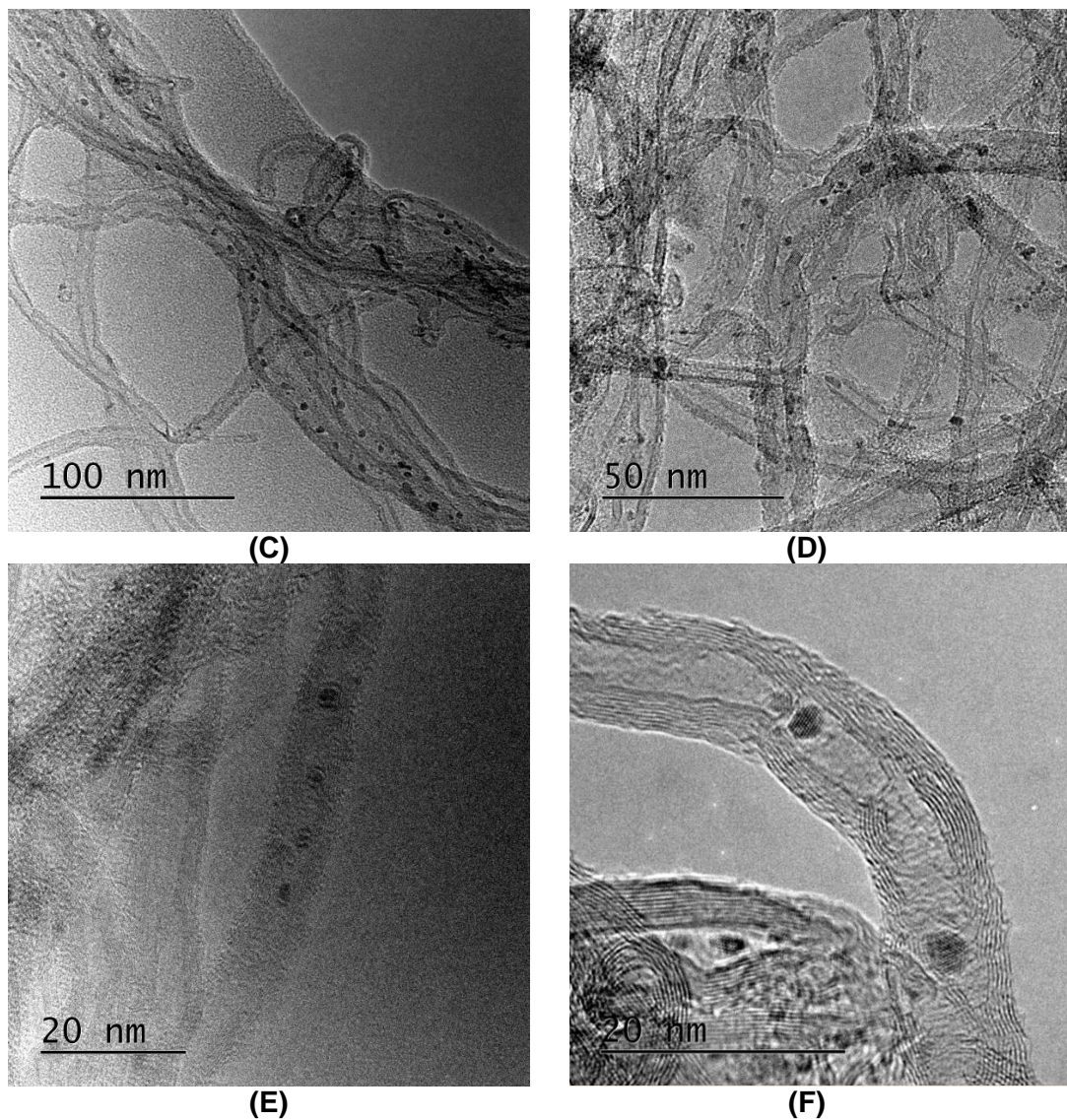


Figura 4.13 – Micrografias de microscopia eletrônica de transmissão da amostra 20 % Mo<sub>2</sub>C/NTC<sub>in</sub> a diferentes magnificações.

Com o aumento da magnificação das micrografias (Figuras 4.13 (D – F)), verifica-se que, além de alinhadas, as partículas mostram-se com morfologias diferentes, ou seja, apresentam forma elipsoidal que parece se ajustar ao formato dos nanotubos de carbono. Além disso, analisando-se mais detalhadamente a micrografia da Figura 4.13 (F) pode-se constatar que algumas partículas de carbeto de molibdênio apresentam um formato hexagonal e não esférico, conforme destacado no esquema da Figura 4.14.

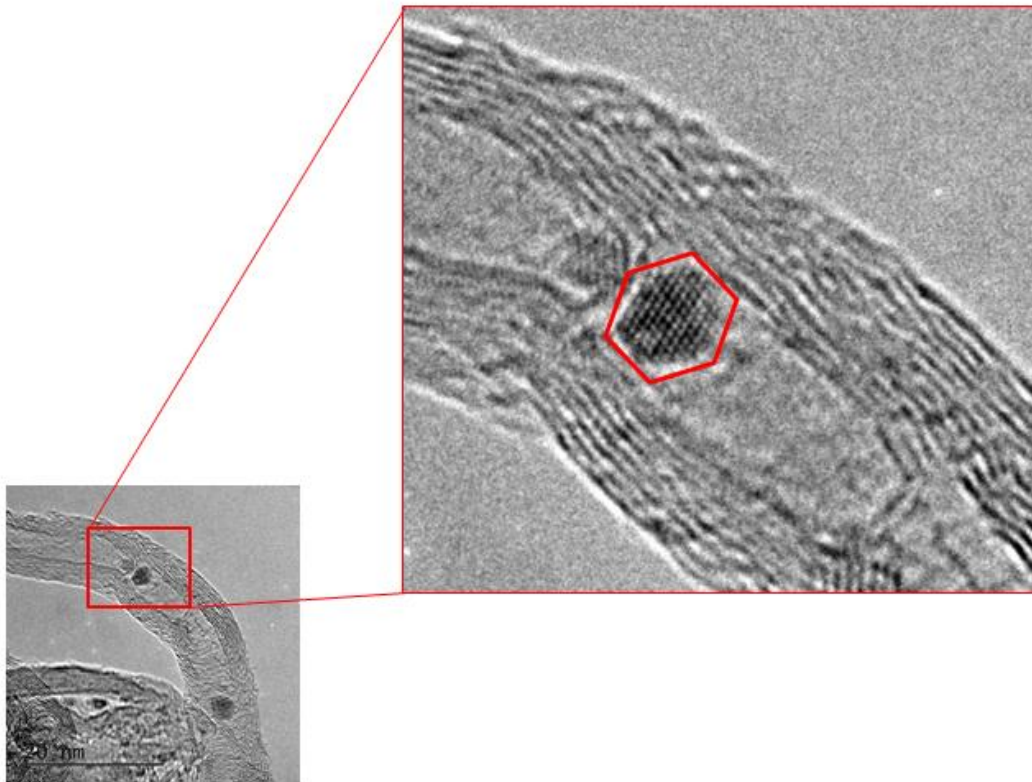


Figura 4.14 – Destaque uma partícula com formato hexagonal localizada dentro do canal do nanotubo de carbono.

As partículas de carbeto da amostra 20 %  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NTC}_{\text{in}}$  apresentam um tamanho médio de 3,3 nm e uma distribuição de tamanho mais ampla que a obtida para o catalisador  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}_{\text{ativado}}$ , conforme mostrado na Figura 4.15.

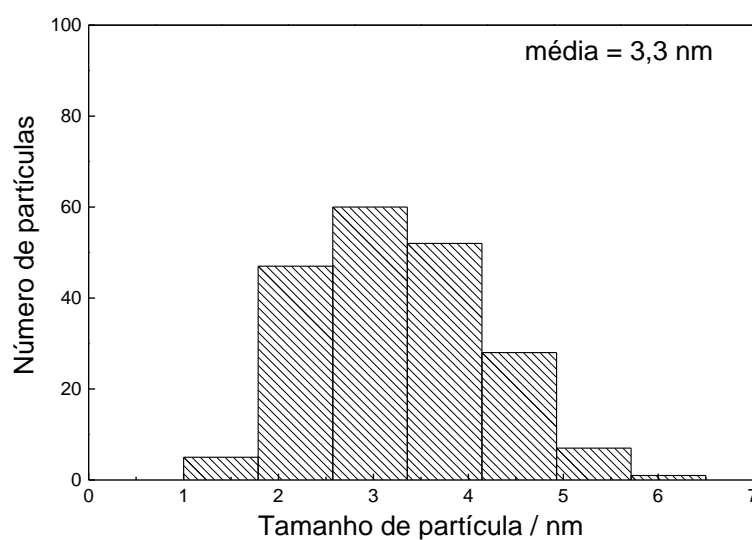


Figura 4.15 – Distribuição do tamanho de partículas para a amostra 20 %  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NTC}_{\text{in}}$  calculado para 200 medições.

As micrografias da amostra Mo<sub>2</sub>C/NFC são apresentada na Figura 4.16 (A – D). De forma geral, a avaliação das imagens não permite verificar a presença de fibras longas e bem definidas como pôde ser visto na amostra Mo<sub>2</sub>C/NFC<sub>in</sub> onde os NTC de múltiplas camadas puderam ser vistos nitidamente. Na verdade, o que se pode observar na Figura 4.16 (A) é um grande aglomerado de nanofibras que, *a priori*, mais se assemelha com o carbono ativado do que com nanofibras propriamente ditas.

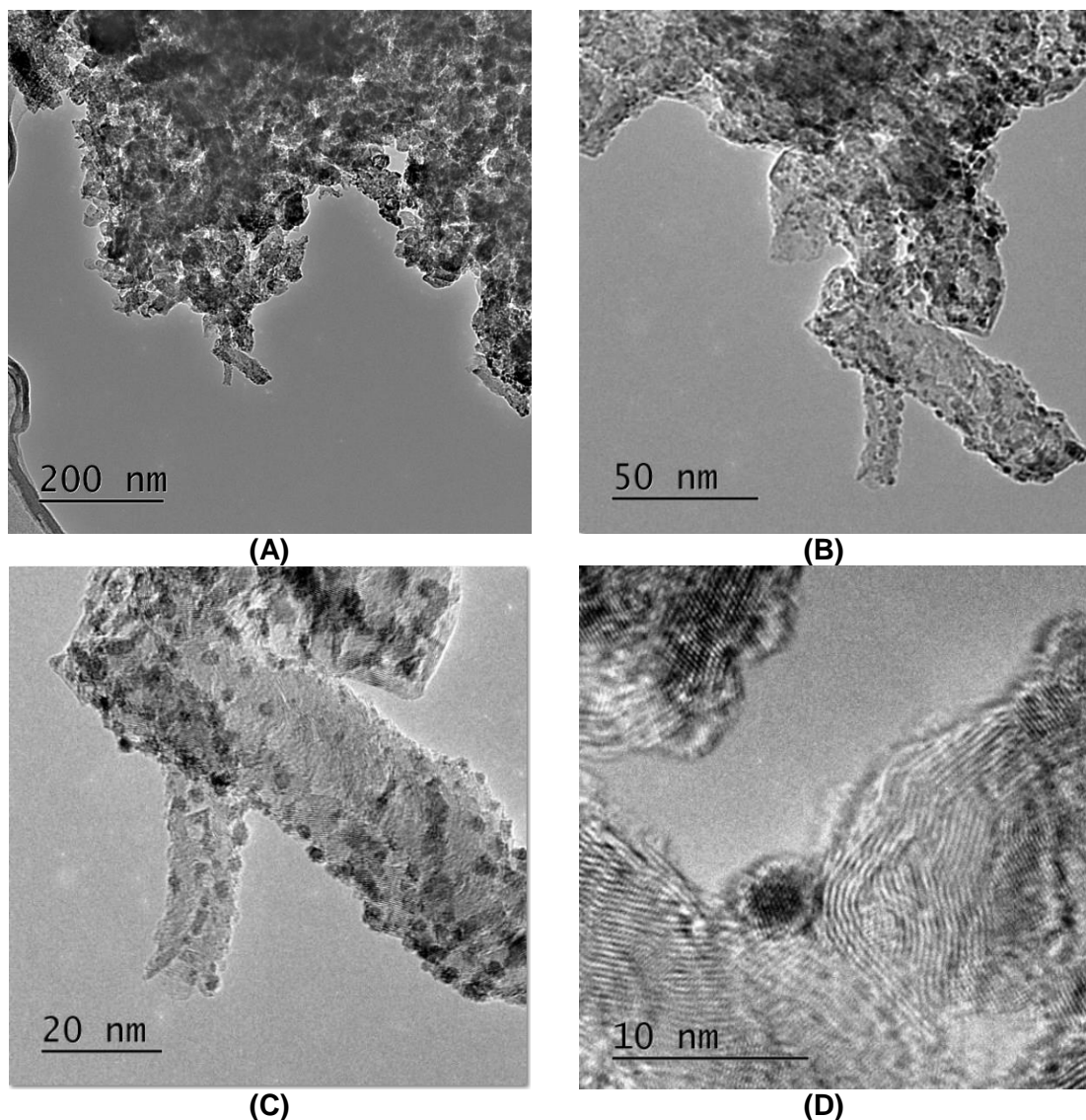


Figura 4.16 – Micrografias de microscopia eletrônica de transmissão da amostra 20 % Mo<sub>2</sub>C/NFC a diferentes magnificações.

Contudo, uma análise mais rigorosa da figura 4.16 (C) permite verificar que existe um padrão de organização das folhas de grafeno característico de nanofibras de carbono (BITTER, 2010), conforme destacado pelas linhas vermelhas na Figura 4.17 característicos de uma estrutura do tipo “espinha de peixe”. Além disso, os resultados

de DRX corroboram com essa análise, visto que picos de difração típicos de nanofibras foram verificados.

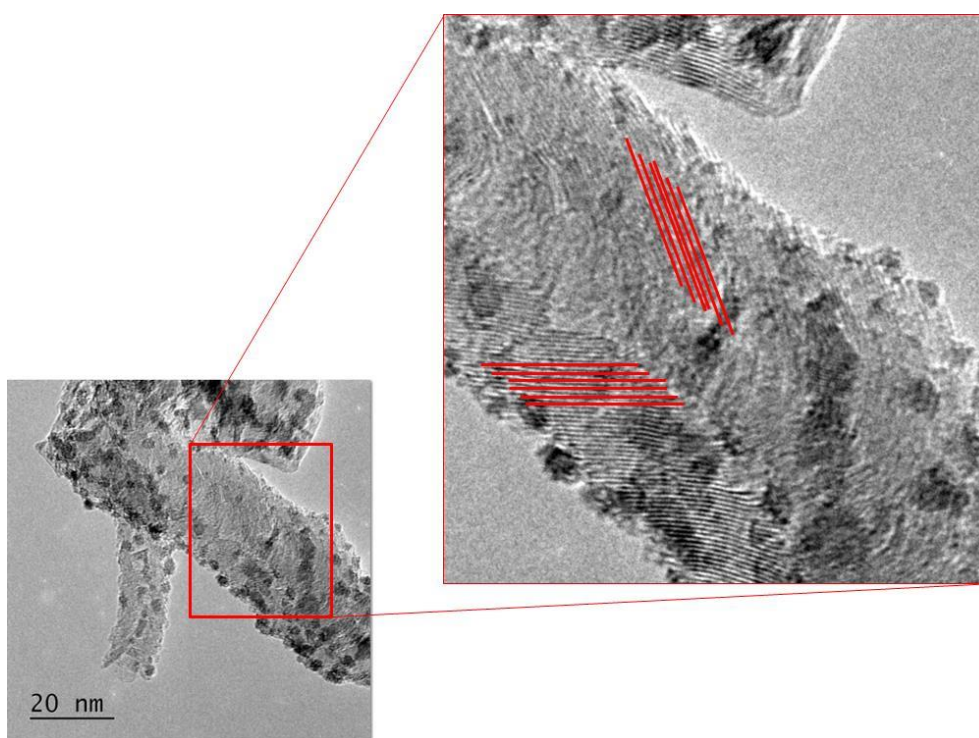


Figura 4.17 – Esquema da amostra Mo<sub>2</sub>C/NFC: em destaque a organização das folhas de grafeno que formam o suporte.

O tamanho de partícula médio de Mo<sub>2</sub>C em CNF é praticamente o mesmo daquele observado para o Mo<sub>2</sub>C/NTC. Contudo, a Figura 4.16 (D) mostra uma partícula de carbeto de molibdênio suportada na nanofibra de carbono com morfologia esférica, ao contrário do observado para a amostra Mo<sub>2</sub>C/NTC<sub>in</sub> onde morfologias hexagonais e elipsoidais foram verificadas. Este resultado mostra a influência que os canais internos dos NTC exercem sobre a morfologia das partículas que, normalmente, são esféricas.

Na amostra Mo<sub>2</sub>C/NFC as partículas de carbeto apresentaram um tamanho médio de 3,4 nm e uma distribuição das dimensões de partícula menos estreita do que a observada para Mo<sub>2</sub>C/C<sub>ativado</sub> e Mo<sub>2</sub>C/NTC<sub>in</sub>, apresentando partículas desde 1 até 8 nm (Figura 4.18).

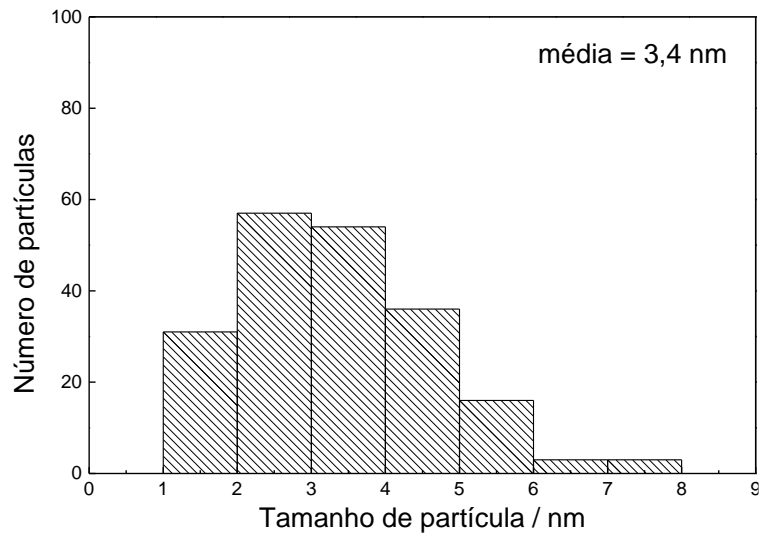
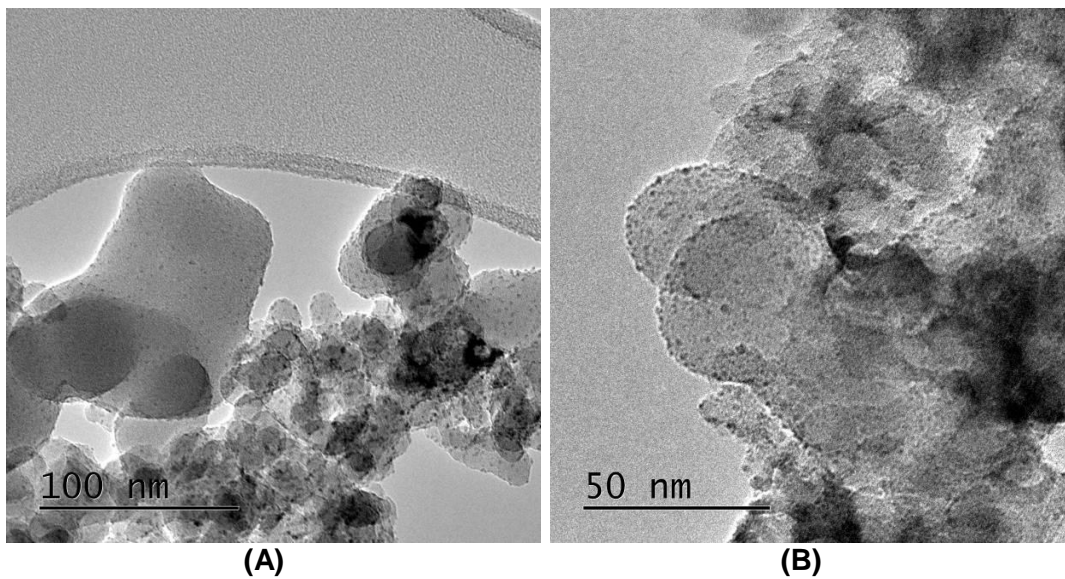


Figura 4.18 – Distribuição do tamanho de partículas para a amostra 20 % Mo<sub>2</sub>C/NFC calculado para 200 medições.

Expostas as características morfológicas das amostras sintetizadas empregando-se carbono ativado, nanotubos de carbono e nanofibras de carbono como suporte apresenta-se, a seguir, as análises de microscopia das amostras sintetizadas empregando-se SiO<sub>2</sub>, SBA-15 e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como suporte. As micrografias da amostra Mo<sub>2</sub>C/SiO<sub>2</sub> são apresentada na Figuras 4.19 (A – D).



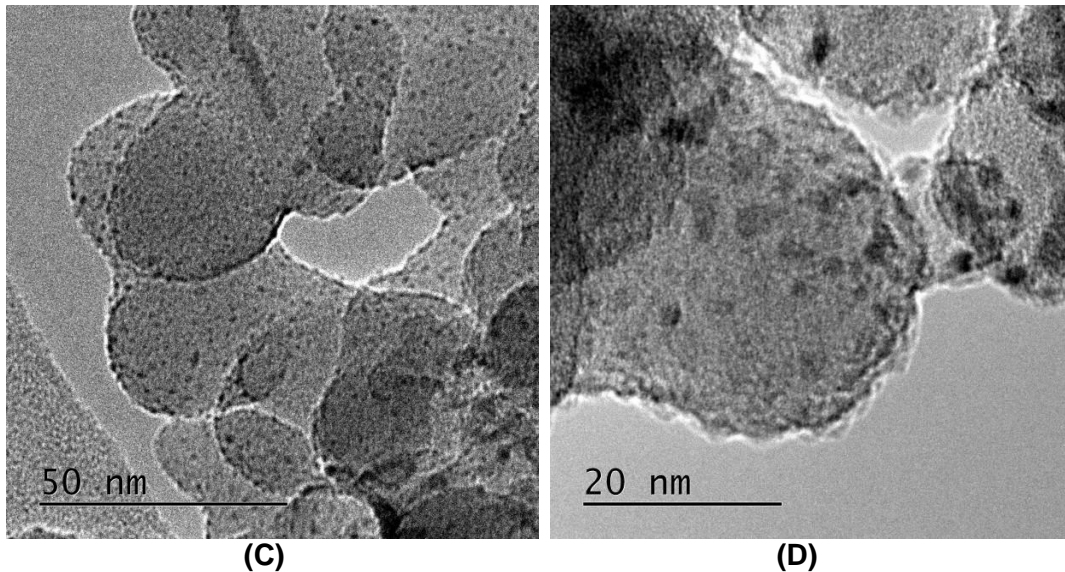


Figura 4.19 – Micrografias de microscopia eletrônica de transmissão para a amostra 20 % Mo<sub>2</sub>C/SiO<sub>2</sub> a diferentes magnificações.

Como pode ser observado nas micrografias da amostra Mo<sub>2</sub>C/SiO<sub>2</sub>, as partículas de Mo<sub>2</sub>C (pontos pretos) estão homogeneamente distribuídas sobre a sílica, um tamanho médio de 2,1 nm e com uma distribuição de tamanho bastante concentrada em torno desse valor (Figura 4.20).

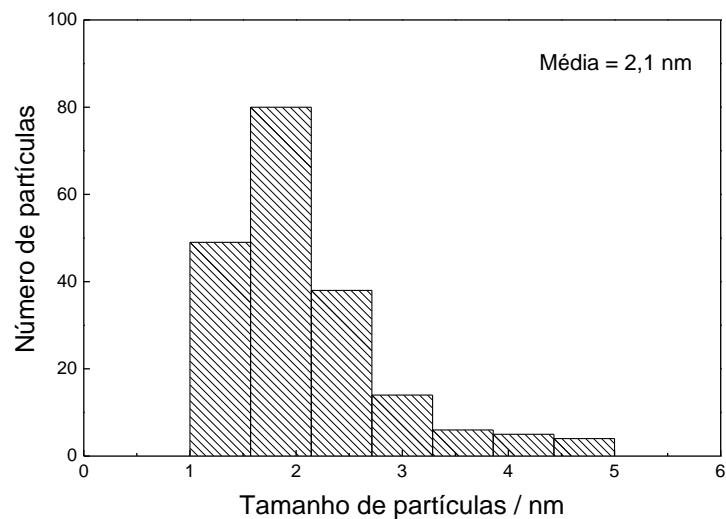


Figura 4.20 – Distribuição do tamanho de partículas para a amostra 20 % Mo<sub>2</sub>C/SiO<sub>2</sub> calculado para 200 medições.

As micrografias referentes à amostra Mo<sub>2</sub>C/SBA-15 mostram que o protocolo de síntese empregado teve sucesso na produção de sílica mesoporosa, confirmando assim as conclusões tiradas quando da análise dos resultados de DRX. A presença dos mesoporos é caracterizada pela existência de estruturas que se assemelham a

colméias com longos canais orientados conforme pode ser observado na Figura 4.21 (A – D). Contudo, a análise da imagem da Figura 4.21 (C) permite constatar que há a presença quantidade de sílica não mesoporosa localizada não só nas extremidades dos canais, mas também no exterior das partículas. Essa constatação justifica o valor de área específica obtido que foi bastante aquém do reportado na literatura para este tipo de material. Esta observação permite concluir que parte da sílica não ficou ordenada e obstruiu parcialmente os canais reduzindo, assim, o valor de área específica.

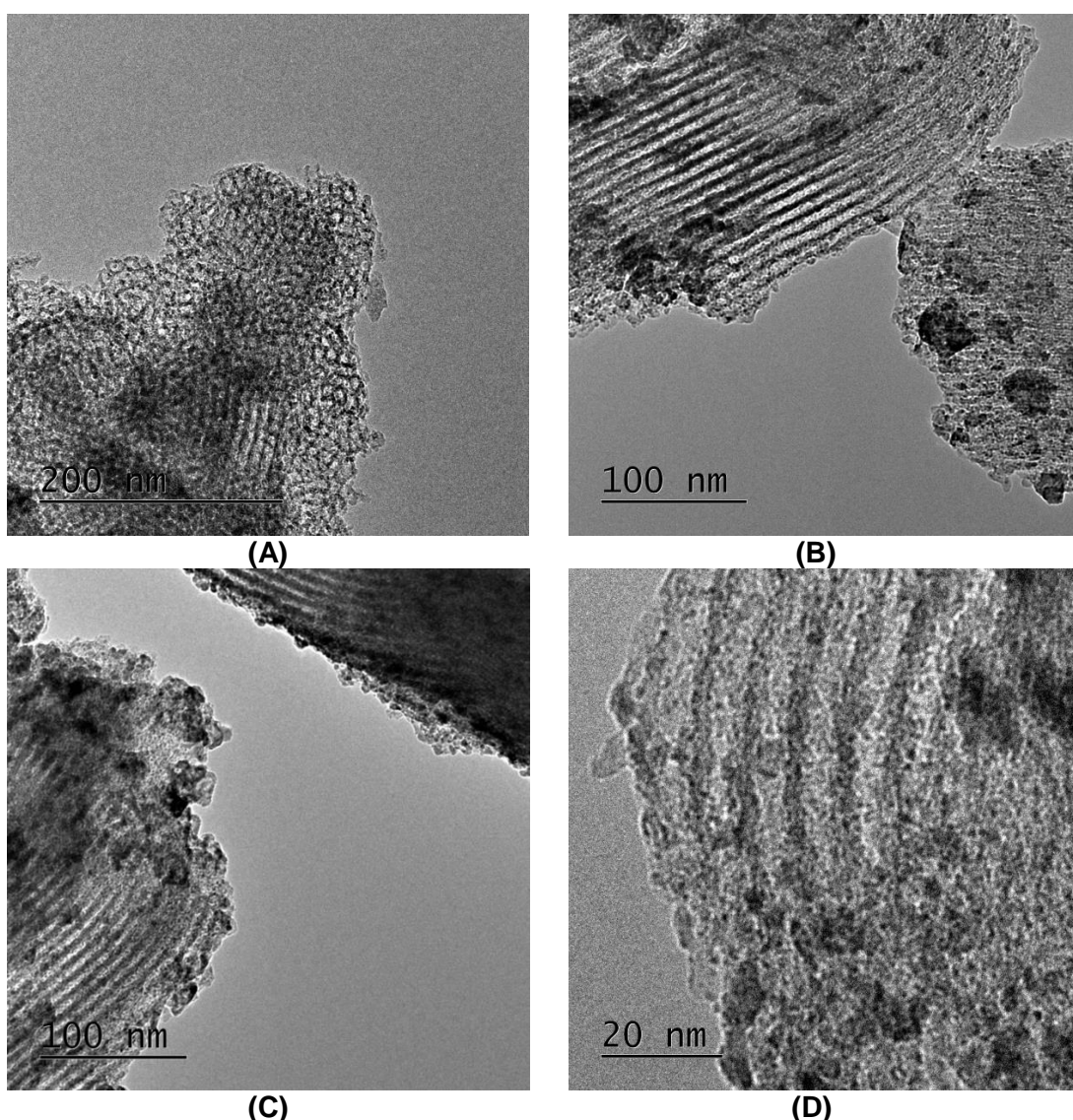


Figura 4.21 – Micrografias de microscopia eletrônica de transmissão para a amostra 20 % Mo<sub>2</sub>C/SBA-15 a diferentes magnificações.

Além da sílica não mesoporosa formada, nota-se também na Figura 4.21 (B) que houve a formação de grandes partículas de carvão sobre a SBA-15. Mesmo possuindo um valor médio de tamanho de partícula de 3,7 nm, que se aproxima dos



valores obtidos para os catalisadores  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NTCin}$  e  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NFC}$ , a faixa de distribuição é completamente distinta e heterogênea. Neste caso, foram medidas partículas com dimensões superiores à 40 nm, conforme mostrado no histograma da Figura 4.22.

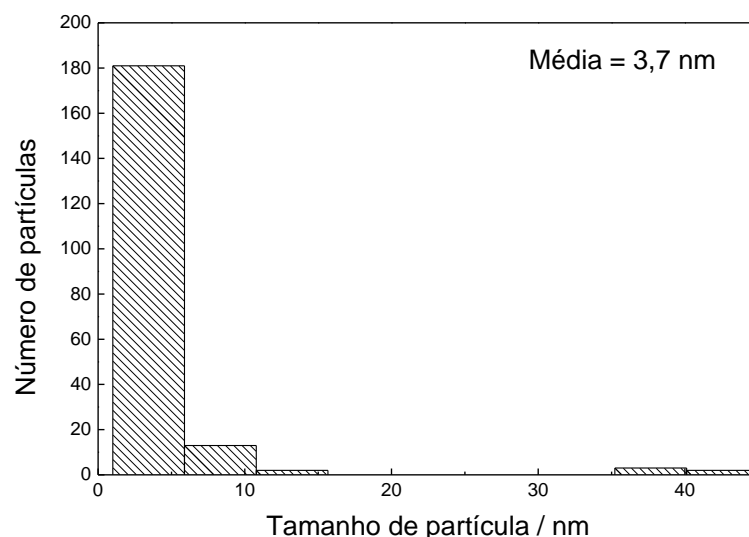
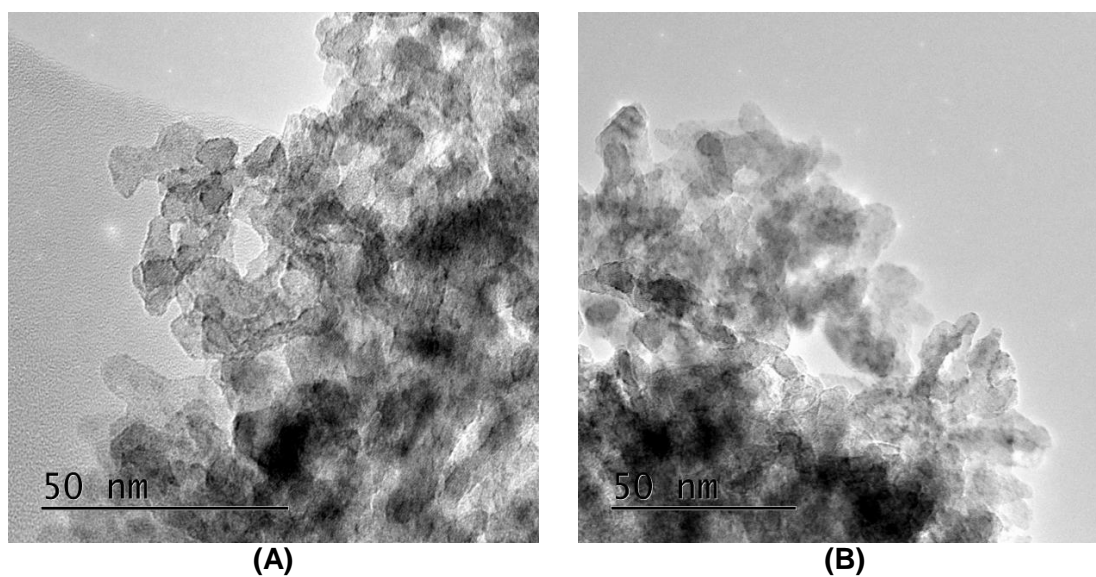


Figura 4.22 – Distribuição do tamanho de partículas para a amostra 20 %  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SBA-15}$  levando-se em consideração 200 medições.

Finalmente, as micrografias da amostra  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$  são mostradas nas Figuras 4.23 (A – D) onde pode ser observa a presença de partículas de dimensões reduzidas se assemelhando daquelas observadas na amostra  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}_{\text{ativado}}$ .



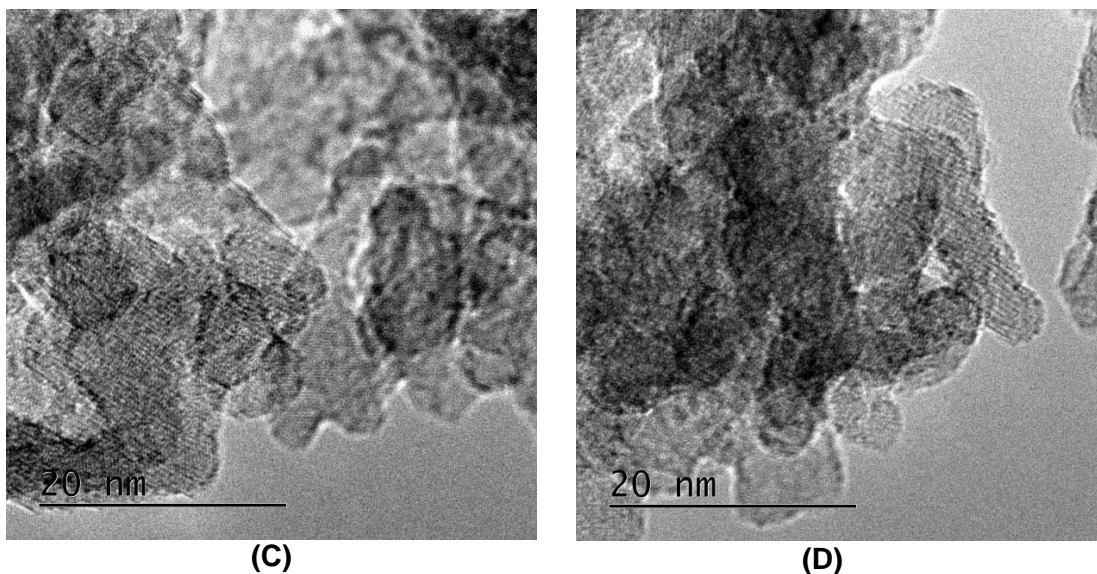


Figura 4.23 – Micrografias de microscopia eletrônica de transmissão para a amostra 20 % Mo<sub>2</sub>C/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a diferentes magnificações.

A presença de partículas muito pequenas (tamanho médio de 1,1 nm) justifica a ausência de picos de difração do carbeto de molibdênio no difratograma dessa amostra (Figura 4.10 (F)). Além disso, as partículas estão distribuídas numa faixa estreita de tamanhos (Figura 4.24).

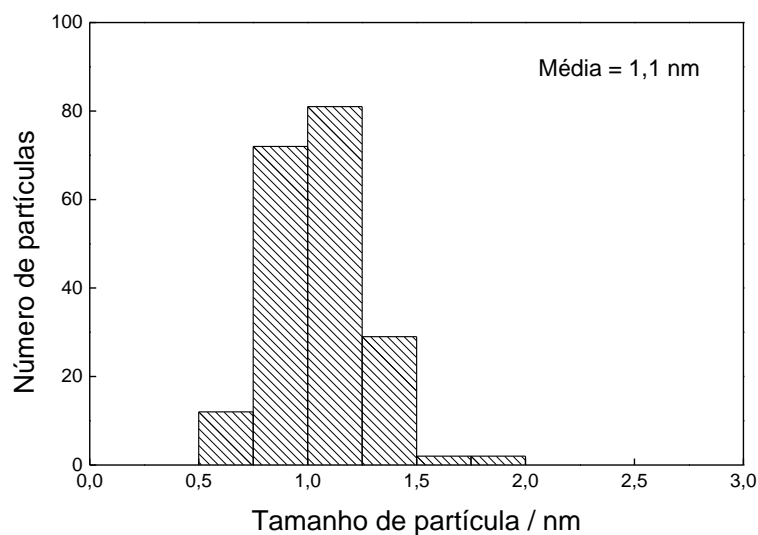


Figura 4.24 – Distribuição do tamanho de partículas para a amostra 20 % Mo<sub>2</sub>C/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calculado para 200 medições.

#### 4.3.4. Quimissorção de CO

O número de sítios ativos dos catalisadores foi determinado por quimissorção de CO levando-se em consideração que essa molécula se quimissorve linearmente aos sítios ativos do carbetto de molibdênio (NAGAI *et al.*, 2000). A quantificação de sítios empregando a quimissorção de CO é a mais recomendada para carbetos de metais de transição, já que o uso de H<sub>2</sub> poderia conduzir a uma superestimação do número de sítios ativos, uma vez que é sabido que o fenômeno de derramamento de hidrogênio (*spillover*) ocorre nos carbetos de metais de transição (LECLERCQ *et al.*, 1979).

Os valores medidos de quimissorção de CO realizadas *in situ* para as diferentes amostras preparadas são apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Valores de quimissorção de CO para as diferentes amostras sintetizadas a 650 °C/2h.

Amostra	Quimissorção de CO ( $\mu\text{mol}_{\text{CO}} \text{g}_{\text{amostra}}^{-1}$ )
20 % Mo <sub>2</sub> C/C <sub>ativado</sub>	142
20 % Mo <sub>2</sub> C /NTC <sub>in</sub>	17
20 % Mo <sub>2</sub> C/NFC	138
20 % Mo <sub>2</sub> C/SiO <sub>2</sub>	161
20 % Mo <sub>2</sub> C/SBA-15	163
20 % Mo <sub>2</sub> C/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	137
Mo <sub>2</sub> C mássico	93

Como pode ser visto na Tabela 4.3, a amostra mássica apresentou um valor de quimissorção razoavelmente alto se comparado com os suportados que, normalmente, apresentam uma maior dispersão. Dentre os materiais suportados, com exceção da amostra 20 % Mo<sub>2</sub>C/NTC<sub>in</sub>, todas as outras apresentaram valores de quimissorção de CO similares. Tendo em vista que os teores de carbetto de molibdênio são os mesmos em todas as amostras (20 % (m/m)) e que os resultados de MET mostraram que em todas as amostras suportadas as partículas de carbetto apresentaram uma elevada dispersão, então os elevados valores de quimissorção podem ser explicados.

O valor de quimissorção de CO obtido para a amostra  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NTC}_{\text{in}}$  chama bastante a atenção em função do seu baixo valor,  $17 \mu\text{mols g}^{-1}_{\text{amostra}}$ . Duas hipóteses podem ser levantadas para se explicar o baixo valor de quimissorção observado:

i. Impossibilidade de acesso por parte da molécula de CO, a uma grande parte das partículas de carbeto confinadas dentro dos nanotubos de carbono. Com efeito, as análises de microscopia eletrônica de transmissão mostram que as partículas de  $\text{Mo}_2\text{C}$  estão localizadas nos canais internos dos NTC. Nota-se, também, que há um enfileiramento das partículas, enfileiramento este que poderia bloquear a difusão da molécula de CO e, desta maneira, as partículas trapeadas entre dois pontos de bloqueio estariam inacessíveis ao CO. Esquemáticamente esse bloqueio é representado na Figura 4.25.

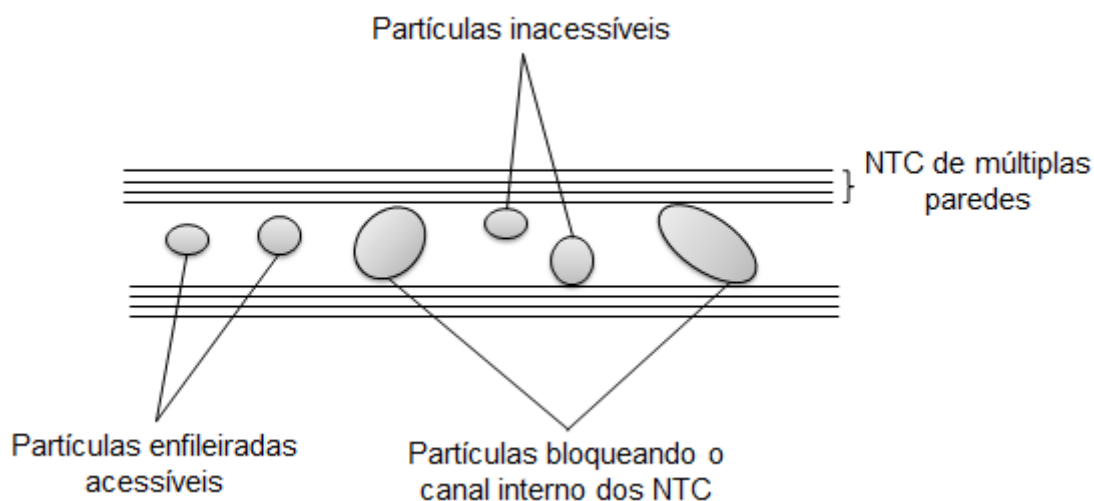
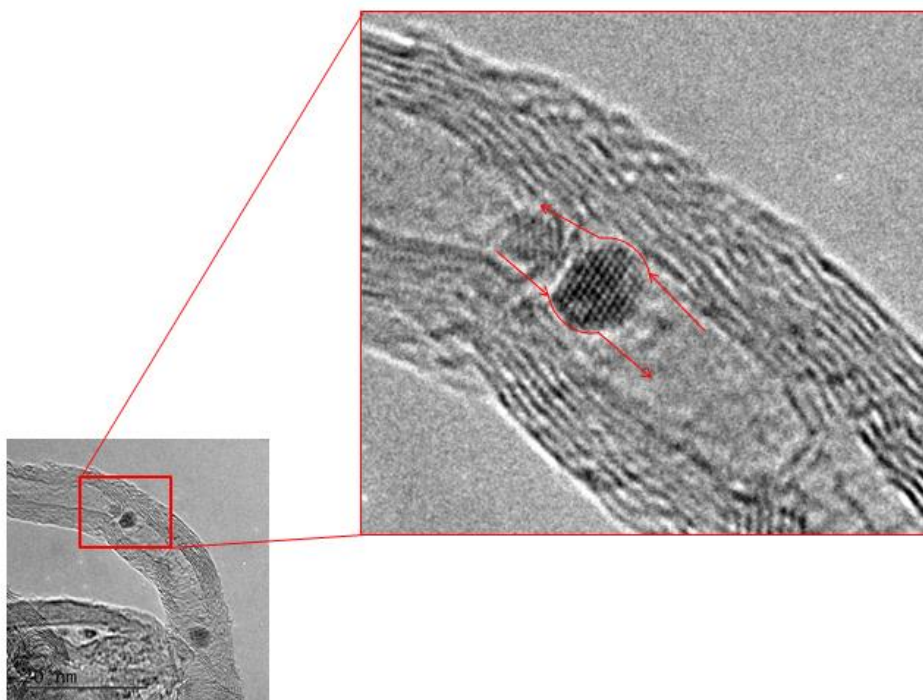


Figura 4.25 – Esquema do posicionamento das partículas de  $\text{Mo}_2\text{C}$  dentro dos canais dos NTC.

Entretanto, uma análise minuciosa das micrografias de transmissão eletrônica revela que apesar de plausível, essa hipótese não é verdadeira. Com efeito, na Figura 4.26 observa-se que numa região que parece haver um bloqueio, na verdade, há um espaço por onde pode haver a difusão da molécula de CO. Apesar de haver uma restrição à difusão das moléculas de CO, as mesmas podem interagir com as partículas que a princípio pareciam estar inacessíveis por estarem localizadas entre dois pontos de bloqueio. Assim, essa hipótese pode ser descartada;



Figura

4.26 – Esquema ilustrando a acessibilidade das partículas de Mo<sub>2</sub>C dentro dos canais dos NTC.

ii. A segunda hipótese considera a existência de um efeito eletrônico ao qual as partículas de Mo<sub>2</sub>C estão submetidas por estarem localizadas dentro dos nanotubos de carbono que, comprovadamente, é um ambiente com propriedades eletrônicas diferenciadas (UGARTE *et al.*, 1996; CASTILLEJOS *et al.*, 2009; XIAO *et al.*, 2015).

Diversos autores têm mostrado que esse ambiente eletronicamente modificado que é proporcionado pelo enrolamento das folhas de grafeno faz com que partículas localizadas no interior dos canais dos NTC apresentem um desempenho catalítico diferenciado em relação a partículas localizadas nas paredes externas dos NTC.

Por exemplo, WANG *et al.* (2012) estudaram a reação de hidrogenação do acetato de metila empregando catalisadores de cobre suportado em nanotubos de carbono. Os autores mostraram que o posicionamento das partículas de cobre dentro dos nanotubos conduziu a valores de conversão superiores aos observados para a amostra onde as partículas de cobre foram depositadas nas paredes externas dos NTC.

Além da avaliação do efeito da localização (dentro ou fora dos canais dos NTC) das partículas de cobre na atividade catalítica, os autores estudaram a influência do diâmetro interno dos NTC. Foi constatado que o uso de NTC de diâmetros internos menores (4 – 10 nm) conduziu a desempenhos catalíticos superiores aos obtidos para

os nanotubos de diâmetros maiores (20 – 30 nm). Esse resultado foi atribuído ao fato de que os nanotubos de carbono de menor diâmetro interno induziram a um efeito de confinamento mais acentuado (curvatura do NTC mais pronunciada) o que favorece a autoredução das partículas de cobre.

Essa maior facilidade na redução de partículas depositadas internamente nos canais dos nanotubos de carbono do que quando nas paredes externas dos NTC também foi verificada por CHEN *et al.* (2007) e CHEN *et al.* (2008) que estudaram a síntese de catalisadores de ferro suportados dentro e fora dos NTC. Além de mostrarem que o catalisador de ferro com partículas dentro dos nanotubos apresentou uma atividade catalítica superior à do catalisador com partículas fora dos canais dos NTC na reação de Fischer-Tropsch (atividade 1,5 vezes mais elevada) e a um catalisador suportado em carbono (6 vezes superior), as partículas localizadas dentro dos canais dos nanotubos apresentaram maior resistência à oxidação.

Assim, a hipótese de que há de fato um efeito eletrônico diferenciado em virtude do confinamento das partículas de carbeto de molibdênio dentro dos canais dos nanotubos parece ser verdadeiro. Esse efeito de confinamento seria o responsável por uma modificação nas propriedades quimissorptivas do Mo<sub>2</sub>C o que explicaria os baixos valores de quimissorção observados para a amostra Mo<sub>2</sub>C/NTC<sub>in</sub>.

#### **4.3.5. Dessorção de CO à temperatura programada (TPD de CO)**

Com o intuito de se verificar se a natureza do suporte afeta a distribuição e força dos sítios ativos do carbeto de molibdênio, empregou-se a técnica de dessorção de CO à temperatura programada logo após a quimissorção de CO.

Mesmo tendo sido verificado que os suportes não quimissorvem CO (Seção 4.1.3) um branco foi realizado com os suportes carbonosos (aquecimento até 1000 °C sob uma corrente de hélio). A condução desse branco com os suportes à base de carbono foi necessária, pois sabe-se da literatura (SERP, 2009) que esse tipo de material pode conter diferentes grupamentos superficiais (quinonas, enonas, lactanos, carboxilas, carbonilas, etc.) e, ao serem aquecidos, sofrem decomposição térmica gerando CO e/ou CO<sub>2</sub> que poderiam interferir nos perfis de TPD de CO das amostras Mo<sub>2</sub>C/C<sub>ativado</sub>, Mo<sub>2</sub>C/NTC<sub>in</sub> e Mo<sub>2</sub>C/NFC.

O procedimento consistiu, numa primeira etapa, em submeter os suportes  $C_{ativado}$ , NTC e NFC às mesmas condições de carburação que as empregadas na síntese de todas as amostras ( $650\text{ }^{\circ}\text{C} / 2\text{h}$ ). Após a etapa de carburação as amostras foram resfriadas e, em seguida aquecidas até  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  a uma taxa de aquecimento de  $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  em corrente de He ( $100\text{ mL min}^{-1}$ ). O monitoramento por espectrometria de massas em linha dos sinais dos íons com  $m/z$  iguais a 28 (CO) e 44 ( $\text{CO}_2$ ) mostrou que não houve formação de nenhuma dessas espécies.

Os resultados de dessorção de CO a temperatura programada das amostras suportadas em carbono ( $\text{Mo}_2\text{C}/C_{ativado}$ ,  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NTC}_{in}$  e  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NFC}$ ) são apresentados nas Figura 27.

Apesar dos perfis de dessorção de CO terem sido adquiridos entre a temperatura ambiente e  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  sabe-se, da literatura (SOUSA, 2013), que a molécula de CO se dessorve da superfície do carbeto de molibdênio na faixa de temperatura  $50 - 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Levando-se em consideração esse intervalo de temperatura, pode-se notar que a amostra  $\text{Mo}_2\text{C}/C_{ativado}$  apresenta diferentes sítios ativos, isto é, sítios ativos com forças distintas, já que picos de CO são observados em diferentes temperaturas ( $85, 150$  e  $251\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

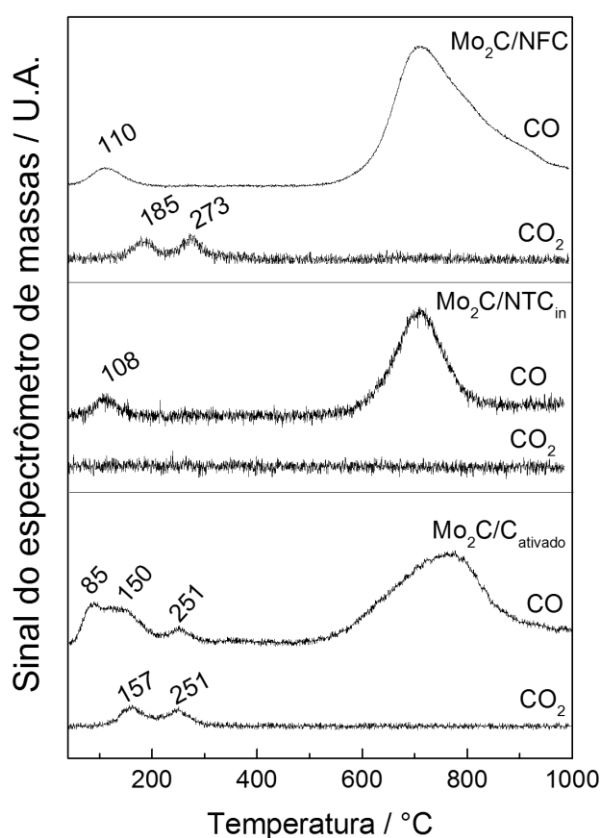


Figura 4.27 – Perfis de dessorção de CO e  $\text{CO}_2$  das amostras  $\text{Mo}_2\text{C}/C_{ativado}$ ,  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NTC}_{in}$  e  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NFC}$ .

Por outro lado, as amostras  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NTC}_{\text{in}}$  e  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NFC}$  apresentaram apenas um pico referente ao íon com  $m/z = 28$  o que implicaria na presença de um único sítio nestas amostras e que possuem forças semelhantes, visto que os picos apresentam seus máximos em temperaturas muito próximas. Contudo, observa-se ainda que as amostras  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}_{\text{ativado}}$  e  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NFC}$  apresentaram dois picos de formação de  $\text{CO}_2$  que não são observados na amostra suportada em NTC. A formação de  $\text{CO}_2$  pode estar associada à reação de desproporcionamento do CO, a reação de Boudouard  $2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$ . Tendo em vista a formação de  $\text{CO}_2$  em duas temperaturas distintas para as amostras  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}_{\text{ativado}}$  e  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NFC}$ , pode-se concluir que ambas possuem sítios distintos.

Além dos picos observados no intervalo de temperatura de 50 e 250 °C onde ocorre a dessorção de CO pode-se verificar que houve uma evolução do sinal do íon  $m/z = 28$  em temperaturas superiores a 250 °C em todas as amostras.

Levando-se em consideração os resultados obtidos para os testes em branco realizados com os suportes que mostraram a ausência de qualquer sinal referente ao íon  $m/z = 28$ , pode-se concluir que o pico de CO observado em temperaturas superiores a 250 °C não está associado à decomposição de grupos oxigenados superficiais existentes nos suportes carbonoso. Segundo SOUSA (2013), a evolução do sinal referente a CO a temperaturas superiores a 300 °C é consequência da decomposição da fase carbídica que na verdade seria melhor descrita como um oxcarbeto de molibdênio. Isso é decorrente da presença de oxigênio residual (originalmente presentes no óxido de molibdênio) que permanece na rede cristalina do carbeto ou nele dissolvido. Desse modo, ao serem aquecidas acima de 300 °C, o oxigênio reagiria com o carbono carbídico formando CO.

Como todas as amostras foram sintetizadas empregando-se as mesmas condições (650 °C / 2 h) era de se esperar que os perfis de evolução do sinal do íon  $m/z = 28$  apresentassem características (intensidade, formato e máximo do pico) semelhantes acima de 250 °C. Entretanto, a Figura 4.27 mostra que os perfis das diferentes amostras são ligeiramente diferentes entre si o que leva à conclusão de que as amostras possuem diferentes teores de oxigênio residual diferentes (oxigênio de rede ou dissolvido) e, conseqüentemente, apresentam graus de carburação diferentes.

O estudo de dessorção de CO a temperatura programada também foi efetuado para as amostras  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ ,  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SBA-15}$ ,  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , bem como para o catalisador mássico, sendo os resultados obtidos apresentados na Figura 4.28.



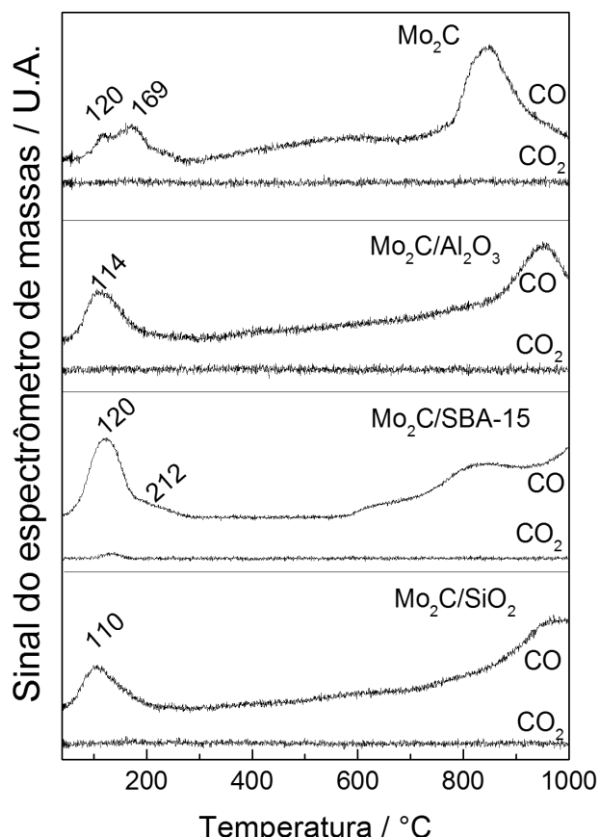


Figura 4.28 – Perfis de dessorção de CO e CO<sub>2</sub> das amostras Mo<sub>2</sub>C/SiO<sub>2</sub>, Mo<sub>2</sub>C/SBA-15, Mo<sub>2</sub>C/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Mo<sub>2</sub>C.

A análise dos resultados apresentados na Figura 4.28 permite concluir, com base no que foi discutido anteriormente, que os catalisadores Mo<sub>2</sub>C/SBA-15 e Mo<sub>2</sub>C (mássico) apresentam sítios de forças distintas tendo em vista os dois picos de CO observados. Por outro lado, as amostras Mo<sub>2</sub>C/SiO<sub>2</sub> e Mo<sub>2</sub>C/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> possuem apenas um tipo de sítio ativo. Além disso, cabe ressaltar que em todas as amostras suportadas em óxidos, bem como na mássica a reação de Boudouard não foi observada.

Da mesma forma que o observado para as amostras que fizeram uso de materiais carbonosos como suporte, o sinal  $m/z = 28$  também apresenta uma evolução a temperaturas superiores a 250 °C indicando que também nessas amostras há a presença de um oxicarbeto.

### 4.3.6. Espectroscopia de absorção de raios X (XANES)

Os espectros normalizados de XANES e as respectivas derivadas primeiras das amostras utilizadas como padrões ( $\text{Mo}^0$ ,  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$ ) são apresentados nas Figuras 4.29 (A) e 4.29 (B), respectivamente. Nas figuras, os círculos pretos preenchidos representam a posição das bordas de absorção ( $E_k$ ) as quais são determinadas por determinação da posição do máximo do pico da primeira derivada, assinaladas com os círculos pretos.

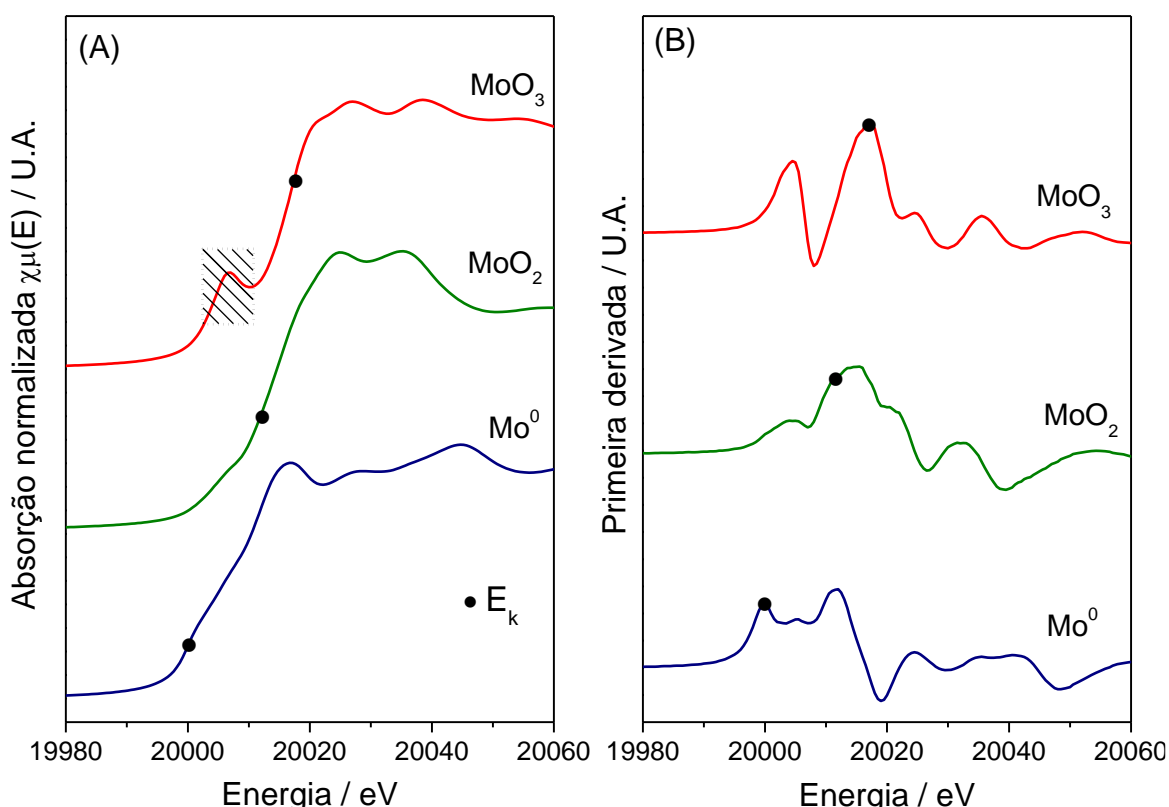


Figura 4.29 – Espectros de XANES normalizados dos padrões de molibdênio (A) e suas respectivas primeiras derivadas (B).  $E_k$  = energia da borda de absorção.

A estrutura da pré-borda, em destaque na Figura 4.29 (A) (retângulo hachurado) se origina nas transições do orbital  $1s(\text{Mo})$  para  $4d(\text{Mo})$  que são proibidas pelas regras de seleção de dipolo. Portanto, essa característica é obtida devido a uma mistura  $p - d$  no orbital de menor ocupação do molibdênio, além de uma pequena contribuição proveniente do acoplamento quadrupolar. A intensidade dessa característica é proporcional à extensão da mistura  $p-d$  nesse orbital de menor ocupação do Mo, sendo que um aumento da transição  $1s(\text{Mo}) \rightarrow 4d(\text{Mo})$  conduz à

uma distorção mais acentuada dos pontos de absorção em relação à uma geometria centrossimétrica como, por exemplo, a octaédrica (CHEN, 1996; ROCCA *et al.*, 1999; GEORGE *et al.*, 2009).

De posse dos resultados obtidos para os padrões de molibdênio pôde-se correlacionar-se a posição da borda de absorção ( $E_k \pm 0,01$  eV), cujos valores são listados na Tabela 4.4, com os seus respectivos estados de oxidação ( $\Psi$ ), conforme apresentado na Figura 4.30.

Tabela 4.4 - Identificação dos picos dos espectros de XANES e estados de oxidação dos padrões.

Padrão	$E_k - 20\ 000 / \text{eV}$	Estado de oxidação ( $\Psi$ )
Mo <sup>0</sup>	0	0
MoO <sub>2</sub>	11,5	+4
MoO <sub>3</sub>	17,5	+6

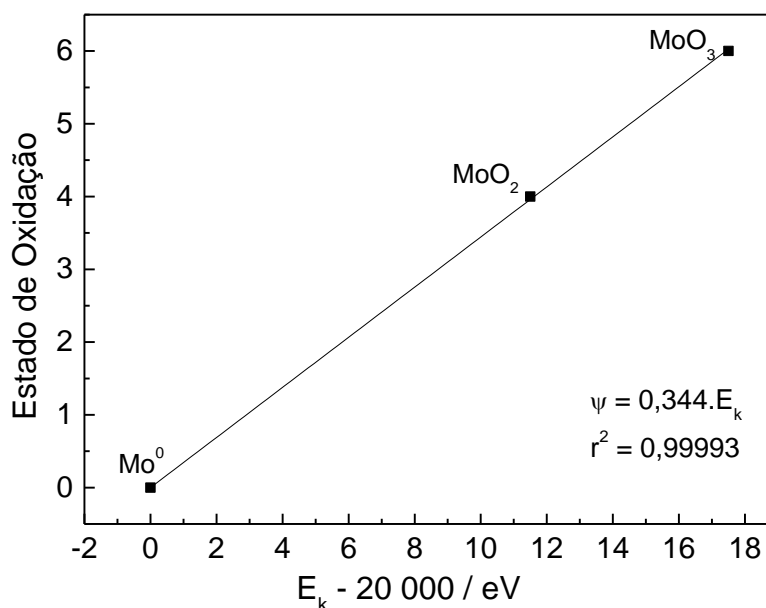


Figura 4.30 – Relação entre a borda de absorção e o estado de oxidação para os compostos padrão de molibdênio.

As ligações químicas existentes em carbetos de metais de transição podem ser de natureza metálica, covalente ou iônica. Os diferentes tipos de ligação ocorrem devido a rearranjos nas ligações do tipo metal-metal, metal – não metal e a uma transferência de carga do metal (molibdênio) para o não metal (carbono) (OYAMA, 1992; CHEN, 1996).

A contribuição iônica pode ser medida pelo grau de transferência de carga entre os átomos de molibdênio e os de carbono sendo que a quantidade de carga transferida nas ligações metal – não metal pode ser estimada a partir do estado de oxidação do metal (CHEN, 1996; GEORGE *et al.*, 2009).

Desta forma, empregando-se a correlação linear obtida com os padrões de molibdênio (Figura 4.30) pôde-se determinar os valores dos estados de oxidação do molibdênio em cada uma das amostras, uma vez conhecidos os valores das suas energias da borda de absorção ( $E_k$ ). Os espectros XANES e as primeiras derivadas das amostras analisadas são apresentadas nas Figuras 4.31 (A) e 4.31 (B), onde pode-se verificar que na região da pré-borda há uma leve distorção que indica que o molibdênio encontra-se em simetria octaédrica.

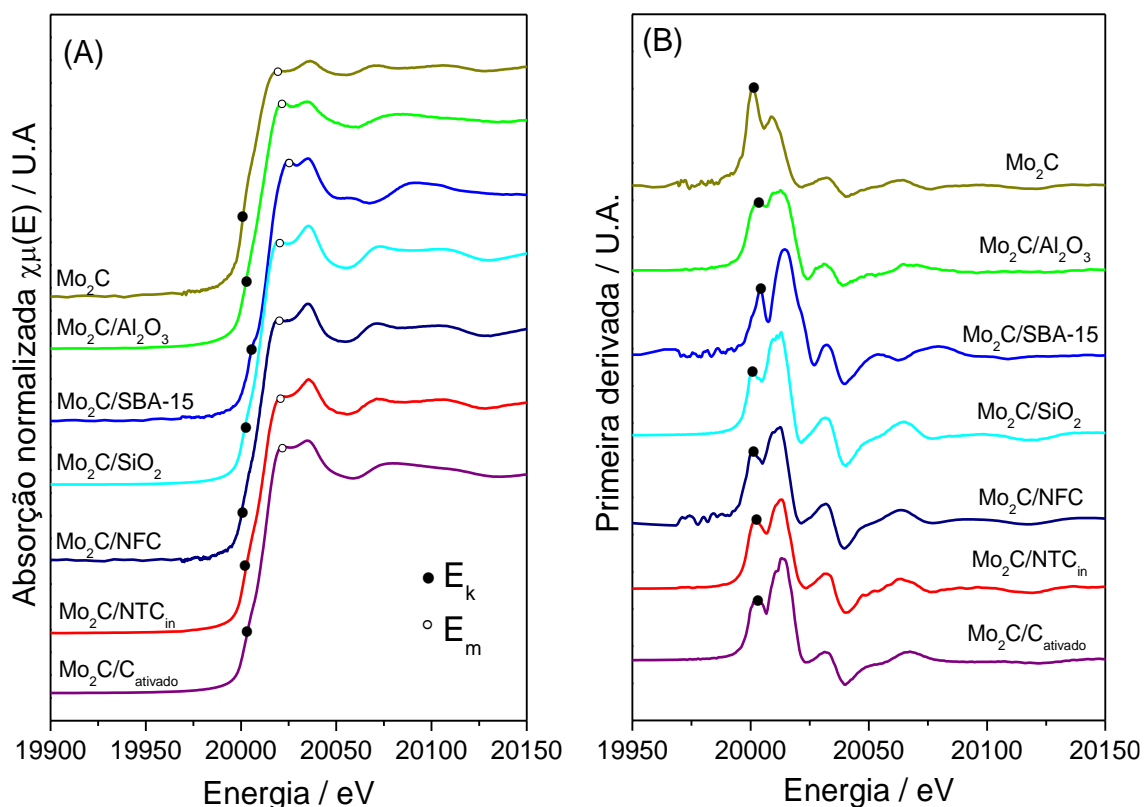


Figura 4.31 – Espectros de XANES normalizados dos amostras sintetizadas a 650 °C/2h (A) e suas respectivas primeiras derivadas (B).  $E_k$  = energia da borda de absorção,  $E_m$  = Máximo do pico de XANES.

Além dos valores de  $E_k$  para as amostras de carvão suportado nos diferentes materiais que são listados na Tabela 4.5, os valores dos máximos dos picos de XANES ( $E_m$ ) também são listados. Além desses valores, são apresentados os valores calculados para o número de oxidação de cada uma das amostras usando-se a

equação obtida com os padrões.

Tabela 4.5 - Identificação dos picos dos espectros de XANES e estados de oxidação dos padrões.

Amostra	$E_k - 20000 / \text{eV}$ ( $\pm 0,01 \text{ eV}$ )	$E_m / \text{eV}$ ( $\pm 0,01 \text{ eV}$ )	$E_m - E_k / \text{eV}$ ( $\pm 0,01 \text{ eV}$ )	Estado de oxidação $\psi = 0.344.E_k$
Mo <sub>2</sub> C/C <sub>ativado</sub>	3	22,3	19,3	1,03
Mo <sub>2</sub> C/NTC	2	23	21	0,7
Mo <sub>2</sub> C/NFC	1	20	19	0,34
Mo <sub>2</sub> C/SiO <sub>2</sub>	2,4	20	17,6	0,83
Mo <sub>2</sub> C/SBA-15	4	25,3	21,3	1,4
Mo <sub>2</sub> C/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	21,6	18,6	1,03
Mo <sub>2</sub> C mássico	1	20,9	19,9	0,34

A representação gráfica dos valores de número de oxidação *versus* os valores de  $E_k$  para as diversas amostras é apresentada na Figura 4.32.

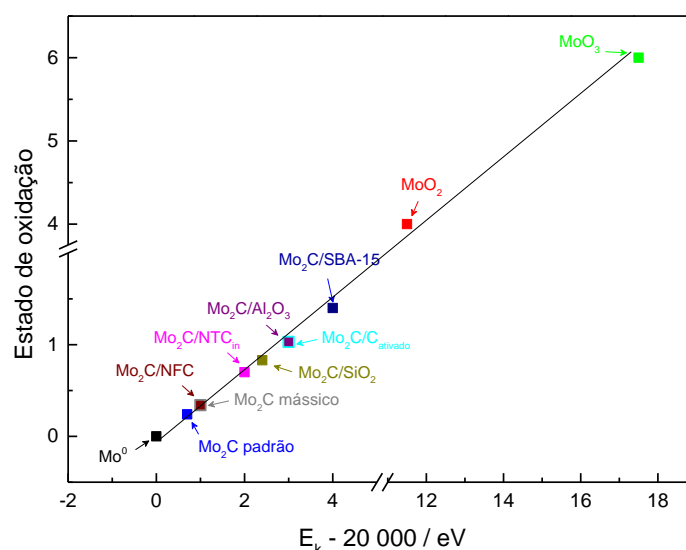


Figura 4.32 – Correlação entre a energia de absorção da borda K do Mo e os estados de oxidação das diversas amostras de carbeto de molibdênio e dos padrões empregados.

Como pode ser visto na Figura 4.32, a valência do Mo<sub>2</sub>C mássico usado como padrão é muito parecida com a do molibdênio metálico (valência zero), e está de acordo com a literatura (CHEN, 1996; RESSLER *et al.*, 2002; CHEN *et al.*, 2013;)

indicando, portanto, que a contribuição iônica na ligação Mo – C é relativamente baixa. Por outro lado, é evidente que há uma modificação do número de oxidação quando as partículas de carbeto são suportadas nos diferentes materiais, o que sugere que as interações carbeto – suporte são diferentes para cada um deles. Com efeito, levando-se em consideração os resultados de TPD de CO que mostraram que a fase formada após a etapa de carburização pode ser melhor descrita como um oxicarbeto ao invés de um carbeto, a variação do número de oxidação observada para as diferentes amostras está associada ao grau de carburização. A variação do grau de carburização está relacionada à interação das partículas com os suportes. Assim, quando maior for a interação entre as partículas de óxido de molibdênio e o suporte, mais difícil será a carburização o que resulta em maiores estados de oxidação no oxicarbeto final.

A análise das características pós borda (de 10 a 60 eV acima da borda K) fornece informações referentes ao tipo e arranjo dos átomos vizinhos ao molibdênio. A diferença entre os valores de  $E_m$  e  $E_k$  (Tabela 4.5) pode ser uma boa forma de diferenciação entre os ligantes e/ou influência do suporte, tamanho de partícula e morfologia (LIU *et al.*, 2004; DAHLET *et al.*, 2013). A diferença  $E_k - E_m$  em função da energia da borda de adsorção das diversas amostras é também representada graficamente para facilitar a comparação dos valores (Figura 4.33).

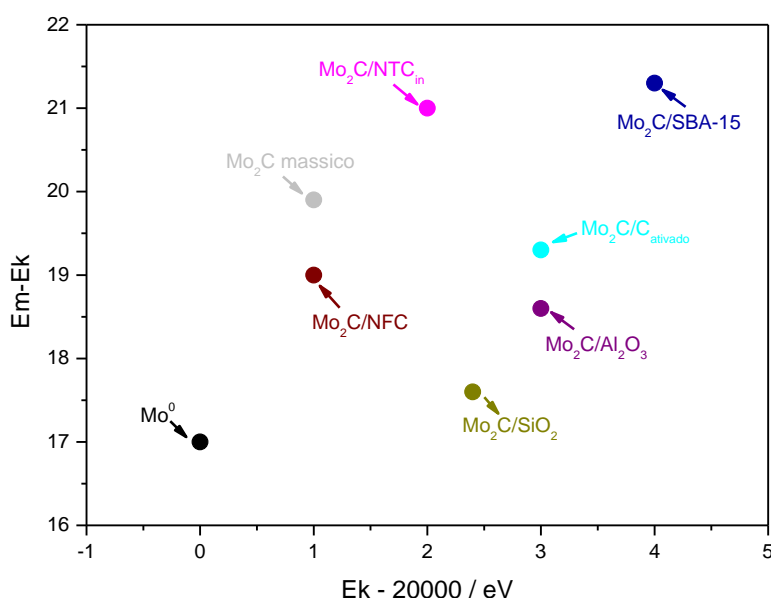


Figura 4.33 – A diferença  $E_k - E_m$  em função da energia da borda de adsorção das diversas amostras.

Como pode ser visto na Figura 4.33, as diferentes amostras apresentam valores distintos entre si para  $E_k - E_m$  o que pode estar associado a efeitos terminais devido à influência do suporte, à presença de partículas nanométricas e/ou morfologia

das partículas. Com base nos resultados de microscopia eletrônica de varredura (MET) todas as amostras apresentaram dimensões nanométricas, logo a diferença observada na Figura 4.33 provavelmente apresenta pouca influência do tamanho de partícula. Assim, pode-se concluir que as diferenças são consequência de uma influência de suporte. De fato isso parece coerente, já que as amostras apresentam graus de carburação diferentes entre si, conforme discutido anteriormente.

#### **4.4. Avaliação catalítica**

Os resultado do estudo do desempenho catalítico das amostras  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}_{\text{ativado}}$ ,  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NTC}_{\text{in}}$ ,  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NFC}$ ,  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ ,  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SBA-15}$ ,  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Mo}_2\text{C}$  mássico empregadas na reação de hidrogenação do ácido levulínico a  $\gamma$  – valerolactona serão apresentados em duas seções. Na primeira, serão analisadas e discutidas as amostras que fizeram uso de materiais carbonosos como suporte do carbeto e, na segunda os resultados obtidos para os carbetos suportados em óxidos.

##### **4.4.1. Catalisadores suportados em materiais carbonosos**

###### **4.4.1.1. Determinação das condições de reação: Influência da pressão e temperatura**

De modo a se verificar a influência da pressão de hidrogênio sobre a atividade dos catalisadores em uma determinada temperatura de reação, testes exploratórios empregando o  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}_{\text{ativado}}$  foram realizados. Tomando como base diversos trabalhos da literatura, 100, 150 e 200 °C foram escolhidas como temperaturas de reação e, para cada uma delas, empregando-se pressões de 30, 40 e 50 bar de  $\text{H}_2$ . Essas pressões foram escolhidas para se garantir que o regime de escoamento fosse do tipo trifásico (*trickle bed*) no qual o solvente e o reagente se encontram em fase líquida. As Figuras 4.34 a 4.36 apresentam os resultados de atividade catalítica obtidos a diferentes pressões de operação para o catalisador  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}_{\text{ativado}}$  nas temperaturas de reação de 100, 150 e 200 °C.



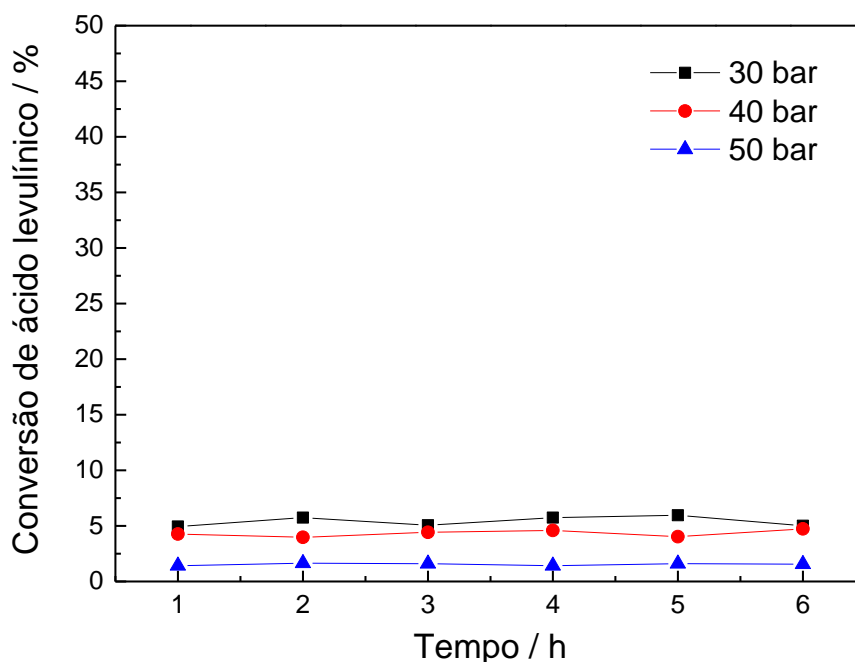


Figura 4.34 – Influência da variação da pressão sobre a conversão de ácido levulínico para o catalisador  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}_{\text{ativado}}$  ( $T = 100\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{LHSV} = 3\text{h}^{-1}$  e carga de 5 % (m/m)  $\text{AL}/\text{H}_2\text{O}$ ).

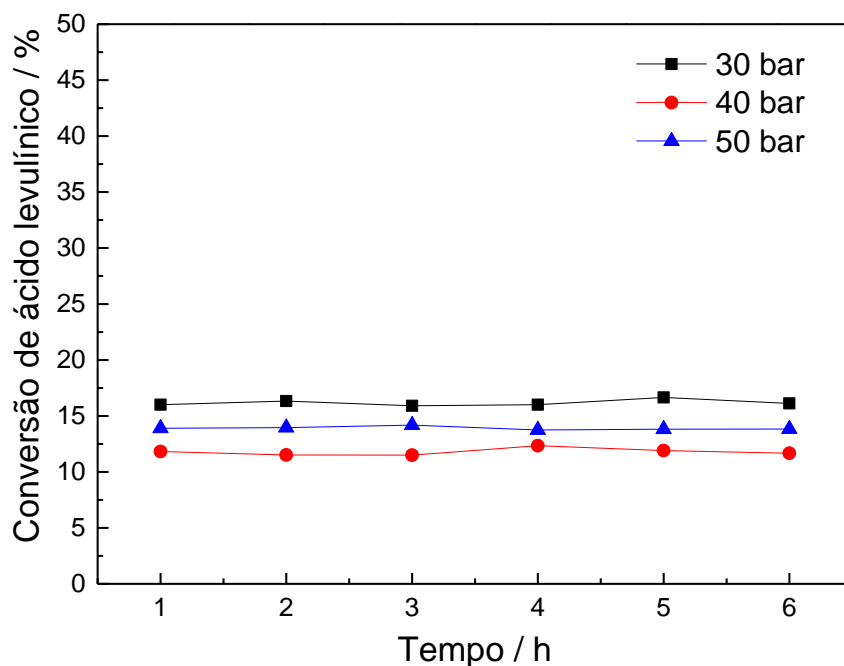


Figura 4.35 – Influência da variação da pressão sobre a conversão de ácido levulínico para o catalisador  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}_{\text{ativado}}$  ( $T = 150\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{LHSV} = 3\text{h}^{-1}$  e carga de 5 % (m/m)  $\text{AL}/\text{H}_2\text{O}$ ).

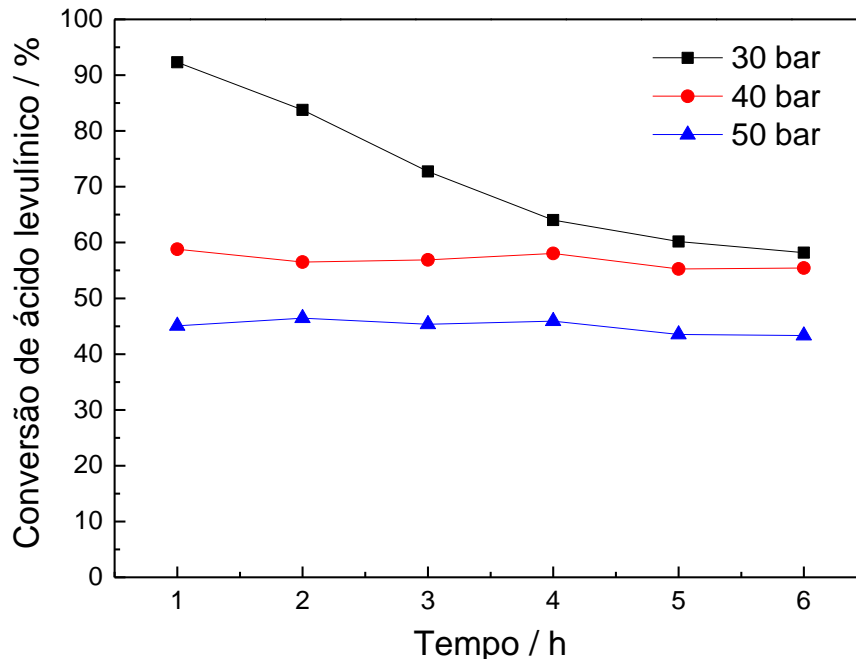


Figura 4.36 – Influência da variação da pressão sobre a conversão de ácido levulínico para o catalisador  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}_{\text{ativado}}$  ( $T = 200 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{LHSV} = 3\text{h}^{-1}$  e carga de 5 % (m/m)  $\text{AL}/\text{H}_2\text{O}$ ).

A análise das Figuras 4.34 a 4.36 revela que para uma temperatura de reação fixa, o aumento da pressão conduz a uma diminuição da conversão de ácido levulínico. Esse efeito é menos pronunciado para as temperaturas mais baixas de reação, mas a  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  é bastante acentuado. Com efeito, observa-se na Figura 4.36 que nos instantes iniciais da reação a conversão foi tão maior quanto menor a pressão de reação apresentando valores de 93, 58 e 45 % para as pressões de 30, 40 e 50 bar, respectivamente.

Na Figura 4.36 observa-se que para a temperatura de reação de  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  conversão de ácido levulínico em função do tempo de reação apresenta uma queda, comportamento típico do fenômeno de desativação. As hipóteses que poderiam explicar a desativação observada são:

- Lixiviação da fase ativa;
- Oxidação da fase ativa pela água;
- Deposição de carbono sobre a fase ativa.

Cada uma dessas hipóteses será analisada e discutida nas próximas sessões quando os testes catalíticos com os demais catalisadores suportados em materiais à base de carbono forem apresentados.

Com base nos resultados apresentados, pode-se concluir que o aumento da pressão de reação exerce uma influência negativa sobre a conversão. Pelo fato de maiores valores de conversão terem sido obtidos para a pressão de 30 bar, em qualquer uma das temperaturas de reação avaliadas, essa pressão foi a escolhida para os testes de avaliação catalítica nesta Tese.

#### 4.4.1.2. Influência do tipo de carbono usado como suporte

Uma vez estabelecida a pressão de hidrogênio de 30 bar como pressão de operação, os catalisadores 20 % Mo<sub>2</sub>C/C<sub>ativado</sub> e 20 % Mo<sub>2</sub>C/NFC foram avaliados nas temperaturas de reação de 100, 150 e 200 °C de modo a se verificar a existência de uma influência do suporte sobre a atividade do Mo<sub>2</sub>C. Entretanto, anteriormente à realização desses experimentos os suportes puros e o SiC usado como diluente e material de preenchimento do reator foram avaliados na reação de hidrogenação do AL na condição mais extrema (30 bar H<sub>2</sub> e 200 °C), de modo a se verificar se contribuem para o valor de conversão observado para os catalisadores. Os valores de conversão para cada um destes materiais são apresentados na Figura 4.37 onde é possível certificar que as atividades catalíticas dos suportes e do diluente (SiC) são desprezíveis.

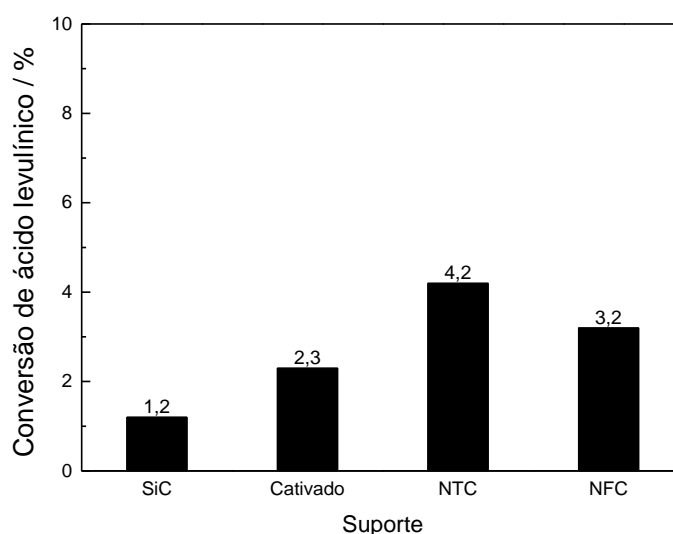


Figura 4.37 – Conversão de AL a 200 °C para SiC, C<sub>ativado</sub>, NTC e NFC (30 bar H<sub>2</sub>, LHSV = 3h<sup>-1</sup>, carga de 5 % (m/m) AL/H<sub>2</sub>O).

O desempenho catalítico dos catalisadores  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}_{\text{ativado}}$ ,  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NTC}_{\text{in}}$  e  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CNF}$  obtidos para cada uma das temperaturas (100, 150 e 200°C) é apresentado nas Figuras 4.38 a 4.40. Para fins de comparação, os resultados obtidos para a amostra  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}_{\text{ativado}}$  foram incluídos.

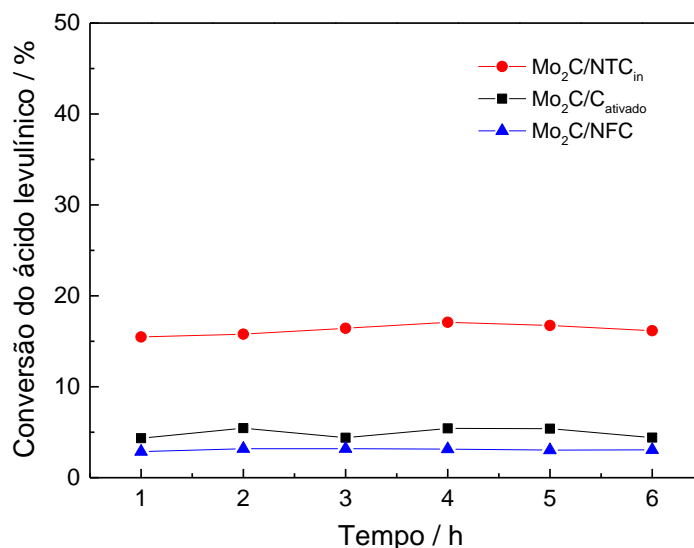


Figura 4.38 – Conversão de ácido levulínico em função do tempo de reação a 100 °C para os diversos catalisadores suportados em materiais carbonosos ( $P = 30$  bar de  $\text{H}_2$ ,  $\text{LHSV} = 3\text{h}^{-1}$ , carga 5 % (m/m)  $\text{AL}/\text{H}_2\text{O}$ ).

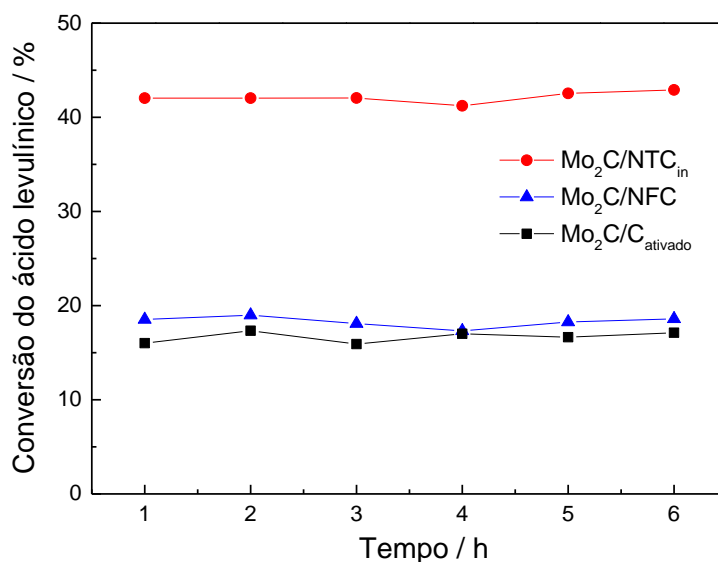


Figura 4.39 – Conversão de ácido levulínico em função do tempo de reação a 150 °C para os diversos catalisadores suportados em materiais carbonosos ( $P = 30$  bar de  $\text{H}_2$ ,  $\text{LHSV} = 3\text{h}^{-1}$ , carga 5 % (m/m)  $\text{AL}/\text{H}_2\text{O}$ ).

Pode-se observar na Figura 4.38 que a 100 °C os catalisadores  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}_{\text{ativado}}$  e  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NFC}$  apresentaram valores de conversão baixos ( $X_{\text{AL}} < 7\%$ ). Analogamente, a 150 °C esses catalisadores também apresentaram valores de conversão similares entre si e em torno de 16 %. Uma vez que esses catalisadores apresentaram valores de quimissorção de CO próximos (142 e 138  $\mu\text{mol}_{\text{CO}} \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ ), os valores de conversão semelhantes são explicados. Além disso, esses resultados mostram que não há influência do tamanho de partícula sobre a atividade catalítica, já que os catalisadores  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}_{\text{ativado}}$  e  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NFC}$  apresentam tamanhos médios de partícula de 1 e 3,4 nm, respectivamente.

Analisando-se os valores de conversão obtidos para o catalisador  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NTC}_{\text{in}}$  a 100 °C ( $X_{\text{AL}} \sim 16\%$ ) e 150 °C ( $X_{\text{AL}} \sim 42\%$ ) observa-se que estes são consideravelmente superiores aos apresentados pelos catalisadores  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}_{\text{ativado}}$  e  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NFC}$ . Considerando-se que a quimissorção de CO mede o número de sítios ativos presentes numa amostra, seria natural esperar, pelo fato da amostra  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NTC}_{\text{in}}$  ter um valor de quimissorção de CO inferior ao das outras amostras (17  $\mu\text{mol}_{\text{CO}} \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ ), que apresentasse valores de conversão do AL menores. O fato de os valores de conversão serem superiores ao esperado sugere, de imediato, que quando suportado em nanotubos de carbono, o carbeto de molibdênio apresenta propriedades catalíticas diferenciadas.

Os resultados dos testes realizados a 200 °C (Figura 4.40) confirmaram a superioridade catalítica da amostra  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NTC}_{\text{in}}$  em relação a  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}_{\text{ativado}}$  e  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NFC}$ . Cabe ressaltar que enquanto que nos resultados apresentados na Seção 4.4.1.1 onde foi reportada a desativação do catalisador  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}_{\text{ativado}}$  a 200 °C a escolha de tempo dos experimentos foi de 6 horas, os resultados reportados na Figura 4.40 foram obtidos para tempos de 24 horas ( $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}_{\text{ativado}}$  e  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NFC}$ ) e 50 horas ( $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NTC}_{\text{in}}$ ). A análise da Figura 4.40 revela que, de forma semelhante ao catalisador  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}_{\text{ativado}}$ , o  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NFC}$  também apresenta um comportamento típico de desativação parcial. Com efeito, os valores de conversão das amostras  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}_{\text{ativado}}$  e  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NFC}$  são constantes a partir de 10 horas de reação.

O fato das amostras  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}_{\text{ativado}}$  e  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NFC}$  não sofrerem desativação total sugere que nesses catalisadores possa haver dois tipos de sítios ativos – onde um sofre desativação e o outro não – ou que há um tipo de sítio que sofre desativação parcial.

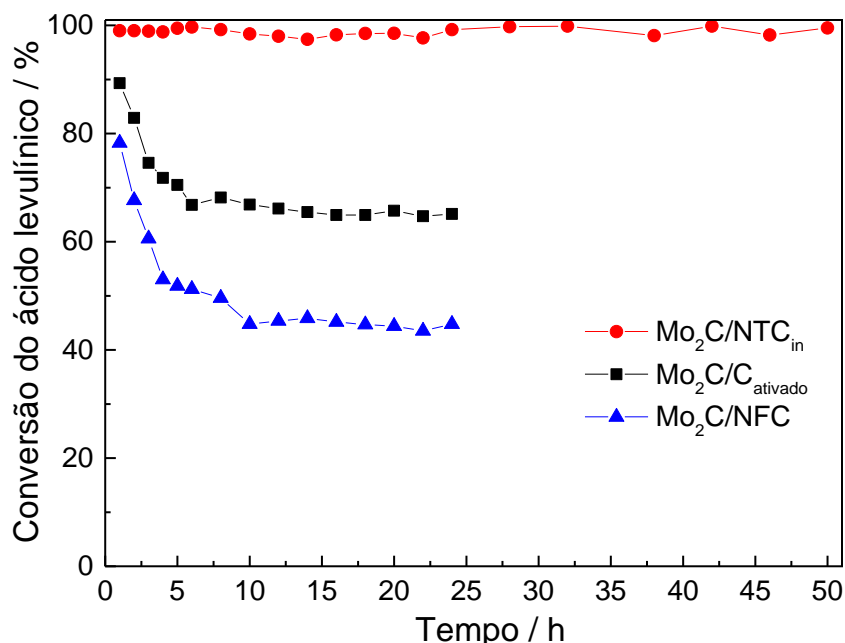


Figura 4.40 – Conversão de ácido levulínico em função do tempo de reação a 200 °C para os diversos catalisadores suportados em materiais carbonosos (P = 30 bar de H<sub>2</sub>, LHSV = 3h<sup>-1</sup>, carga 5 % (m/m) AL/H<sub>2</sub>O).

De forma contrária aos catalisadores Mo<sub>2</sub>C/C<sub>ativado</sub> e Mo<sub>2</sub>C/NFC, o catalisador Mo<sub>2</sub>C/NTC<sub>in</sub> não sofreu desativação em 50 h de reação e apresentou uma conversão quase que total ( $x_{AL} \sim 98\%$ ).

O comportamento diferenciado do catalisador Mo<sub>2</sub>C/NTC<sub>in</sub> em relação ao Mo<sub>2</sub>C/C<sub>ativado</sub> e Mo<sub>2</sub>C/NFC pode estar relacionado ao efeito de confinamento proporcionado pela localização das partículas de Mo<sub>2</sub>C no interior dos canais dos NTC conforme observado por MET. A localização das partículas de Mo<sub>2</sub>C no interior dos canais dos NTC proporciona condições eletrônicas e espaciais diferenciadas, conforme discutido anteriormente na Seção 4.3.4.

O comportamento catalítico distinto de partículas localizadas no interior dos canais de NTC resulta do fato que a curvatura da parede interna dos NTC (formados pelo enrolamento das folhas de grafeno) proporciona um ambiente eletronicamente modificado, já que essa curvatura conduz à deformação dos orbitais sp<sup>2</sup> hibridizados do carbono. Dessa forma, há um deslocamento na densidade de elétrons no sentido das paredes externas dos NTC de tal modo que as paredes côncavas internas se tornam eletrodeficientes em relação às paredes convexas externas (HADDON, 1993; UGARTE *et al.*, 1996). Assim, dependendo da localização das partículas, transferência de elétrons do ou para o metal pode ocorrer e desta forma influenciar diretamente a atividade catalítica.

De acordo com XIAO *et al.* (2015), as energias de adsorção de O<sub>2</sub>, CO e N<sub>2</sub> em partículas de metais de transição depositadas interna ou externamente a nanotubos de carbono são afetadas dependendo da localidade das partículas. Esses autores observaram que dependendo do metal e da molécula a ser adsorvida pode ocorrer um aumento ou diminuição da energia de adsorção em função da localização da partícula nos NTC.

De modo a comprovar ou não se o efeito de confinamento é responsável pelos resultados superiores de atividade apresentados pela amostra Mo<sub>2</sub>C/NTC<sub>in</sub>, sintetizou-se um catalisador onde as partículas de Mo<sub>2</sub>C foram propositalmente depositadas nas paredes externas dos nanotubos de carbono. Essa amostra será doravante denominada Mo<sub>2</sub>C/NTC<sub>out</sub> e também contém 20 % (m/m) de carvão de molibdênio. A metodologia empregada para a síntese desse catalisador é detalhada no Apêndice B onde também são apresentados resultados de caracterização. O procedimento de síntese consistiu, sucintamente, em impregnar os NTC com *p*-xileno de forma a se preencher os canais dos nanotubos e, em seguida, impregnar-se a solução de molibdênio. Desde que água e *p*-xileno são imiscíveis, espera-se que o molibdênio se deposite preferencialmente nas paredes externas dos NTC.

A Figura 4.41 mostra que a metodologia de síntese empregada alcançou o objetivo desejado de se ter as partículas de Mo<sub>2</sub>C localizadas preferencialmente nas paredes externas dos NTC.

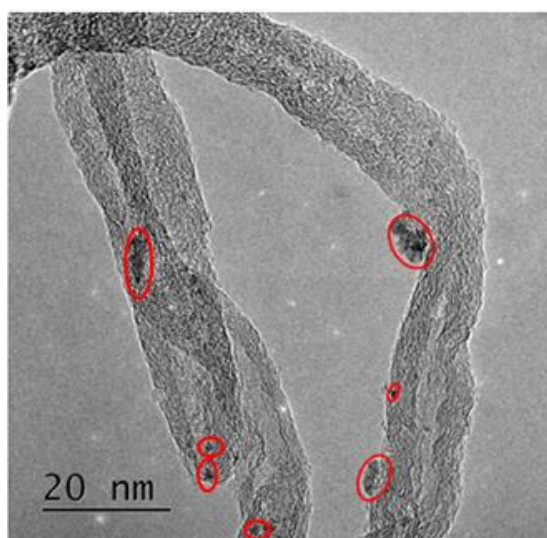


Figura 4.41 – Micrografia de microscopia eletrônica de transmissão da amostra 20 % Mo<sub>2</sub>C/NTC<sub>out</sub>. Em destaque as partículas de Mo<sub>2</sub>C que claramente se encontram localizadas nas paredes externas dos NTC.

A avaliação catalítica da amostra  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NTC}_{\text{out}}$  foi realizada nas mesmas condições que as demais amostras, sendo os resultados obtidos apresentados na Figura 4.42.

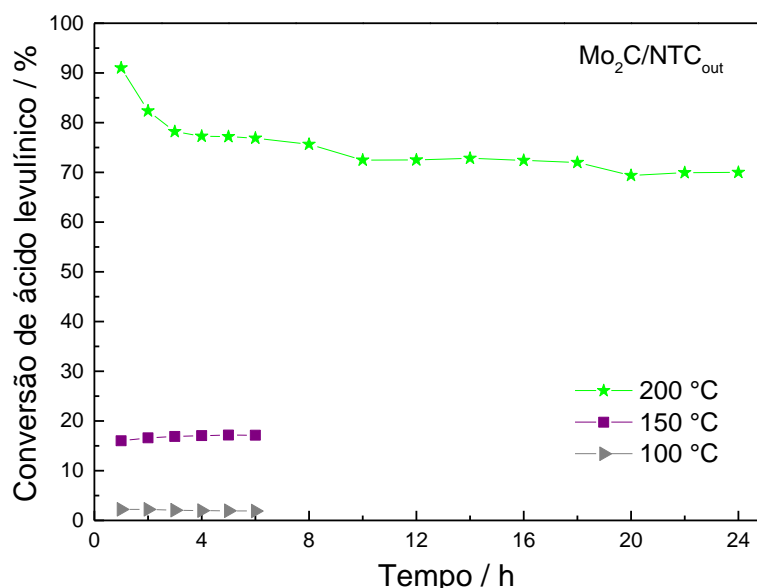


Figura 4.42 – Conversão de ácido levulínico em função do tempo para os testes empregando a amostra  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NTC}_{\text{out}}$  como catalisador a diferentes temperaturas de reação ( $P = 30$  bar de  $\text{H}_2$ ,  $\text{LHSV} = 3\text{h}^{-1}$ , carga 5 % (m/m)  $\text{AL}/\text{H}_2\text{O}$ ).

Para as temperaturas de reação de 100 e 150 °C os valores de conversão obtidos foram 2 % e 17 %, respectivamente, semelhantes aos obtidos para as amostras  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}_{\text{ativado}}$  e  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NFC}$ . Levando-se em consideração que a amostra  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NTC}_{\text{out}}$  apresentou valor de quimissorção de CO ( $95 \mu\text{mol}_{\text{CO}} \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ ) relativamente próximo aos obtidos para as amostras  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}_{\text{ativado}}$  e  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NFC}$  e que valores de quimissorção de CO semelhantes indicam, conforme mencionado anteriormente, que as diferentes amostras apresentam aproximadamente o mesmo número de sítios ativos, pode-se então concluir que a natureza do suporte carbonoso não influencia a atividade catalítica do  $\text{Mo}_2\text{C}$ . Com base nos resultados obtidos para as amostras contendo as partículas dentro e fora dos nanotubos de carbono pode-se concluir que o melhor desempenho catalítico é devido à localização das partículas.

Com efeito, comparando-se os resultados de atividade das amostras  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NTC}_{\text{out}}$  e  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NTC}_{\text{in}}$  fica evidente que a localização das partículas influi na atividade, confirmando a hipótese de que o efeito de confinamento proporciona um melhor desempenho catalítico.

Da mesma forma que nas amostras  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}_{\text{ativado}}$  e  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NFC}$ , a amostra  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NTC}_{\text{out}}$  apresentou desativação parcial quando a reação foi conduzida a 200 °C.

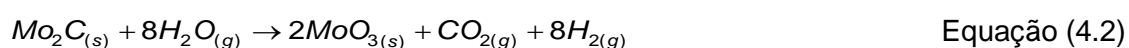


Este resultado indica que o efeito de confinamento além de conduzir a uma melhora da atividade, também evita a ocorrência da desativação.

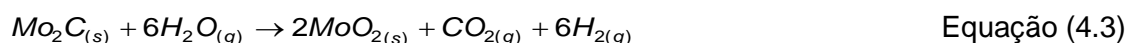
A desativação parcial observada indica que os catalisadores de Mo<sub>2</sub>C provavelmente possuem pelo menos dois tipos de sítios ativos. Com efeito, os resultados de TPD de CO mostraram que as amostras Mo<sub>2</sub>C/C<sub>ativado</sub> e Mo<sub>2</sub>C/CNF apresentaram sítios de naturezas distintas, já que se observa a formação de CO<sub>2</sub> em duas temperaturas distintas de dessorção, enquanto que o catalisador Mo<sub>2</sub>C/NTC<sub>in</sub> apresentou um único tipo de sítio ativo. Conforme sugerido, três hipóteses podem explicar a desativação parcial observada:

- oxidação da fase carbídica pela água;
- lixiviação da fase ativa;
- deposição de carbono.

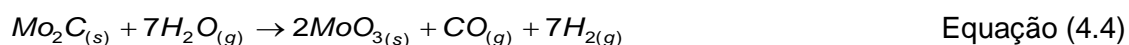
RUDDY *et al.* (2014) estudaram a oxidação de Mo<sub>2</sub>C pela água a 300 °C e concluíram que termodinamicamente essa reação é pouco favorável, conforme pode ser visto nas Equações 4.2 – 4.5 que mostram a energia livre de Gibbs para cada reação considerada. Além disso, se for levado em consideração que neste trabalho a reação foi conduzida a uma pressão de 30 bar de hidrogênio e a 200 °C, é mais improvável ainda a desativação tenha ocorrido por oxidação do Mo<sub>2</sub>C pela H<sub>2</sub>O. Assim, a primeira das hipóteses pode ser descartada.



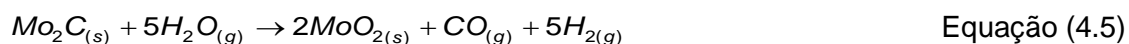
$$\Delta G_{\text{rxn},300^\circ\text{C}} = 179 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$\Delta G_{\text{rxn},300^\circ\text{C}} = -17 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$\Delta G_{\text{rxn},300^\circ\text{C}} = 197 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$\Delta G_{\text{rxn},300^\circ\text{C}} = 0,4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

A hipótese de que desativação está relacionada à lixiviação da fase ativa também pode ser descartada, uma vez que nenhuma quantidade apreciável de espécies de molibdênio foi detectada nas amostras efluentes do reator que foram analisadas por espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado (ICP).

Deste modo, a hipótese mais provável para explicar a desativação parcial observada é a deposição de carbono. Com efeito vários autores atribuem a formação de coque à desativação de catalisadores durante a reação de hidrogenação de AL para a produção de GVL (CHIA e DUMESIC, 2011; WETTSTEIN *et al.*, 2012; LUO *et al.*, 2013).

Antes de se discutir a natureza e possíveis rotas de formação das espécies de carbono responsáveis pela desativação parcial observada, é importante analisar a distribuição dos produtos formados em cada temperatura para cada um dos catalisadores e cujos resultados são apresentados nas Figuras 4.43 – 4.45.

Como pode ser visualizado, a 100 °C (Figura 4.43) as amostras Mo<sub>2</sub>C/C<sub>ativado</sub>, Mo<sub>2</sub>C/NFC e Mo<sub>2</sub>C/NTC<sub>out</sub> apresentam valores de seletividade de GVL abaixo de 90 % e, no caso do catalisador suportado em C<sub>ativado</sub>, os produtos não identificados representam uma considerável parcela dos produtos formados. Contudo, cabe ressaltar que essas catalisadores apresentaram baixos valores de conversão ( $X_{AL} \sim 5\%$ ) e desta forma, mesmo em pequenas quantidades, os subprodutos correspondem a uma grande fração. Já a amostra Mo<sub>2</sub>C/CNT<sub>in</sub>, que apresentou conversão mais elevada a 100 °C ( $\sim 16\%$ ), mostrou seletividade a GVL superior a 90 %.

Considerando-se que os valores de conversão obtidos para os catalisadores Mo<sub>2</sub>C/C<sub>ativado</sub>, Mo<sub>2</sub>C/CNF e Mo<sub>2</sub>C/NTC<sub>out</sub> são aproximadamente iguais em cada uma das temperaturas empregadas, então as diferenças observadas na distribuição e natureza dos produtos formados sugere que há uma participação do suporte na reação. Com efeito, a 100 °C as conversões obtidas para as amostras Mo<sub>2</sub>C/C<sub>ativado</sub>, Mo<sub>2</sub>C/NFC e Mo<sub>2</sub>C/NTC<sub>out</sub> são bastante próximas e a Figura 4.43 mostra que a formação de produtos não identificados foi maior para os dois primeiros, enquanto que na amostra Mo<sub>2</sub>C/NTC<sub>out</sub> a formação de produtos não identificados e  $\alpha$ -angélica lactona foi similar. O aumento da temperatura de reação conduziu, nos catalisadores Mo<sub>2</sub>C/C<sub>ativado</sub> e Mo<sub>2</sub>C/NFC a uma diminuição dos produtos não identificados, enquanto que no catalisador Mo<sub>2</sub>C/NTC<sub>out</sub> não.

Apesar dos resultados de atividade catalítica obtidos para os catalisadores Mo<sub>2</sub>C/C<sub>ativado</sub>, Mo<sub>2</sub>C/CNF e Mo<sub>2</sub>C/NTC<sub>out</sub> sugerirem que a natureza dos suportes não afeta a atividade da fase ativa, já que os valores de conversão foram similares entre eles para cada uma das temperaturas avaliadas, o mesmo não pode ser dito sobre a distribuição de produtos formados. Desta forma, é provável que as diferenças

observadas na distribuição dos produtos estejam associados à natureza dos suportes. Entretanto, em todos os casos o principal produto é a  $\gamma$ -valerolactona, o que faz dos catalisadores avaliados altamente seletivos.

Apesar de ter apresentado, em todas as temperaturas, valores de conversão bem superiores aos demais catalisadores, a amostra  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CNT}_{\text{in}}$  foi sempre bastante seletiva a GVL com valores superiores a 90 % (Figuras 4.44 e 4.45).

Cabe ressaltar que dentre os subprodutos identificados, o ácido pentanóico e o 1,4 pentanodiol são produtos de uma hidrogenação mais profunda, sugerindo que parte da GVL foi hidrogenada e sofreu a abertura do seu anel. Já a presença de valerolactol, possivelmente, também é decorrente de hidrogenação mais profunda do ácido levulínico, onde a carbonila é completamente hidrogenada e a molécula, então sofre ciclização. Já a presença de pequenas quantidades de angélica lactona, um dos possíveis intermediários de reação, pode indicar que esta reação estaria se processando pela rota da angélica lactona.

A presença de 1,4 pentanodiol pode indicar que a rota que envolve o intermediário  $\gamma$ -hidróxi valérico (GHV) também poderia estar ocorrendo. Levando-se em consideração que o GHV é um composto bastante instável (mesmo nas condições ambiente), isto é, converte-se rápida e espontaneamente em GVL (CORMA *et al.*, 2007; GEBOERS *et al.*, 2014; ALONSO *et al.*, 2013; BUI *et al.*, 2013), a sua detecção por cromatografia tem de ser analisada com cautela. Desse modo, não se pode inferir qual das rotas está se processando ou até mesmo se ambas estão competindo.

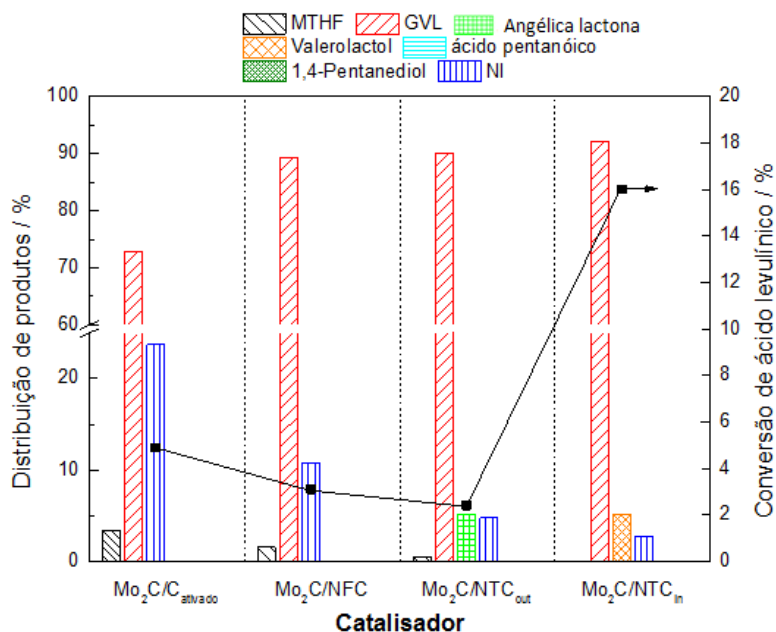


Figura 4.43 – Distribuição dos produtos de reação para o ponto inicial (1 hora de reação) para os diferentes catalisadores suportados em materiais carbonosos a 100 °C ( $P = 30$  bar de  $\text{H}_2$ ,  $\text{LHSV} = 3\text{h}^{-1}$ , carga 5 % (m/m) AL/ $\text{H}_2\text{O}$ ).

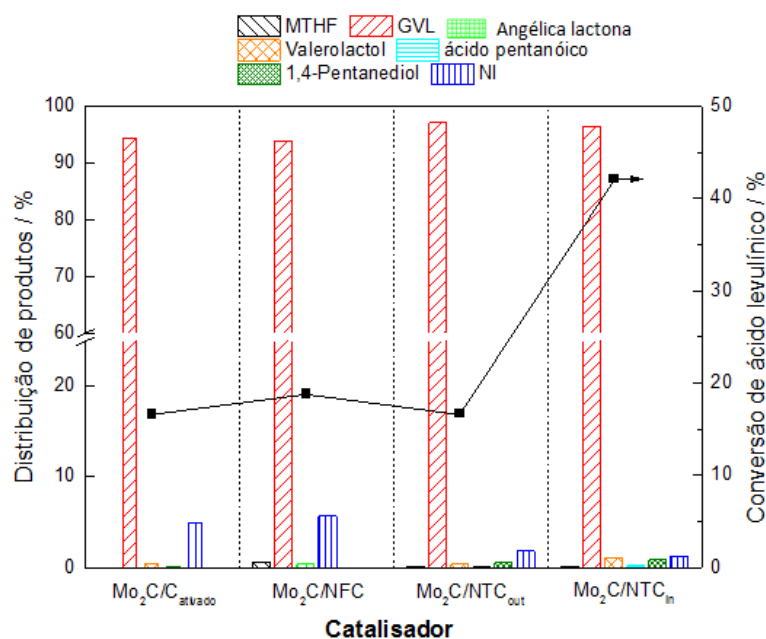


Figura 4.44 – Distribuição dos produtos de reação para o ponto inicial (1 hora de reação) para os diferentes catalisadores suportados em materiais carbonosos a 150 °C (P =30 bar de H<sub>2</sub>, LHSV = 3h<sup>-1</sup>, carga 5 % (m/m) AL/H<sub>2</sub>O).

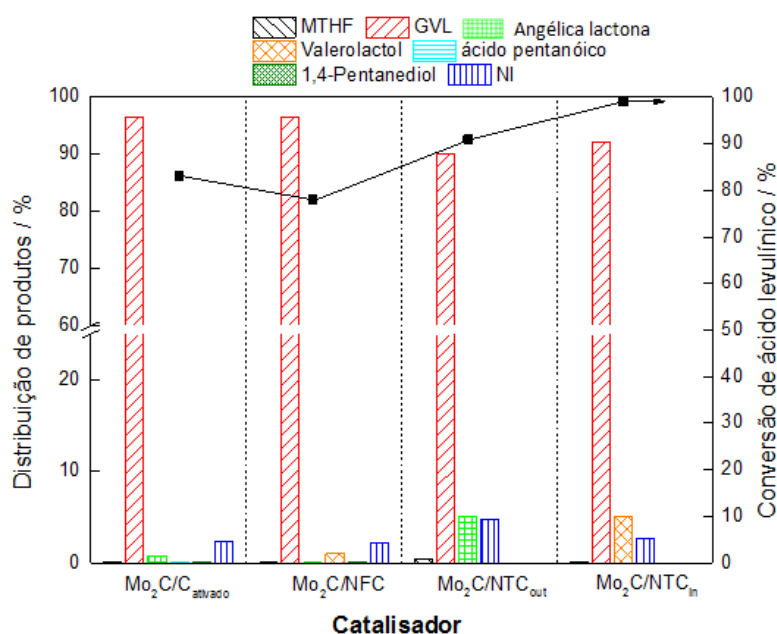


Figura 4.45 – Distribuição dos produtos de reação para o ponto inicial (1 hora de reação) para os diferentes catalisadores suportados em materiais carbonosos a 200 °C (P =30 bar de H<sub>2</sub>, LHSV = 3h<sup>-1</sup>, carga 5 % (m/m) AL/H<sub>2</sub>O).

#### 4.4.1.3. Cálculo da Energia de Ativação

A fim de se determinar a energia de ativação aparente da reação de hidrogenação do ácido levulínico empregando-se o catalisador Mo<sub>2</sub>C/CNT<sub>in</sub>, foi

realizado um teste catalítico a 30 bar de H<sub>2</sub> e variando-se a temperatura entre 150 e 200 °C, em intervalos de 10 °C sendo os valores de conversão de ácido levulínico em função do tempo apresentados na Figura 4.46.

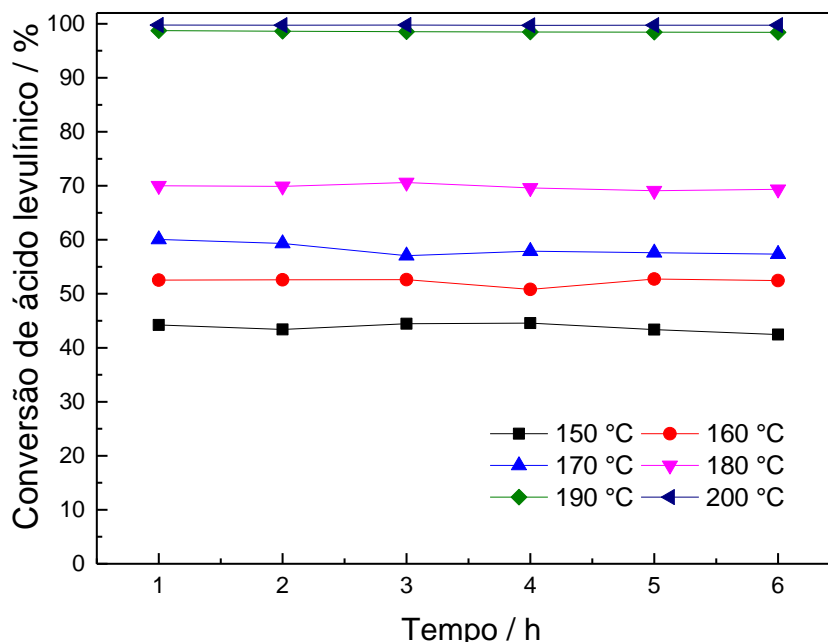


Figura 4.46 – Conversão de ácido levulínico em função do tempo de reação para a amostra 20 % Mo<sub>2</sub>C/NTC<sub>in</sub> a diferentes temperaturas (P =30 bar de H<sub>2</sub>, LHSV = 3h<sup>-1</sup>, carga 5 % (m/m) AL/H<sub>2</sub>O).

Assumindo-se o que a reação é de pseudo-primeira ordem já que a concentração de H<sub>2</sub> na superfície da partícula é muito maior do que a concentração do ácido levulínico, pode-se escrever as equações de taxa segundo as Equações 4.7 e 4.8.

$$(-r_{AL}) = F_{AL} \frac{dX_{AL}}{dW} \quad \text{Equação (4.7)}$$

$$(-r_{AL}) = k \cdot C_{AL0}(1 - X_{AL}) \quad \text{Equação (4.8)}$$

Na Equação 4.7 e 4.8, F<sub>AL</sub> é a vazão molar de ácido levulínico; W é a massa de catalisador; C<sub>AL0</sub> é a concentração molar inicial do ácido levulínico; X<sub>AL</sub> é a conversão de ácido levulínico e k é a velocidade específica de reação.

Igualando-se ambas as equações e resolvendo para k, chega-se a:

$$k_{AL} = \frac{F_{AL}}{W.C_{AL0}} \cdot (-\ln(1 - X_{AL})) \quad \text{Equação (4.9)}$$

Por outro lado, a velocidade específica da reação pode, também, ser escrita usando-se a equação de Arrhenius (Equação 4.10) que, quando igualada à Equação 4.9, resulta Equação 4.11. O fator pré-exponencial ( $k_0$ ) da equação de Arrhenius é um termo que incluiu, dentre alguns fatores, a frequência de colisão durante a reação e que apresenta uma dependência muito discreta com a temperatura sendo, por conta disso, considerado uma constante quando avaliada em faixas estreitas de temperatura (LAIDLER, 1984). Assim, a Equação 4.11 pode ser reescrita agrupando-se todas as constantes no termo  $k^*$ , conforme a Equação 4.12.

$$k_{AL} = k_0 \cdot e^{\frac{-Ea}{R.T}} \quad \text{Equação (4.10)}$$

$$k_0 \cdot e^{\frac{-Ea}{R.T}} = \frac{F_{AL}}{W.C_{AL0}} \cdot (-\ln(1 - X_{AL})) \quad \text{Equação (4.11)}$$

$$e^{\frac{-Ea}{R.T}} = k^* \cdot (-\ln(1 - X_{AL})) \quad \text{Equação (4.12)}$$

Aplicando-se o logaritmo natural à Equação 4.12, chega-se:

$$\ln[-\ln(1 - X_{AL})] = \ln\left(\frac{1}{k^*}\right) - \frac{Ea}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad \text{Equação (4.13)}$$

Empregando-se os resultados experimentais e a Equação 4.13 foi possível calcular o valor da energia de ativação aparente para todas as amostras avaliadas. A Figura 4.47 mostra a linearidade obtida para os valores experimentais durante a reação a diferentes temperaturas (150, 160, 170 e 180 °C) usando-se a amostra 20 % Mo/NTC<sub>in</sub>.

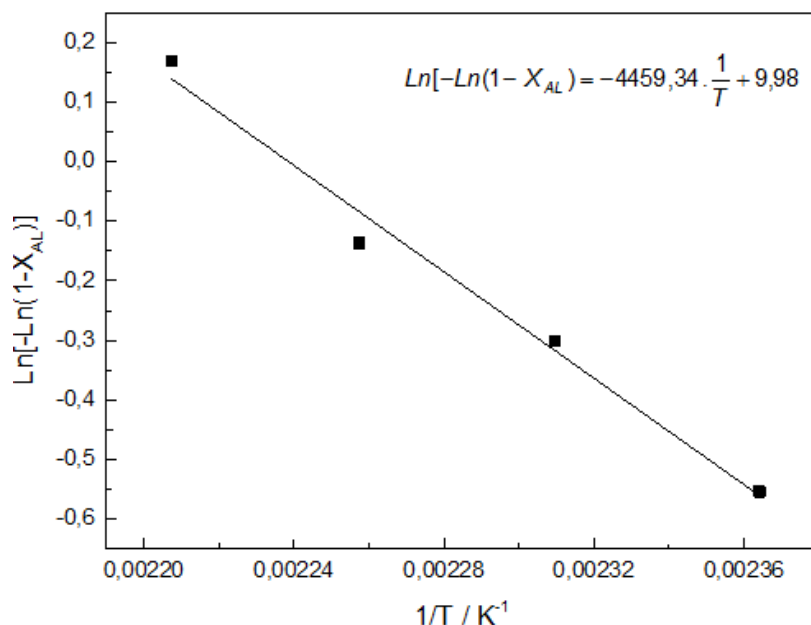


Figura 4.47 – Correlação entre  $\text{Ln}[-\text{Ln}(1-X_{\text{AL}})]$  e  $1/T$  para a reação de hidrogenação do ácido levulínico empregando  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NTC}_{\text{in}}$  e considerando um modelo cinético de pseudo-primeira ordem. Condições reacionais:  $P = 30$  bar de  $\text{H}_2$ ,  $\text{LHSV} = 3\text{h}^{-1}$  e  $T = 150, 160, 170$  e  $180$  °C.

Aplicando-se uma regressão linear aos pontos da Figura 4.45 determina-se os coeficientes linear e angular da reta e, desta forma, calcula-se a energia de ativação aparente da reação. De forma análoga, foram determinadas as energias de ativação para os demais catalisadores empregando as temperaturas de  $150, 160$  e  $170$  °C. Os valores obtidos são apresentados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Valores da energia de ativação aparente das amostras  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}_{\text{ativado}}$ ,  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NFC}$  e  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NTC}_{\text{out}}$  na reação de hidrogenação do ácido levulínico.

Amostra	$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$	$r^2$
20 % $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}_{\text{ativado}}$	34	0,9981
20 % $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NFC}$	32	0,9983
20 % $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NTC}_{\text{out}}$	41	0,9755
20 % $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NTC}_{\text{in}}$	37	0,9784

A análise dos valores da energia de ativação aparente calculada para todas as amostras revela que os valores obtidos são semelhantes e que as diferenças provavelmente estão dentro do erro experimental. Desse modo, pode-se concluir que o mecanismo de reação é o mesmo independentemente do suporte empregado.

Ressalta-se ainda que, os valores de energia de ativação aparente são similares ao de  $48 \text{ kJ mol}^{-1}$  reportado para o  $\text{Ru/C}_{\text{ativado}}$  suportado em carbono ativado (ABDELRAHMAN *et al.*, 2014).

#### 4.4.1.4. Comparação com o catalisador de rutênio

Tendo-se constatado que o carbeto de molibdênio apresenta atividade na reação de hidrogenação do ácido levulínico e que diversos resultados da literatura mostram que todos os catalisadores investigados o 5 %  $\text{Ru/C}_{\text{ativado}}$  é o mais ativo, resolveu-se avaliá-lo nas mesmas condições que as empregadas para os catalisadores à base de carbeto de molibdênio e, assim, determinar-se qual é o mais ativo.

Os resultados de atividade obtidos para o catalisador 5 %  $\text{Ru/C}_{\text{ativado}}$  na reação de hidrogenação do AL a GVL são apresentados na Figura 4.48.

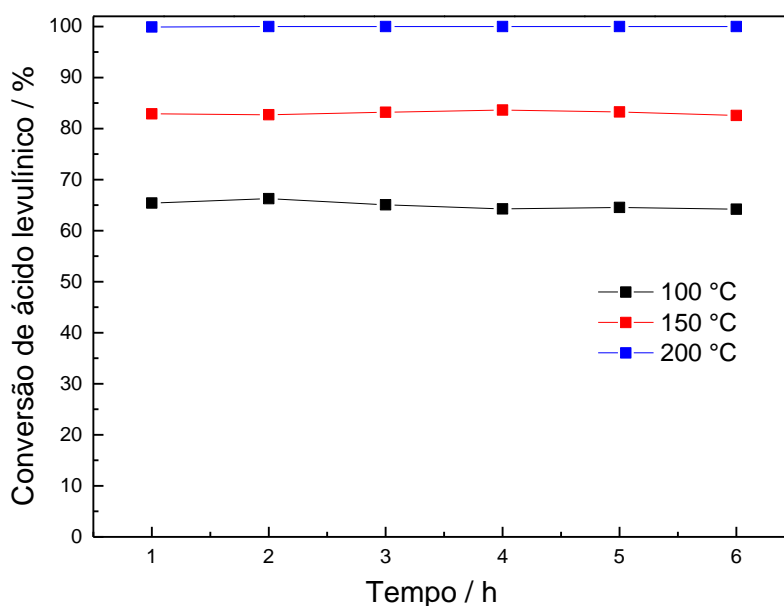


Figura 4.48 – Conversão de ácido levulínico em função do tempo para o catalisador 5 %  $\text{Ru/C}_{\text{ativado}}$  a diferentes temperaturas ( $P = 30 \text{ bar}$  de  $\text{H}_2$ ,  $\text{LHSV} = 3 \text{ h}^{-1}$ , carga = 5 % (m/m)  $\text{AL/H}_2\text{O}$ ).

A  $100 \text{ °C}$ , a conversão de ácido levulínico foi de aproximadamente 65 %, enquanto que para as temperaturas de  $150 \text{ °C}$  e  $200 \text{ °C}$ , os valores de  $X_{\text{AL}}$  foram de 83 e 100 %, respectivamente. Uma análise isolada desses resultados indicaria que o catalisador de rutênio é, sem dúvidas, superior ao catalisador  $\text{Mo}_2\text{C/CNT}_{\text{in}}$  em uma base em massa. Entretanto, com o intuito de comparar a atividade de cada um dos



sítios ativos de cada uma das amostras, calculou-se a taxa de rotação (*turnover frequency* – TOF).

O cálculo de TOF foi efetuado assumindo-se que a reação é, para ambos os catalisadores, de pseudo-primeira ordem e consistiu em se dividir o valor da taxa de reação pelo número específico de sítios ativos determinados por quimissorção de CO, empregando-se a Equação 3.8.

Na Tabela 4.7 são apresentados os valores calculados de TOF para as amostras 20 % Mo<sub>2</sub>C/NTC<sub>in</sub> e 5 % Ru/C<sub>ativado</sub> para as temperaturas de 100 e 150 °C. O valor de TOF para a temperatura de 200 °C não pôde ser calculado pois, neste caso, a conversão de ácido levulínico foi de 100 %.

Tabela 4.7 – Valores de TOF para as amostras 20 % Mo<sub>2</sub>C/NTC<sub>in</sub> e 5 % Ru/C. Condições reacionais: 30 bar de H<sub>2</sub>, LHSV = 3h<sup>-1</sup>, 5 % (m/m) AL em água.

Amostra	TOF (h <sup>-1</sup> )	
	100 °C	150 °C
20 % Mo <sub>2</sub> C/NTC <sub>in</sub>	4,8	10,3
5 % Ru/C <sub>ativado</sub>	2,8	2,3

Como pode ser visto na Tabela 4.7, os valores de TOF mostram claramente que o carbeto de molibdênio possui desempenho catalítico superior ao catalisador de rutênio para a reação de hidrogenação de ácido levulínico. Para a temperatura de reação de 150 °C, o valor de TOF da amostra Mo<sub>2</sub>C/NTC<sub>in</sub> (10,3 h<sup>-1</sup>) foi, significativamente superior ao apresentado pela amostra 5 % Ru/C (2,3 h<sup>-1</sup>).

A análise dos produtos formados empregando-se o catalisador de rutênio revelou a presença de diversos subprodutos em pequenas quantidades o que fez com que a sua seletividade fosse 88,3 % a 150 °C. Esse resultado está de acordo com o trabalho de Al-Shaal *et al.* (2012) onde os autores avaliaram o desempenho catalítico do catalisador 5 % Ru/C na reação de hidrogenação do ácido levulínico empregando água como solvente. A 130 °C e 12 bar de H<sub>2</sub>, os autores obtiveram uma conversão de ácido levulínico de 99,5 % e uma seletividade a GVL de 86,6 %.

Os resultados apresentados nesta seção permitem concluir que o sistema Mo<sub>2</sub>C/NTC<sub>in</sub> além de apresentar uma seletividade a GVL similar à do 5 % Ru/C<sub>ativado</sub>, possui uma atividade por sítio superior o que o transforma em uma alternativa potencial à utilização de metais nobres na produção de  $\gamma$ -valerolactona por hidrogenação do ácido levulínico.

#### 4.4.1.5. Influência do teor de carbeto - 5 % $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NTC}_{\text{in}}$ e 10 % $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NTC}_{\text{in}}$

De modo a se avaliar se o teor de carbeto de molibdênio afeta o desempenho catalítico do catalisador  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NTC}_{\text{in}}$ , foram preparados outros dois catalisadores contendo 5 % e 10 % (m/m)  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NTC}_{\text{in}}$  empregando a metodologia descrita na Seção 3.1.1. Os teores de 5 e 10 % foram escolhido para se esclarecer a hipótese de que elevados teores de carbeto podem conduzir ao bloqueio dos canais internos dos NTC e, desta forma, as partículas isoladas não participariam da reação. A princípio a utilização de menores teores de carbeto conduziria a um menor número de partículas isoladas nos canais dos NTC de tal modo que o valor da taxa de reação expressa por massa de carbeto seria diferente para cada um dos catalisadores. Caso o valor da taxa seja o mesmo, então a hipótese de inacessibilidade de algumas partículas pode ser descartada.

Ambas as amostras também foram caracterizadas por microscopia eletrônica de transmissão e os resultados mostram que, assim como na amostra 20 %  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NTC}_{\text{in}}$ , as partículas de carbeto encontram-se localizadas internamente aos nanotubos de carbono (Figuras 4.49 (A) e 4.49 (B)).

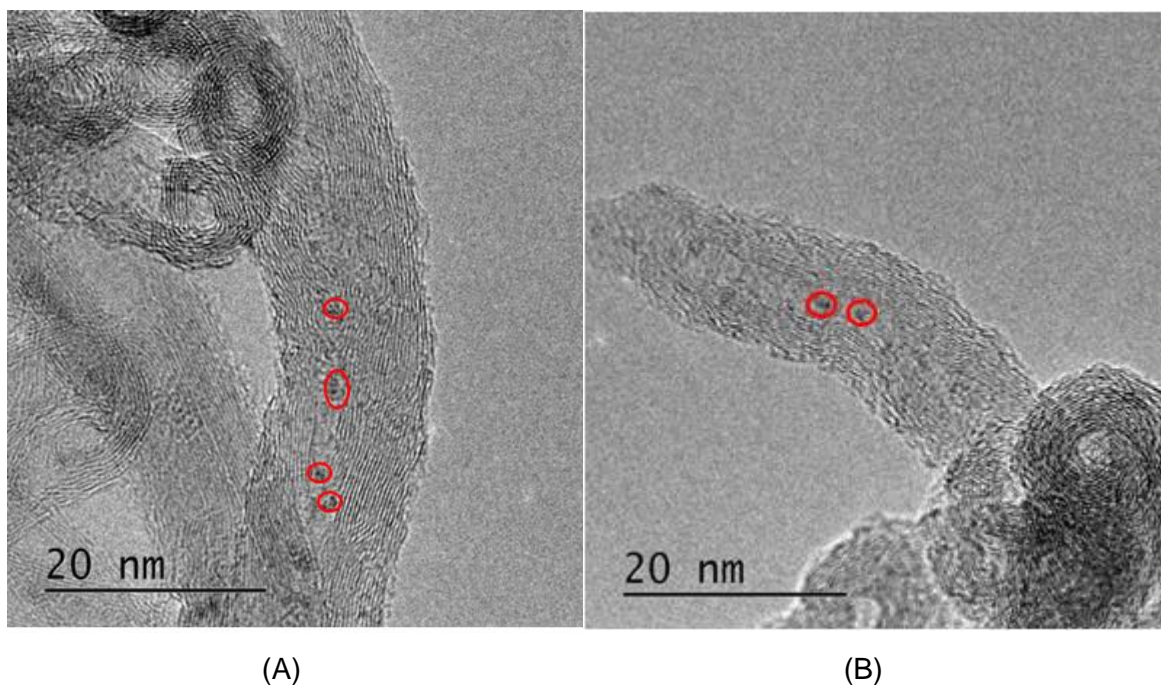


Figura 4.49 – Micrografias de microscopia eletrônica de transmissão das amostras 10 %  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NTC}_{\text{in}}$  (A) e 5 %  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NTC}_{\text{in}}$  (B).

A Figura 4.50 apresenta os valores de conversão de AL para as amostras 5 % (m/m) Mo<sub>2</sub>C/NTC<sub>in</sub>, 10 % (m/m) Mo<sub>2</sub>C/NTC<sub>in</sub> e 20 % (m/m) Mo<sub>2</sub>C/NTC<sub>in</sub> quando a reação foi conduzida a 150 °C.

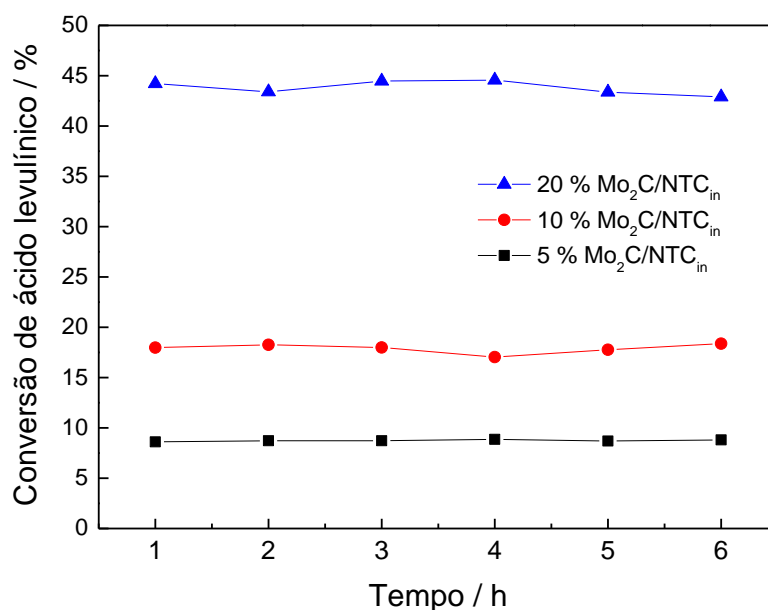


Figura 4.50 – Conversão de ácido levulínico com o tempo para as amostras contendo 5, 10 e 20 % de Mo<sub>2</sub>C dentro dos NTC a 150 °C (P =30 bar de H<sub>2</sub>, LHSV = 3h<sup>-1</sup>, carga = 5 % (m/m) Al/H<sub>2</sub>O).

Observa-se, da figura, que o aumento do teor da fase ativa foi acompanhado pelo aumento da conversão. Entretanto, o cálculo da taxa de reação expressa em termos de massa de fase ativa (Tabela 4.8) revela que independentemente do teor de carbeto o valor foi o mesmo.

Neste caso, o cálculo da atividade específica foi realizado com base na massa de carbeto de molibdênio presente em cada amostra. Os valores encontrados para cada uma das amostras com diferentes teores de Mo<sub>2</sub>C são apresentados na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 – Taxa de reação expressa em termos de massa de fase ativa para as amostras 5 % Mo<sub>2</sub>C/NTC<sub>in</sub>, 10 % Mo<sub>2</sub>C/NTC<sub>in</sub> e 20 % Mo<sub>2</sub>C/NTC<sub>in</sub>. Condições reacionais: 30 bar de H<sub>2</sub>, LHSV = 3h<sup>-1</sup>, 5 % (m/m) AL em água.

Amostra	Taxa de reação / μmol <sub>AL</sub> .g <sub>carb</sub> <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>
5 % Mo <sub>2</sub> C/NTC <sub>in</sub>	2,28
10 % Mo <sub>2</sub> C/NTC <sub>in</sub>	2,21
20% Mo <sub>2</sub> C/NTC <sub>in</sub>	2,21

Os valores de taxa obtidos indicam que a hipótese de que no catalisador 20 % Mo<sub>2</sub>C/NTC<sub>in</sub> algumas partículas estariam bloqueando os tubos pode ser descartada.

Apesar de não ter sido possível efetuar a contagem de um número mínimo de partículas para estimar os tamanhos médios do Mo<sub>2</sub>C nas amostras constatou-se que estes catalisadores apresentaram partículas menores que as existentes no 20 % de carbeto. As partículas neste caso mediram aproximadamente 1,1 nm em ambos os casos, isto é, 3 vezes menores que no caso de maior teor de carbeto o que está de acordo com o fato que é de conhecimento geral de que as reações de hidrogenação são insensíveis à estrutura. Além do mais, esses resultados permitem concluir que não efeitos difusivos consideráveis corroborando com a avaliação difusional apresentada no Apêndice C.

Por fim, todos os catalisadores apresentaram seletividades a GVL semelhantes, onde o produto de desejo, a GVL, representou mais de 90 % dos produtos obtidos em ambos os casos, conforme mostrado na Figura 4.51.

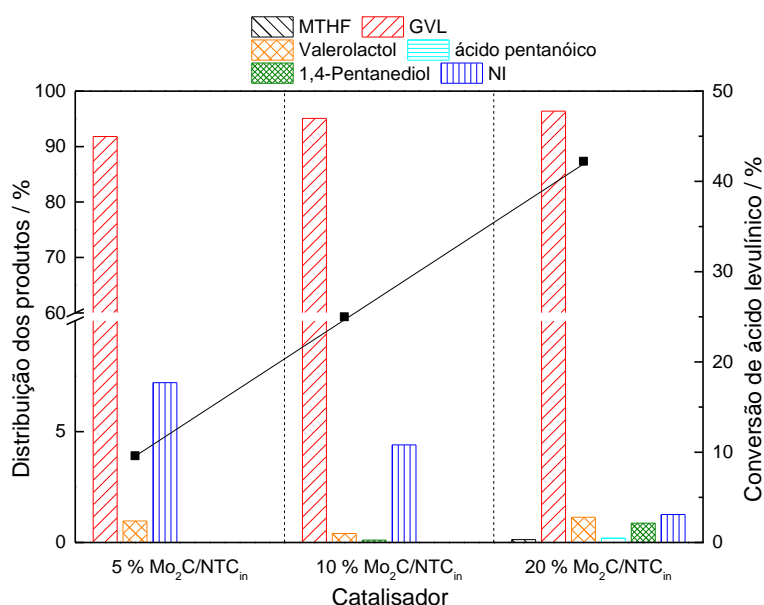


Figura 4.51 – Distribuição dos produtos de reação para as amostras 10 % Mo<sub>2</sub>C/NTC<sub>in</sub> e 5 % Mo<sub>2</sub>C/NTC<sub>in</sub> a 150 °C (P =30 bar de H<sub>2</sub>, LHSV = 3h<sup>-1</sup>, carga 5 % (m/m) Al/H<sub>2</sub>O).

#### 4.4.1.6. Uso de ácido fórmico como fonte de H<sub>2</sub>

Uma crítica comum à implementação da reação de hidrogenação do AL a GVL em uma biorefinaria é aquela relacionada ao fato de haver a necessidade de suprimento externa de H<sub>2</sub> molecular. Uma forma de contornar essa questão seria a geração *in situ* de H<sub>2</sub>. Isso poderia ser feito, por exemplo, usando-se cargas

compostas por ácido levulínico e ácido fórmico, já que o último pode ser cataliticamente decomposto segundo  $\text{HCO}_2\text{H} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ . Esta abordagem é muito interessante por não necessitar de um suprimento externo de  $\text{H}_2$  e por ambos os ácidos serem formados em proporções estequiométricas na reação de hidrólise ácida da biomassa. Em geral, os catalisadores metálicos usados na hidrogenação também são eficientes na promoção da reação de decomposição do ácido fórmico a hidrogênio e dióxido de carbono. Alguns trabalhos da literatura reportam que o  $\text{Mo}_2\text{C}$  é ativo na decomposição do AF (FLAHERTY *et al.*, 2010; LUO *et al.*, 2014b; SARAIVA, 2014)

Com base nesses fatos, investigou-se a possibilidade de utilização de ácido fórmico como fonte de hidrogênio na reação de hidrogenação do ácido levulínico empregando como carga de alimentação uma solução equimolar AL/AF. A amostra 20 %  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NTC}_{\text{in}}$  foi selecionado como catalisador e a reação foi conduzida a 30 bar de nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) e a uma temperatura de 150 °C sendo os resultados de conversão de ácido levulínico e de ácido fórmico apresentados na Figura 4.52.

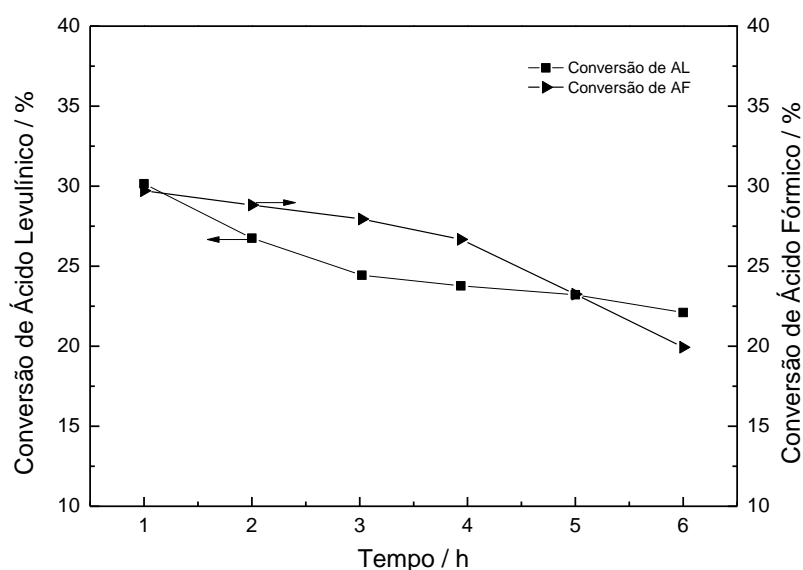


Figura 4.52 – Conversão de ácido levulínico e de ácido fórmico em função do tempo de reação para a amostra  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NTC}_{\text{in}}$  a 150 °C, 30 bar de  $\text{N}_2$ ,  $\text{LHSV} = 3\text{h}^{-1}$  e empregando uma solução aquosa equimolar de AL e AF (0,43 M) como carga.

Analisando-se as curvas de conversão da Figura 4.52 observa-se que inicialmente ambos os ácidos conversões de 30 %. Entretanto, de forma contrária ao que foi observado quando  $\text{H}_2$  molecular foi empregado (Figura 4.39), verifica-se que a utilização de AF como fonte de hidrogênio conduziu a uma desativação do catalisador. Essa desativação está, muito provavelmente, associada à perda de molibdênio por lixiviação devido ao baixo valor de pH da mistura reacional ( $\text{pH} < 1$ ). A hipótese de

lixiviação é reforçada quando se constata que a solução efluente ao reator apresentou coloração esverdeada, conforme mostrado na Figura 4.53.



Figura 4.53 – Coloração da solução efluente ao reator após a reação de hidrogenação do ácido levulínico usando ácido fórmico como fonte de hidrogênio. Condições: 150 °C, 30 bar de N<sub>2</sub>, LHSV = 3h<sup>-1</sup>, empregando uma solução aquosa equimolar de AF e AF (0,43 M) como carga.

#### **4.4.2. Catalisadores suportados em materiais óxidos**

A avaliação catalítica das amostras que fizeram uso de óxidos (SiO<sub>2</sub>, SBA-15, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) como suporte e do catalisador mássico foi conduzida nas mesmas condições que as empregadas na avaliação dos catalisadores suportados em materiais carbonosos: temperaturas de 100, 150 e 200 °C e pressão de hidrogênio de 30 bar.

##### **4.4.2.1. Influência do suporte**

De modo a verificar se os diversos óxidos empregados como suporte apresentam atividade catalítica na reação de hidrogenação do ácido levulínico testes catalíticos a 30 bar e 200 °C usando esses materiais. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 4.54 onde se observa que na condição mais drástica de reação os óxidos apresentaram baixos valores de conversão.

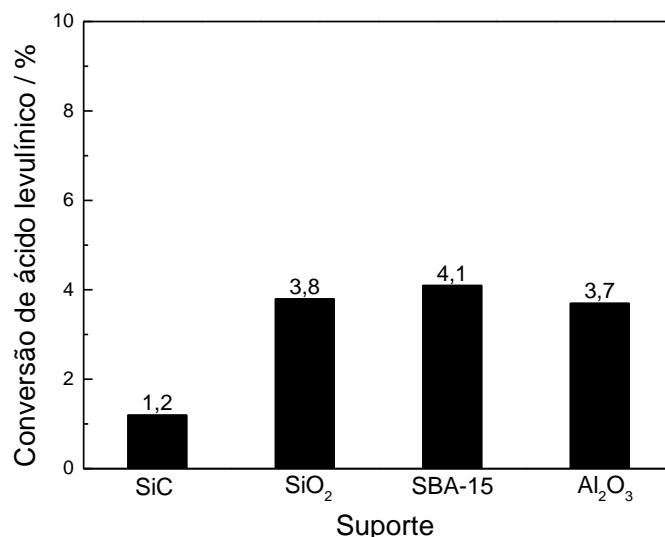


Figura 4.54 – Conversão de AL a 200 °C para SiC (inerte), SiO<sub>2</sub>, SBA-15 e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> empregados como suportes (30 bar H<sub>2</sub>, LHSV = 3h<sup>-1</sup> e com uma carga de 5 % (m/m) AL/H<sub>2</sub>O).

Os resultados da avaliação catalítica dos catalisadores Mo<sub>2</sub>C/SiO<sub>2</sub>, Mo<sub>2</sub>C/SBA-15, Mo<sub>2</sub>C/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Mo<sub>2</sub>C obtidos para as temperaturas de reação de 100 e 150 °C são apresentadas nas Figuras 4.55 e 4.57, respectivamente.

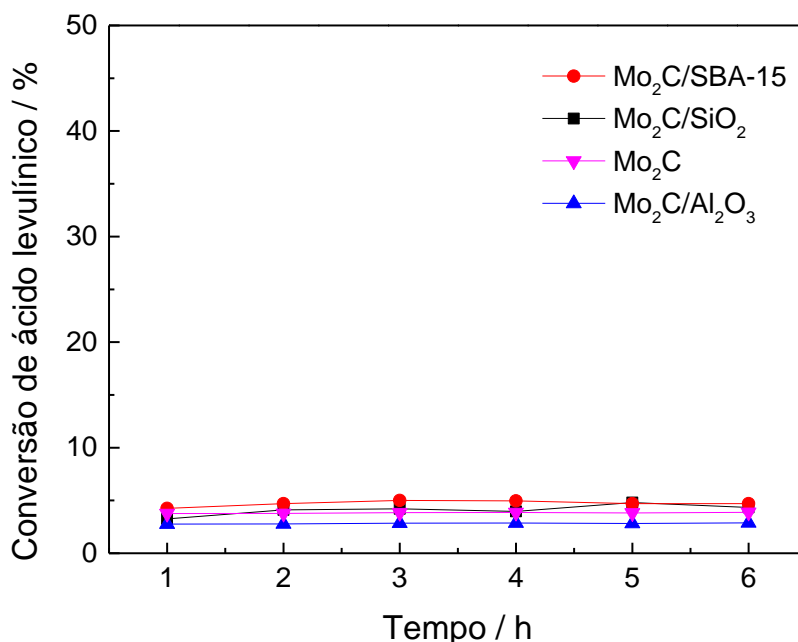


Figura 4.55 – Conversão de ácido levulínico em função do tempo de reação a 100 °C para os catalisadores Mo<sub>2</sub>C/SiO<sub>2</sub>, Mo<sub>2</sub>C/SBA-15, Mo<sub>2</sub>C/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Mo<sub>2</sub>C (P =30 bar de H<sub>2</sub>, LHSV = 3h<sup>-1</sup>, carga 5 % (m/m) AL/H<sub>2</sub>O).

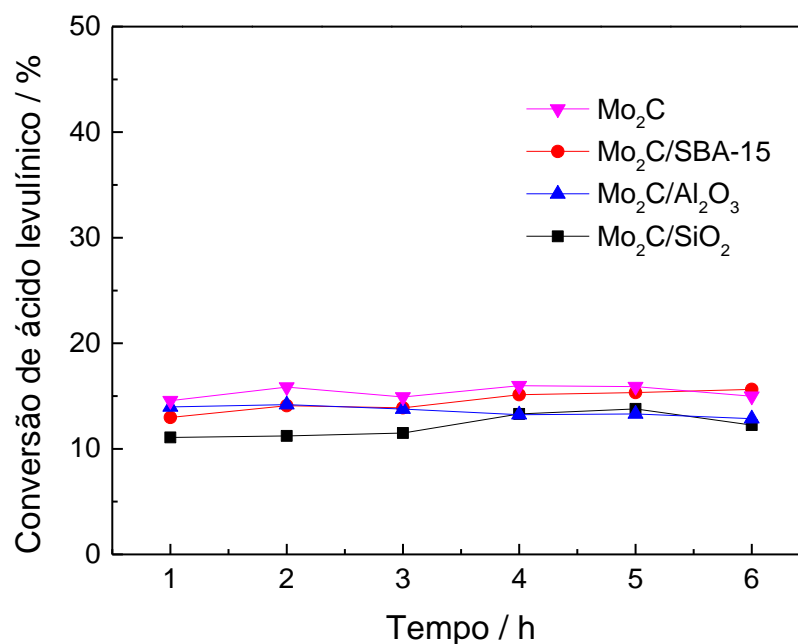


Figura 4.56 – Conversão de ácido levulínico em função do tempo de reação a 150 °C para os catalisadores Mo<sub>2</sub>C/SiO<sub>2</sub>, Mo<sub>2</sub>C/SBA-15, Mo<sub>2</sub>C/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Mo<sub>2</sub>C (P =30 bar de H<sub>2</sub>, LHSV = 3h<sup>-1</sup>, carga 5 % (m/m) AL/H<sub>2</sub>O).

As Figuras 4.55 e 4.56 mostram que independentemente da temperatura de reação empregada, o desempenho catalítico dos catalisadores suportados em óxidos e do mássico foram bastante semelhantes. Com efeito, na temperatura de 100 °C observou-se que a conversão de ácido levulínico não superou 5 % e que todos os catalisadores apresentaram a mesma performance. O mesmo ocorreu para a temperatura de reação de 150 °C onde os valores obtidos de conversão de AL foram bastante parecidos para os catalisadores Mo<sub>2</sub>C/SiO<sub>2</sub>, Mo<sub>2</sub>C/SBA-15, Mo<sub>2</sub>C/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Mo<sub>2</sub>C apresentando valores de 12,2 %, 14,5 %, 13,5 %, 15,3 %, respectivamente. Como essas amostras apresentam valores de quimissorção de CO similares (161, 173, 137 μmol<sub>CO</sub> g<sup>-1</sup><sub>cat</sub>) o que indica o mesmo número de sítios ativos, então os valores similares de conversão são explicados. Apesar de a amostra mássica não ter sido caracterizada por microscopia eletrônica de transmissão, dos resultados de DRX pode-se calcular o tamanho de cristalito empregando a equação de Scherrer (12 nm). Esse valor é muito superior aos determinados por MET e apresentados nas figuras 4.19, 4.21 e 4.23. Esse resultado mais uma vez evidencia o fato de que a reação é insensível à estrutura.

Os resultados dos testes conduzidos a 200 °C são apresentados na Figura 4.57 e mostram que os valores iniciais de conversão são semelhantes para todos os catalisadores. É importante chamar à atenção de que apesar dos valores de



conversão inicial dos catalisadores  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ ,  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SBA-15}$ ,  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Mo}_2\text{C}$  serem semelhantes entre si, os mesmo foram inferiores aos obtidos para as amostras suportadas em carbono ativado e nanofibras de carbono, o que pode estar associado aos diferentes graus de carburação observados pelos resultados de XANES e TPD de CO.

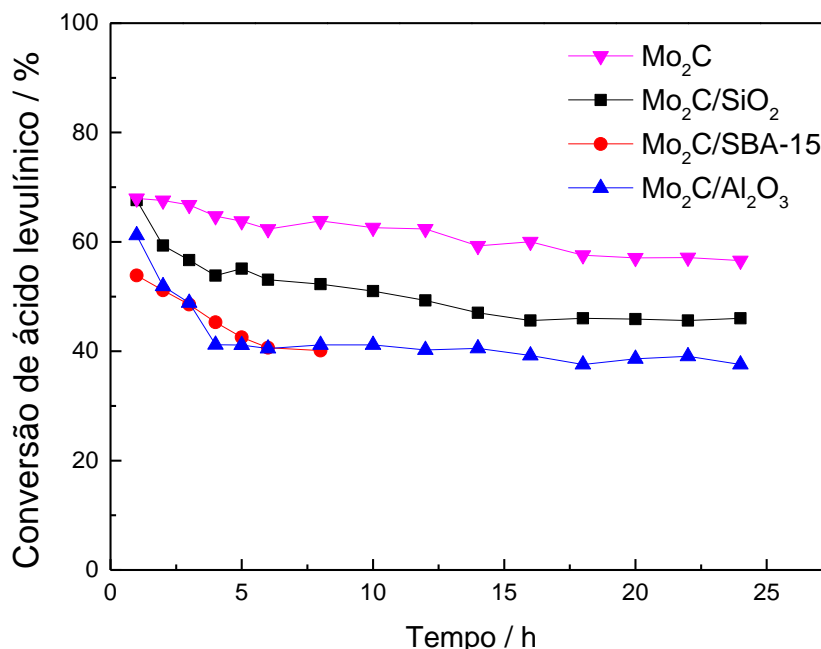


Figura 4.57 – Conversão de ácido levulínico em função do tempo de reação a 200 °C para os diversos catalisadores (P =30 bar de H<sub>2</sub>, LHSV = 3h<sup>-1</sup>, carga 5 % (m/m) AL/H<sub>2</sub>O).

Pode ser visto na Figura 4.57 que de forma semelhante ao que havia sido observado para as amostras  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}_{\text{ativado}}$  e  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NFC}$  os catalisadores  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ ,  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SBA-15}$ ,  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Mo}_2\text{C}$  apresentaram, a 200 °C, um comportamento típico de desativação com queda no valor da conversão inicial nas primeiras horas de reação. Após 7-8 horas de reação, a atividade catalítica das amostras permaneceu constante até ao fim do teste e, portanto, a desativação foi parcial. Apesar dos resultados de TPD de CO mostrarem, aparentemente, a presença de apenas um tipo de sítio para as amostras  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$  e  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , enquanto que para as amostras  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SBA-15}$  e  $\text{Mo}_2\text{C}$  foi mostrada a presença de mais de um tipo de sítio ativo, a desativação parcial sugere que em todos os casos há a presença de sítios com naturezas distintas.

No que diz respeito à distribuição de produtos, todos os catalisadores foram, em todas as temperaturas estudadas, altamente seletivos à formação de GVL. É importante notar que em todas as temperaturas de reação a conversão dos diversos

catalisadores foi aproximadamente a mesma, o que permite então que as distribuições de produtos observados possa ser comparadas.

Os resultados da distribuição dos produtos a 100 °C (Figura 4.58) mostram que o catalisador mássico foi o mais seletivo à formação de GVL e apresentou a menor formação de produtos não identificados.

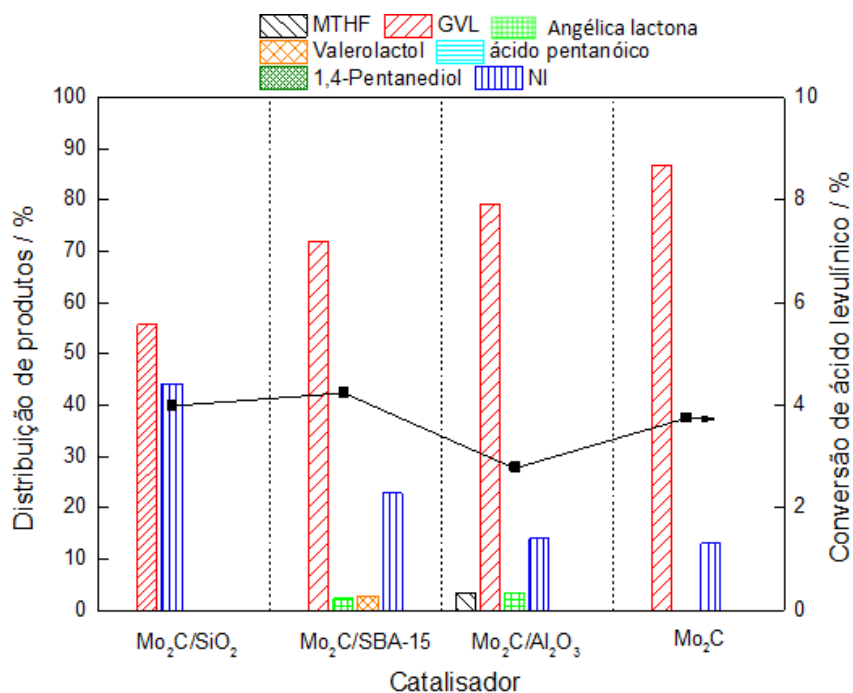


Figura 4.58 – Distribuição dos produtos de reação para o ponto inicial (1 hora de reação) para os diferentes catalisadores suportados em óxidos e mássico a 100 °C. P =30 bar de H<sub>2</sub>, LHSV = 3h<sup>-1</sup>, carga 5 % (m/m) AL/H<sub>2</sub>O).

A grande percentagem de produtos não identificados observada na temperatura de reação de 100 °C está relacionada aos baixos valores de conversão alcançados, na faixa de 3,5 a 4 %. Sob tais condições, as áreas cromatográficas são muito pequenas e não permitem uma identificação inequívoca dos compostos por espectrometria de massas. No entanto, os resultados da Figura 4.58 sugerem que a natureza do suporte influencia diretamente a percentagem de produtos não identificados.

Com o aumento da temperatura de reação para 150 e 200 °C houve um incremento na seletividade a GVL para todas as amostras, sendo os valores superiores a 90 %, conforme apresentado nas Figuras 4.59 e 4.60, respectivamente. Entre os produtos formados em menor proporção foi possível identificar a angélica lactona, valerolactol, 1,4 pentanodiol e ácido pentanóico. Em comparação com os catalisadores suportados em materiais carbonosos, os catalisadores Mo<sub>2</sub>C/SiO<sub>2</sub>,

Mo<sub>2</sub>C/SBA-15, Mo<sub>2</sub>C/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Mo<sub>2</sub>C mostraram-se tão seletivos quanto, apesar de apresentarem atividades catalíticas iniciais inferiores.

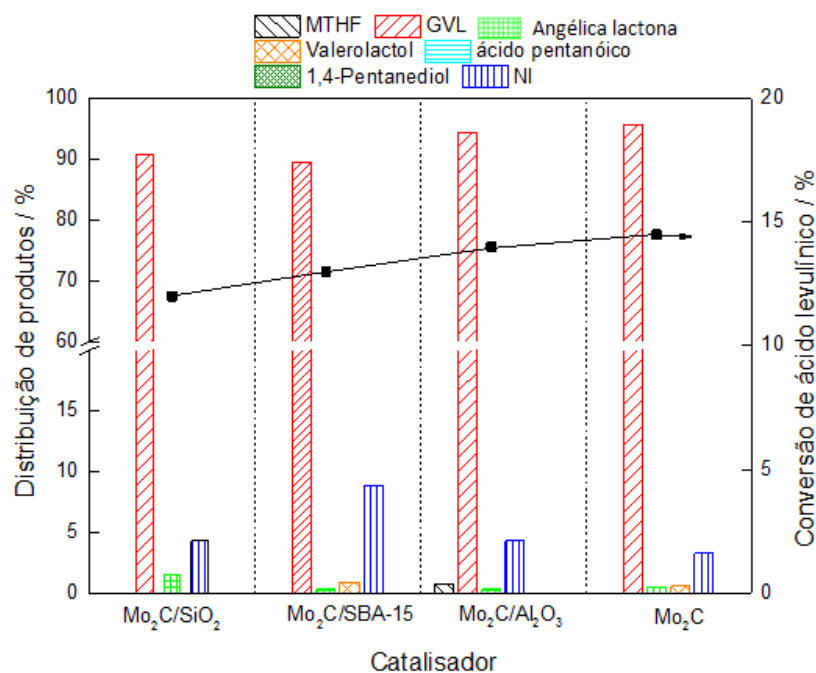


Figura 4.59 – Distribuição dos produtos de reação para o ponto inicial (1 hora de reação) para os diferentes catalisadores suportados em óxidos e mássico a 150 °C. P = 30 bar de H<sub>2</sub>, LHSV = 3h<sup>-1</sup>, carga 5 % (m/m) AL/H<sub>2</sub>O).

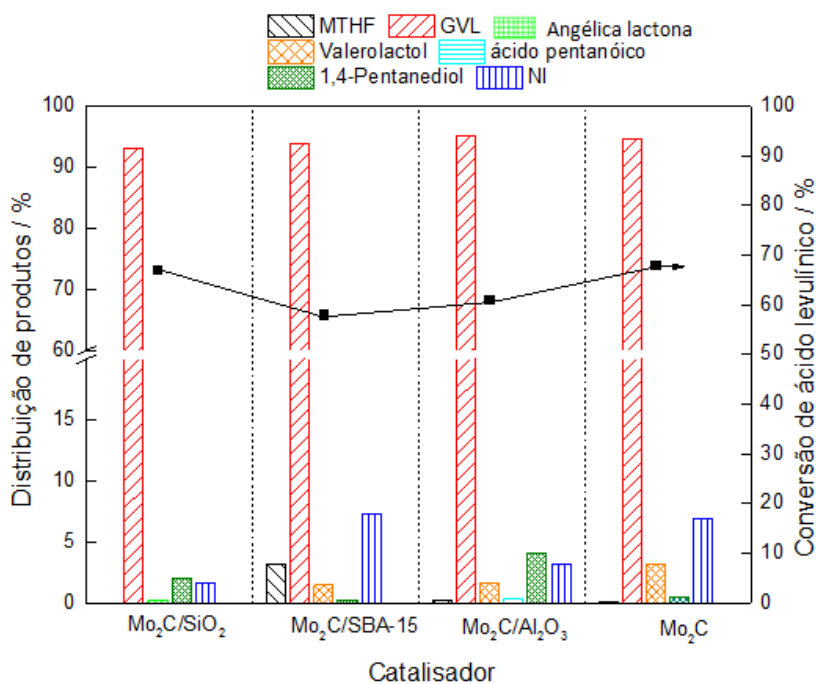


Figura 4.60 – Distribuição dos produtos de reação para o ponto inicial (1 hora de reação) para os diferentes catalisadores suportados em óxidos e mássico a 200 °C. P = 30 bar de H<sub>2</sub>, LHSV = 3h<sup>-1</sup>, carga 5 % (m/m) AL/H<sub>2</sub>O).

A energia de ativação aparente da reação de hidrogenação do ácido levulínico foi calculada para os catalisadores Mo<sub>2</sub>C/SiO<sub>2</sub>, Mo<sub>2</sub>C/SBA-15, Mo<sub>2</sub>C/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tendo-se encontrado os valores apresentados na Tabela 4.9. Esses valores são superiores aos calculados para as amostras suportadas em materiais carbonosos (Tabela 4.9), entretanto apresentam valores similares entre si.

Tabela 4.9 – Valores da energia de ativação aparente das amostras Mo<sub>2</sub>C/SiO<sub>2</sub>, Mo<sub>2</sub>C/SBA-15, Mo<sub>2</sub>C/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na reação de hidrogenação do ácido levulínico empregando-se as temperaturas de 150, 160 e 170 °C.

Amostra	E <sub>a</sub> / kJ mol <sup>-1</sup>	r <sup>2</sup>
20 % Mo <sub>2</sub> C/SiO <sub>2</sub>	42	0,9981
20 % Mo <sub>2</sub> C/SBA-15	47	0,9983
20 % Mo <sub>2</sub> C/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50	0,9755
Mo <sub>2</sub> C	61	0,9755

Por outro lado, o carbeto mássico apresentou um valor de energia de ativação aparente para a reação de hidrogenação do ácido levulínico consideravelmente superior tanto a dos catalisadores suportados em óxidos como nos suportados base de carbono.

#### **4.4.2.2. Influência da fase carbídica: fases alfa e beta**

Com o intuito de se avaliar um possível efeito da natureza da fase carbídica na reação de hidrogenação do ácido levulínico, comparou-se o desempenho catalítico das fases alfa (MoC<sub>(1-x)</sub>) e beta (Mo<sub>2</sub>C) do carbeto de molibdênio e empregando-se sílica como suporte. A escolha da sílica foi feita por duas razões: permitir a identificação dos picos de difração e minimizar as interações com a fase ativa. A metodologia empregada para a síntese da amostra α-MoC<sub>(1-x)</sub> é descrita em detalhes no Apêndice B. O difratograma da amostra α-MoC<sub>(1-x)</sub>/SiO<sub>2</sub> é mostrado na Figura 4.64.

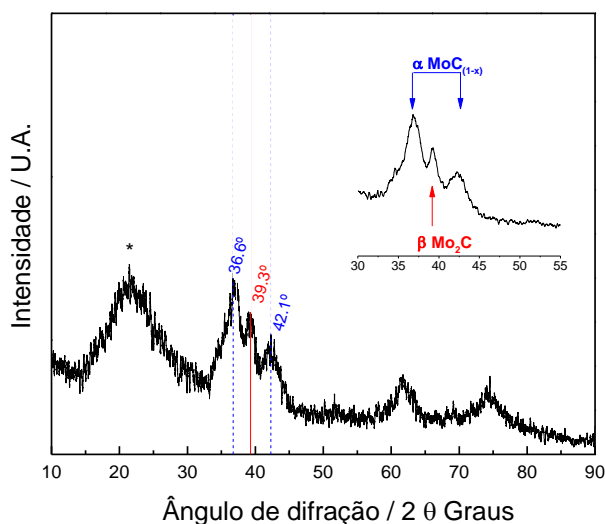


Figura 4.61 – Difratograma da amostra  $\text{MoC}_{(1-x)}/\text{SiO}_2$ .

Como pode ser visto no difratograma da Figura 4.61, de fato houve a formação da fase alfa, sendo que os picos de difração característicos desta fase (linhas tracejadas) estão de acordo com o reportado na literatura (BOUCHY *et al.*, 2000). Nota-se também, a co-formação da fase beta e que ocorre devido à carburação de  $\text{MoO}_2$  residual após o tratamento com hidrogênio, conforme descrito no Apêndice B.

O catalisador  $\text{MoC}_{(1-x)}/\text{SiO}_2$  foi avaliado na reação de hidrogenação do ácido levulínico empregando uma pressão de 30 bar de hidrogênio e as temperaturas de 100, 150 e 200 °C. Os resultados de conversão em função do tempo de reação são apresentados na Figura 4.62.

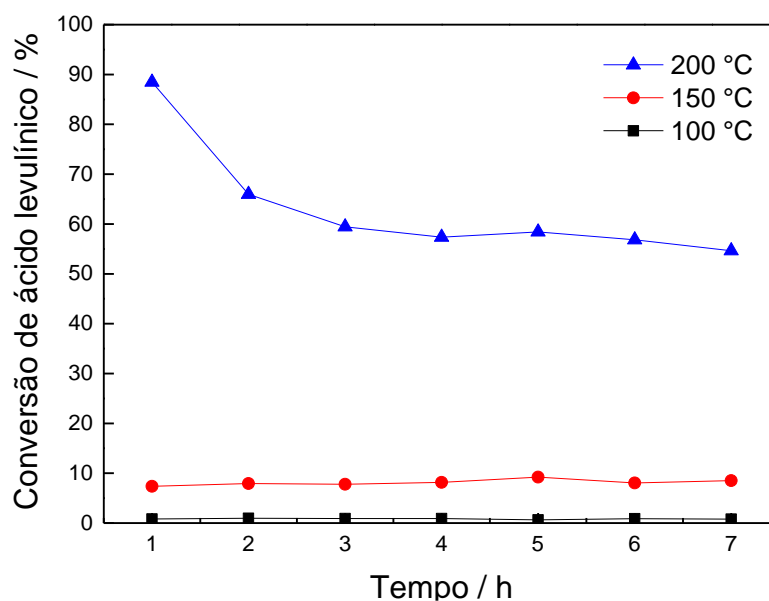


Figura 4.62 – Conversão de ácido levulínico em função do tempo para a amostra  $\alpha\text{-MoC}_{(1-x)}/\text{SiO}_2$  a diferentes temperaturas ( $P = 30$  bar de  $\text{H}_2$ ,  $\text{LHSV} = 3\text{h}^{-1}$ , carga 5 % (m/m)  $\text{AL}/\text{H}_2\text{O}$ ).

De forma semelhante ao observado para a fase beta (Seção 4.4.2.1), os valores de conversão a 100 e 150 °C são bastante baixos e, a 200 °C, o catalisador apresentou uma elevada conversão inicial que, no decorrer do teste catalítico sofreu uma redução considerável até, aparentemente, estabilizar em torno de 55 %.

Uma análise mais detalhada dos resultados obtidos para a reação realizada a 200 °C empregando os catalisadores  $\alpha$ -MoC<sub>(1-x)</sub>/SiO<sub>2</sub> e  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C/SiO<sub>2</sub> (Figura 4.63) mostra que a conversão inicial obtida para a amostra  $\alpha$ -MoC<sub>(1-x)</sub>/SiO<sub>2</sub> foi superior à obtida para a amostra  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C/SiO<sub>2</sub> indicando que a fase alfa é mais ativa do que a beta na reação de hidrogenação do ácido levulínico a gama valerolactona.

Por outro lado, a Figura 4.63 mostra que ambas as amostras apresentaram perfis ligeiramente distintos e que o catalisador  $\alpha$ -MoC<sub>(1-x)</sub>/SiO<sub>2</sub> apresentou uma desativação mais acentuada na primeira hora de reação, enquanto que para o catalisador  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C/SiO<sub>2</sub> essa desativação parcial se deu de forma mais atenuada.

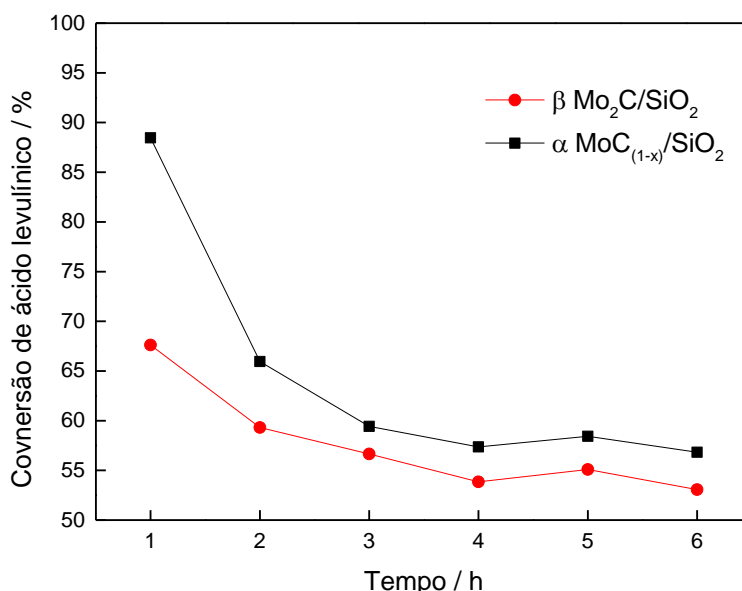


Figura 4.63 – Conversão de ácido levulínico em função do tempo para a amostra  $\alpha$ -MoC<sub>(1-x)</sub>/SiO<sub>2</sub> a 200 °C (P =30 bar de H<sub>2</sub>, LHSV = 3h<sup>-1</sup>, carga 5 % (m/m) AL/H<sub>2</sub>O).

Cabe ressaltar ainda que, apesar de apresentarem atividades iniciais diferentes, ambas as amostras mantiveram seus valores de conversão constantes e semelhantes após a desativação inicial, sendo que a diferença observada ao final das 6 horas de reação está dentro do experimental.

Assim, fica provado que independentemente da fase ativa e do suporte empregado, há a desativação parcial dos catalisadores.

#### 4.4.2.3. Estudo da desativação

A causa da desativação parcial observada para os catalisadores  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ ,  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SBA-15}$ ,  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Mo}_2\text{C}$ , assim como para os nas amostras suportadas em materiais carbonos ( $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}_{\text{ativado}}$ ,  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NTC}_{\text{out}}$ ,  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NFC}$ ) durante a realização da hidrogenação do ácido levulínico a 200 °C é investigada.

Como já mencionado, três seriam as hipóteses para justificar a desativação parcial observada: lixiviação de molibdênio; oxidação da fase carbídica pela água; e deposição de carbono na superfície da fase ativa. As duas primeiras foram descartadas, visto que nenhuma quantidade apreciável de espécies de Mo foi detectada nos produtos de reação e, a que oxidação do carbeto de molibdênio pela  $\text{H}_2\text{O}$  não é termodinamicamente favorável nas condições de reação empregadas.

Assim sendo, a hipótese mais plausível para a desativação parcial é aquela que supõe a formação de carbono polimérico que se deposita sobre um dos tipos de sítio ativo. Para que haja a formação de carbono polimérico há a necessidade da presença de sítios ácidos (ALONSO *et al.*, 2010). Assim, a hipótese de formação de carbono só seria verdadeira caso houvesse nos diferentes catalisadores a presença de dois tipos de sítios ácidos. Com efeito, SCHWARTZ *et al.* (2000) mostraram, por dessorção a temperatura programada de etilamina, que carbeto de molibdênio possui tanto sítios ácidos de Brønsted quanto de Lewis, estando o último em menor proporção.

Com base nisso e nos resultados de avaliação catalítica a 200 °C para todas as amostras exceto  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NTC}_{\text{in}}$  é razoável que a desativação está associada ou a uma forte adsorção ou à formação de carbono polimérico nos sítios ácidos de Lewis, conforme representado no esquema da Figura 4.64.

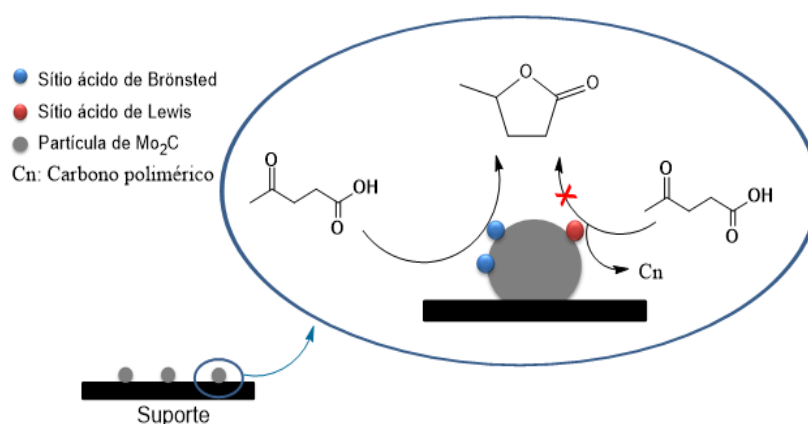


Figura 4.64 – Esquema da desativação para todas as amostras menos a amostra  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NTC}_{\text{in}}$ .

Esses fatos ajudariam a explicar também a estabilidade da amostra  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NTC}_{\text{in}}$ . Levando-se em consideração o fato de que o interior dos NTC de carbono é um ambiente eletronicamente modificado, poderia se supor a existência de uma doação eletrônica do tipo  $\text{NTC} \rightarrow \text{Mo}_2\text{C}$ , de tal forma que os sítios ácidos de Lewis seriam neutralizados e, desta forma, a formação do carbono polimérico seria inibida, não se observando desativação. Esquemáticamente (Figura 4.65).

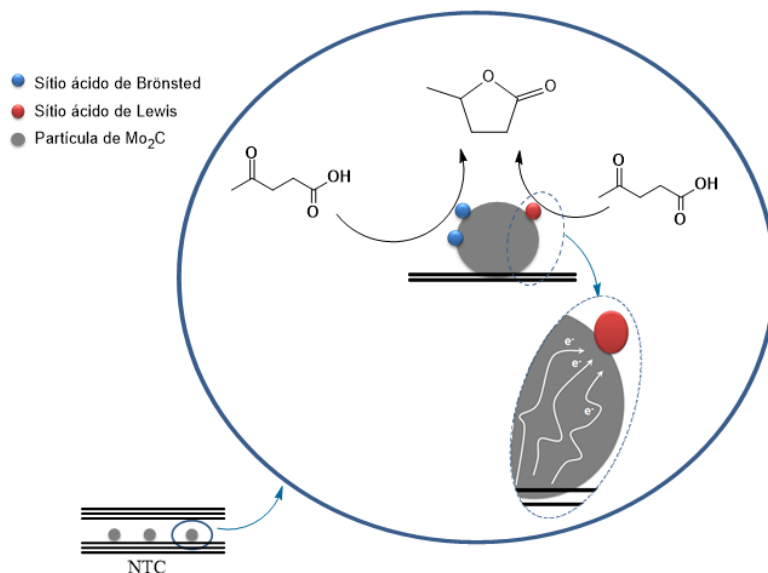


Figura 4.65 – Esquema da “neutralização” dos sítios ácidos de Lewis proposto para a amostra  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NTC}_{\text{in}}$ .

Para provar essa hipótese, duas abordagens poderiam ser efetuadas para se reativar o catalisador e ambas se baseiam na eliminação do carbono empregando atmosfera oxidante ou redutora para remover o carbono polimérico.

A utilização de uma atmosfera oxidativa ( $\text{O}_2$ ) levaria à queima do carbono formando  $\text{CO}$  e/ou  $\text{CO}_2$  e limparia a superfície do catalisador. Contudo, levando em conta a afinidade de carbeto de metais de transição por oxigênio, essa abordagem implicaria na oxidação da fase carbídica e, por isso, foi descartada.

Por outro lado, a utilização de uma atmosfera redutora ( $\text{H}_2$ ) em temperaturas moderadas permitiria a conversão do carbono em metano sem alterar a fase carbídica. Todavia, o emprego dessa metodologia na regeneração dos catalisadores  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}_{\text{ativado}}$ ,  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NTC}_{\text{out}}$ ,  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NFC}$  poderia conduzir à concomitante metanação dos respectivos suportes.

Baseando-se nesses fatos e admitindo-se que a fonte de desativação é mesma em todas as amostras, determinou-se que o estudo de regeneração seria realizado empregando-se a amostra suportada em alumina ( $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e usando  $\text{H}_2$  para promover a retirada do carbono superficial.



Cabe ressaltar que anteriormente previamente à realização do teste de reativação com  $H_2$ , fez-se um estudo com o catalisador  $Mo_2C/Al_2O_3$  para se garantir que nas condições de reativação empregadas não haveria perda de carbono carbídico por metanação. A determinação dessas condições baseou-se num teste onde, após ser sintetizada por TPC, a amostra  $Mo_2C/Al_2O_3$  foi aquecida sob corrente de hidrogênio puro até  $700\text{ }^\circ\text{C}$  usando-se uma rampa de aquecimento de  $1\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  e monitorando-se os gases efluentes aos reator por espectrometria e massas. O sinal dos íon  $m/z = 16$  e  $15$ , referentes ao metano, são apresentados na Figura 4.66.

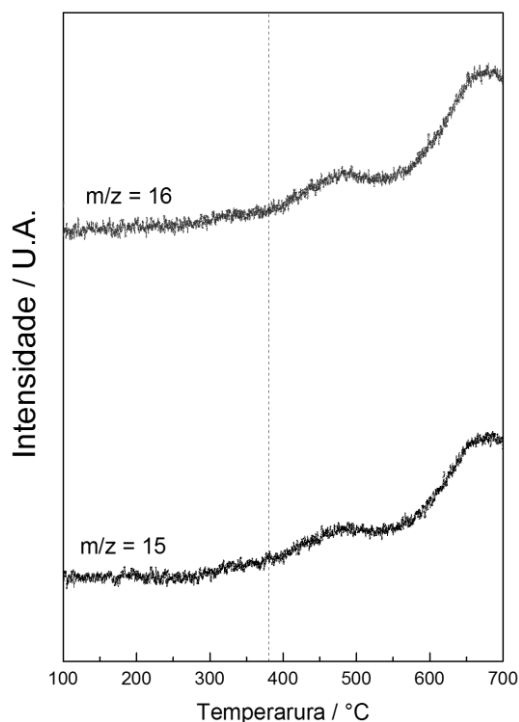


Figura 4.66 – Perfis de formação dos íon  $m/z = 16$  e  $15$  referentes ao metano durante tratamento com hidrogênio da amostra  $Mo_2C/Al_2O_3$ .

A Figura 4.66 mostra que a formação de metano inicia-se acima dos  $400\text{ }^\circ\text{C}$ . Desse modo, a regeneração do catalisador  $Mo_2C/Al_2O_3$  foi realizada a  $380\text{ }^\circ\text{C}/3\text{ h}$  (linha tracejada).

O teste de regeneração iniciou-se submetendo-se a amostras  $Mo_2C/Al_2O_3$ , sintetizada *in situ*, à reação de hidrogenação do ácido levulínico a  $200\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $30\text{ bar}$  de  $H_2$ ,  $LHSV = 3\text{ h}^{-1}$ . Os valores de conversão para o teste a  $200\text{ }^\circ\text{C}$  são apresentados na Figura 4.65 (A).

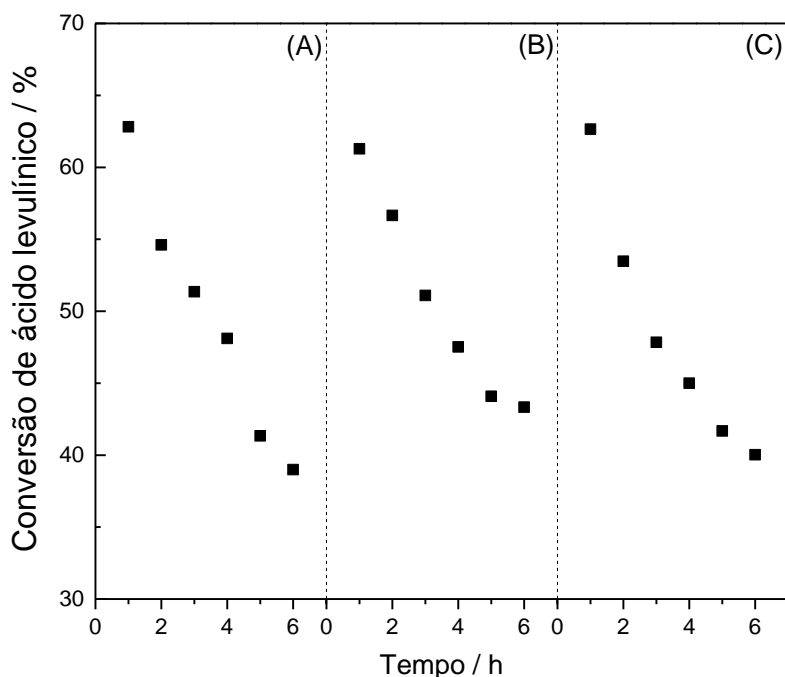


Figura 4.67 – Conversão de ácido levulínico com o tempo para a amostra  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$  após reação realizada a  $200\text{ }^\circ\text{C}$  (A), após primeira reativação (B) e após segunda reativação (C).  $P = 30\text{ bar}$  de  $\text{H}_2$ ,  $\text{LHSV} = 3\text{ h}^{-1}$ , carga de  $5\%$  (m/m)  $\text{AL}/\text{H}_2\text{O}$ .

Como pode ser visto na Figura 4.67 (A) e era de se esperar, o catalisador sofreu desativação durante as seis horas de reação. Após as seis horas de reação o sistema foi resfriado e toda a carga ( $5\%$  AL em água) purgada das linhas da unidade usando-se água. Feito isso, o leito catalítico foi seco (a  $110\text{ }^\circ\text{C}$ ) empregando-se corrente de hélio ( $100\text{ mL min}^{-1}$ ) e, em seguida aquecido até  $380\text{ }^\circ\text{C}$  sob corrente de hidrogênio puro e a temperatura mantida por 3 horas. Por fim, o sistema foi resfriado e a reação repetida sob as mesmas condições do teste inicial.

O resultado do teste catalítico realizado após este procedimento de regeneração é apresentado na Figura 4.67 (B) que se observa que a atividade inicial e o perfil de desativação é bastante semelhante ao do primeiro ciclo de desativação.

O processo de regeneração foi repetido e um novo ciclo de reação foi efetuado, tendo-se encontrado o mesmo comportamento dos casos anteriores (Figura 4.67 (C)).

Esses resultados confirmam que de fato há a formação de um carbono polimérico em um dos sítios ativos e que os mesmos podem ser regenerados. Além desses testes de regeneração a amostra pós reação foi analisada por espectroscopia Raman como tentativa de se detectar o carbono formado durante a reação. O espectro Raman obtido para a amostra  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$  usada é apresentado na Figura 4.68.

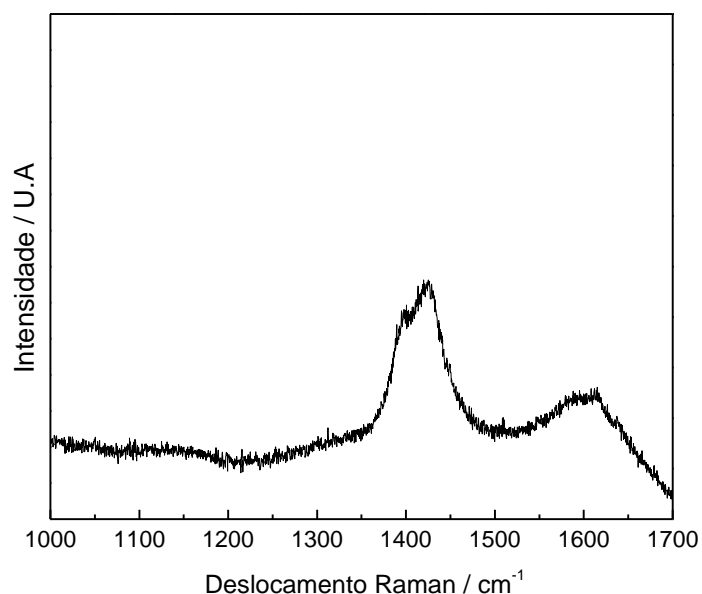


Figura 4.68 – Espectro Raman da amostra  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$  pós reação de hidrogenação do ácido levulínico a 200 °C.

O espectro representado na Figura 4.68 pode-se nitidamente observar a presença de duas bandas, uma próxima a  $1450\text{ cm}^{-1}$  e a outra em  $1600\text{ cm}^{-1}$ . De acordo com a literatura, bandas Raman em torno de  $1300\text{ cm}^{-1}$  e  $1600\text{ cm}^{-1}$  são características de materiais à base de carbono. Enquanto que a primeira banda está associada ao desordenamento do carbono (amorfo) e o segundo está relacionado à um carbono mais ordenado (BELIN E EPRON, 2005), sendo que a posição das bandas depende da natureza do carbono analisado. Assim, o deslocamento em relação à banda de  $1300\text{ cm}^{-1}$  observada para a amostra provavelmente está associado à formação de um carbono polimérico (FERRARI, 2007) .

As evidências apresentadas pelo teste de regeneração associadas à análise de espectroscopia Raman comprovam que de fato a desativação se dá por deposição de carbono em um dos sítios ativos das amostras.

## 5. Conclusões e Sugestões

Com base nos resultados obtidos e discutidos no Capítulo 4 desta tese, pode-se concluir que:

- A utilização da técnica de impregnação ao ponto úmido para a síntese do precursor do carbeto de molibdênio suportado em nanotubos de carbono conduziu ao confinamento das partículas de carbeto internamente aos nanotubos de carbono. A técnica de microscopia eletrônica de transmissão foi primordial para a visualização da localização das partículas;
- A reação de hidrogenação do ácido levulínico mostrou-se sensível à variação de pressão sendo que, na faixa de pressão estudada (30 a 50 bar de H<sub>2</sub>), foi constatado que a maior conversão de ácido levulínico foi obtida a 30 bar para a reação conduzida em reator operado de forma contínua e em regime *trickle-flow*. Já a temperatura influencia positivamente a conversão de ácido levulínico;
- O carbeto de molibdênio apresenta potencial satisfatório na conversão do ácido levulínico mostrando-se bastante ativo e seletivo a GVL. O seu desempenho catalítico é significativamente superior ao observado para o catalisador de rutênio (5 % Ru/C) em termos TOF, enquanto que o Mo<sub>2</sub>C é tão seletivo quanto o catalisador de Ru;
- Os diferentes materiais à base de carbono utilizados como suporte para o Mo<sub>2</sub>C apresentaram influência nos valores de conversão de conversão de AL a GVL. O desempenho catalítico superior apresentado pela amostra Mo<sub>2</sub>C/CNT<sub>in</sub> foi comprovadamente atribuído ao efeito de confinamento proporcionado pelo posicionamento interno aos NTC das partículas de carbeto de molibdênio;
- Os suportes à base de carbono (carbono ativado, nanotubos de carbono e nanofibras de carbono) apresentaram desempenho catalítico ligeiramente superior aos suportados em óxidos (SiO<sub>2</sub>, SBA-15 e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) na reação realizada a 200 °C e 30 bar de H<sub>2</sub>;
- Em termos de seletividade, a 150 e 200 °C, todas as amostras mostram-se igualmente seletivas sendo que os valores de seletividade a GVL foram sempre entre 90 e 96 %;

- A desativação parcial observada para o carbeto de molibdênio suportado em carbono ativado, nanofibras de carbono, sílica, SBA-15, alumina e no carbeto mássico ocorrem devido à deposição de carbono na superfície dos sítios ativos. O restabelecimento da atividade catalítica foi possível após tratamento térmico com hidrogênio. O efeito de confinamento observado para a amostra  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NTC}_{\text{in}}$  inibiu a desativação por deposição de carbono polimérico;
- O  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NTC}_{\text{in}}$  mostrou-se ativo também para reação de hidrogenação do ácido levulínico empregando ácido fórmico como fonte de hidrogênio. Contudo, foi observada desativação por lixiviação de molibdênio;
- A reação de hidrogenação do ácido levulínico mostrou-se insensível a estrutura do catalisador. Além disso, apresentou uma energia de ativação coerente com a literatura;

Para trabalhos futuros sugere-se:

- Empregar outros carbetos de metais de transição suportados, como por exemplo, carbeto de tungstênio;
- Utilizar uma metodologia diferente para a síntese de sílica mesoporosa (SBA-15) de modo a se obter um material que não tenha os canais bloqueados parcialmente e possa ser usado para avaliar um possível efeito de confinamento;
- Utilizar nanotubos de carbono com diferentes diâmetros a fim de se estudar mais detalhadamente o efeito de confinamento e a sua extensão;
- Avaliar o grau de carburação das diferentes amostras e correlacioná-lo com atividade catalítica.
- Realizar testes catalíticos dopando-se a carga reacional com um ácido inorgânico (por exemplo, ácido sulfúrico), a fim de se simular uma carga proveniente de uma hidrólise ácida de biomassa;

- Realizar a caracterização de dessorção a temperatura programada de etilamina para se estudar os sítios ácidos;
- Realizar um estudo teórico baseando-se na teoria funcional de densidade (DFT) para se determinar a forma mais provável com a qual ocorre a adsorção do ácido levulínico nos sítos ativos do carvão suportado e, com isso, propor um mecanismo de reação.

## 6. Referências

- Abdelrahman, O. A., Heyden, A., & Bond, J. Q. (2014). Analysis of kinetics and reaction pathways in the aqueous-phase hydrogenation of levulinic acid to form  $\gamma$ -Valerolactone over Ru/C. *ACS Catalysis*, 4(4), 1171–1181. doi:10.1021/cs401177p
- Alonso, D. M., Bond, J. Q., & Dumesic, J. a. (2010). Catalytic conversion of biomass to biofuels. *Green Chemistry*, 12(9), 1493. doi:10.1039/c004654j
- Alonso, D. M., Bond, J. Q., Serrano-Ruiz, J. C., & Dumesic, J. a. (2010). Production of liquid hydrocarbon transportation fuels by oligomerization of biomass-derived C9 alkenes. *Green Chemistry*, 12(6), 992. doi:10.1039/c001899f
- Alonso, D. M., Wettstein, S. G., & Dumesic, J. a. (2013). Gamma-valerolactone, a sustainable platform molecule derived from lignocellulosic biomass. *Green Chemistry*, 15(3), 584. doi:10.1039/c3gc37065h
- Al-Shaal, M. G., Wright, W. R. H., & Palkovits, R. (2012). Exploring the ruthenium catalysed synthesis of  $\gamma$ -valerolactone in alcohols and utilisation of mild solvent-free reaction conditions. *Green Chemistry*, 14(5), 1260. doi:10.1039/c2gc16631c
- Amarasekara, A. S., & Hasan, M. A. (2015). Pd / C catalyzed conversion of levulinic acid to  $\gamma$  -valerolactone using alcohol as a hydrogen donor under microwave conditions. *CATCOM*, 60(75992), 5–7. doi:10.1016/j.catcom.2014.11.009
- Balla, P., Perupogu, V., Vanama, P. K., & Komandur, V. C. (2015). Hydrogenation of biomass-derived levulinic acid to  $\gamma$ -valerolactone over copper catalysts supported on ZrO<sub>2</sub>. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, (August 2014), n/a–n/a. doi:10.1002/jctb.4643
- Belin, T., & Epron, F. (2005). Characterization methods of carbon nanotubes: A review. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 119, 105–118. doi:10.1016/j.mseb.2005.02.046
- Besson, M., Gallezot, P., & Pinel, C. (2014). Conversion of biomass into chemicals over metal catalysts. *Chemical Reviews*, 114(3), 1827–70. doi:10.1021/cr4002269

- Bitter, J. H. (2010). Nanostructured carbons in catalysis a Janus material—industrial applicability and fundamental insights. *Journal of Materials Chemistry*, *20*, 7312. doi:10.1039/c0jm00492h
- Bond, J. Q., Alonso, D. M., Wang, D., West, R. M., & Dumesic, J. a. (2010). Integrated catalytic conversion of gamma-valerolactone to liquid alkenes for transportation fuels. *Science (New York, N.Y.)*, *327*(February), 1110–1114. doi:10.1126/science.1184362
- Bouchy, C., Hamid, S. B. D., & Derouane, E. G. (2000). A new route to the metastable FCC molybdenum carbide a -MoC 1 2 x, (September 1999), 125–126.
- Bourne, R. A., Stevens, J. G., Ke, J., & Poliakoff, M. (2007). Maximising opportunities in supercritical chemistry: the continuous conversion of levulinic acid to c - valerolactone in CO 2, 2, 4632–4634. doi:10.1039/b708754c
- Bozell, J. J. (2010). Chemistry. Connecting biomass and petroleum processing with a chemical bridge. *Science (New York, N.Y.)*, *329*(5991), 522–3. doi:10.1126/science.1191662
- Bozell, J. J., Moens, L., Elliott, D. ., Wang, Y., Neuenschwander, G. ., Fitzpatrick, S. ., ... Jarnefeld, J. . (2000). Production of levulinic acid and use as a platform chemical for derived products. *Resources, Conservation and Recycling*, *28*(3-4), 227–239. doi:10.1016/S0921-3449(99)00047-6
- Bozell, J. J., & Petersen, G. R. (2010). Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates—the US Department of Energy’s “Top 10” revisited. *Green Chemistry*, *12*(4), 539. doi:10.1039/b922014c
- Bridgwater, a. V. (2012). Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Bioenergy*, *38*, 68–94. doi:10.1016/j.biombioe.2011.01.048
- Bui, L., Luo, H., Gunther, W. R., & Román-Leshkov, Y. (2013). Domino reaction catalyzed by zeolites with Brønsted and Lewis acid sites for the production of γ-valerolactone from furfural. *Angewandte Chemie (International Ed. in English)*, *52*(31), 8022–5. doi:10.1002/anie.201302575
- Castillejos, E., Debouttière, P. J., Roiban, L., Solhy, A., Martinez, V., Kihn, Y., ... Serp, P. (2009). An efficient strategy to drive nanoparticles into carbon nanotubes and



the remarkable effect of confinement on their catalytic performance. *Angewandte Chemie - International Edition*, 48(Figure 1), 2529–2533. doi:10.1002/anie.200805273

Cavinato, G., & Toniolo, L. (1990). *G. cavinato*, 58, 251–267.

Chalid, M., Broekhuis, a. a., & Heeres, H. J. (2011). Experimental and kinetic modeling studies on the biphasic hydrogenation of levulinic acid to  $\gamma$ -valerolactone using a homogeneous water-soluble Ru-(TPPTS) catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 341(1-2), 14–21. doi:10.1016/j.molcata.2011.04.004

Chen, J. G. (1996). Carbide and Nitride Overlayers on Early Transition Metal Surfaces: Preparation, Characterization, and Reactivities. *Chemical Reviews*. doi:10.1021/cr950232u

Chen, W., Chen, W., Fan, Z., Fan, Z., Pan, X., Pan, X., ... Bao, X. (2008). Effect of Confinement in Carbon Nanotubes on the Activity of Fischer-Tropsch Iron Catalyst, (10), 9414–9419.

Chen, W., Pan, X., & Bao, X. (2007). Tuning of redox properties of iron and iron oxides via encapsulation within carbon nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*, 129(23), 7421–7426. doi:10.1021/ja0713072

Chen, W.-F., Wang, C.-H., Sasaki, K., Marinkovic, N., Xu, W., Muckerman, J. T., ... Adzic, R. R. (2013). Highly active and durable nanostructured molybdenum carbide electrocatalysts for hydrogen production. *Energy & Environmental Science*, 6(3), 943. doi:10.1039/c2ee23891h

Chia, M., & Dumesic, J. a. (2011). Liquid-phase catalytic transfer hydrogenation and cyclization of levulinic acid and its esters to  $\gamma$ -valerolactone over metal oxide catalysts. *Chemical Communications (Cambridge, England)*, 47(44), 12233–5. doi:10.1039/c1cc14748j

Chia, M., & Dumesic, J. A. (2011). Liquid-phase catalytic transfer hydrogenation and cyclization of levulinic acid and its esters to gamma-valerolactone over metal oxide catalysts. *Chemical Communications*, 47, 12233–12235. doi:Doi 10.1039/C1cc14748j

- Climent, M. J., Corma, A., & Iborra, S. (2014). Conversion of biomass platform molecules into fuel additives and liquid hydrocarbon fuels. *Green Chemistry*, 16(2), 516. doi:10.1039/c3gc41492b
- Corma, A., Iborra, S., & Velty, A. (2007). Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals. *Chemical Reviews*, 107(6), 2411–502. doi:10.1021/cr050989d
- Dahl, T. W., Chappaz, A., Fitts, J. P., & Lyons, T. W. (2013). Molybdenum reduction in a sulfidic lake: Evidence from X-ray absorption fine-structure spectroscopy and implications for the Mo paleoproxy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 103, 213–231. doi:10.1016/j.gca.2012.10.058
- Dautzenberg, G., Gerhardt, M., & Kamm, B. (2011). Bio based fuels and fuel additives from lignocellulose feedstock via the production of levulinic acid and furfural, 65, 439–451. doi:10.1515/HF.2011.081
- De, S., Saha, B., & Luque, R. (2015). Bioresource Technology Hydrodeoxygenation processes: Advances on catalytic transformations of biomass-derived platform chemicals into hydrocarbon fuels. *Bioresource Technology*, 178, 108–118. doi:10.1016/j.biortech.2014.09.065
- Delhomme, C., Schaper, L.-A., Zhang-Preße, M., Raudaschl-Sieber, G., Weuster-Botz, D., & Kühn, F. E. (2013). Catalytic hydrogenation of levulinic acid in aqueous phase. *Journal of Organometallic Chemistry*, 724, 297–299. doi:10.1016/j.jorganchem.2012.10.030
- Deng, J., Wang, Y., Pan, T., Xu, Q., Guo, Q.-X., & Fu, Y. (2013). Conversion of carbohydrate biomass to  $\gamma$ -valerolactone by using water-soluble and reusable iridium complexes in acidic aqueous media. *ChemSusChem*, 6(7), 1163–7. doi:10.1002/cssc.201300245
- Deng, L., Li, J., Lai, D.-M., Fu, Y., & Guo, Q.-X. (2009). Catalytic conversion of biomass-derived carbohydrates into gamma-valerolactone without using an external H<sub>2</sub> supply. *Angewandte Chemie (International Ed. in English)*, 48(35), 6529–32. doi:10.1002/anie.200902281

- Deng, L., Zhao, Y., Li, J., Fu, Y., Liao, B., & Guo, Q. X. (2010). Conversion of levulinic acid and formic acid into  $\gamma$ -valerolactone over heterogeneous catalysts. *ChemSusChem*, 3, 1172–1175. doi:10.1002/cssc.201000163
- Dhandapani, B., St. Clair, T., & Oyama, S. T. (1998). Simultaneous hydrodesulfurization, hydrodeoxygenation, and hydrogenation with molybdenum carbide. *Applied Catalysis A: General*, 168(2), 219–228. doi:10.1016/S0926-860X(97)00342-6
- Du, X. L., He, L., Zhao, S., Liu, Y. M., Cao, Y., He, H. Y., & Fan, K. N. (2011). Hydrogen-independent reductive transformation of carbohydrate biomass into  $\gamma$ -valerolactone and pyrrolidone derivatives with supported gold catalysts. *Angewandte Chemie - International Edition*, 50, 7815–7819. doi:10.1002/anie.201100102
- Du, X., Liu, Y., Wang, J., Cao, Y., & Fan, K. (2013). Catalytic conversion of biomass-derived levulinic acid into  $\gamma$ -valerolactone using iridium nanoparticles supported on carbon nanotubes. *Chinese Journal of Catalysis*, 34(5), 993–1001. doi:10.1016/S1872-2067(11)60522-6
- Fábos, V., Mika, L. T., & Horváth, I. T. (2014). Selective conversion of levulinic and formic acids to  $\gamma$ -valerolactone with the shvo catalyst. *Organometallics*, 33, 181–187. doi:10.1021/om400938h
- Fernandes, D. R., Rocha, a. S., Mai, E. F., Mota, C. J. a, & Teixeira Da Silva, V. (2012). Levulinic acid esterification with ethanol to ethyl levulinate production over solid acid catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 425-426, 199–204. doi:10.1016/j.apcata.2012.03.020
- Ferrari, A. C. (2007). Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Communications*, 143(1-2), 47–57. doi:10.1016/j.ssc.2007.03.052
- Flaherty, D. W., Berglund, S. P., & Mullins, C. B. (2010). Selective decomposition of formic acid on molybdenum carbide: A new reaction pathway. *Journal of Catalysis*, 269(1), 33–43. doi:10.1016/j.jcat.2009.10.012

- Frank, B., Friedel, K., Girgsdies, F., Huang, X., Schlögl, R., & Trunschke, A. (2013). CNT-Supported Mo x C Catalysts: Effect of Loading and Carburization Parameters. *ChemCatChem*, 5(8), 2296–2305. doi:10.1002/cctc.201300010
- Freund, H.-J., Nilius, N., Risse, T., & Schauermaun, S. (2014). A fresh look at an old nano-technology: catalysis. *Physical Chemistry Chemical Physics : PCCP*, 16(18), 8148–67. doi:10.1039/c3cp55231d
- Froment, G. F., & Bischoff, K. B. (1990). Chemical reactor analysis and design, 664. doi:10.1016/0300-9467(91)85016-O
- Galletti, A. M. R., Antonetti, C., De Luise, V., & Martinelli, M. (2012). A sustainable process for the production of  $\gamma$ -valerolactone by hydrogenation of biomass-derived levulinic acid. *Green Chemistry*, 14(3), 688. doi:10.1039/c2gc15872h
- Geboers, J., Wang, X., De Carvalho, A. B., & Rinaldi, R. (2014). Densification of biorefinery schemes by H-transfer with Raney Ni and 2-propanol: A case study of a potential avenue for valorization of alkyl levulinates to alkyl  $\gamma$ -hydroxypentanoates and  $\gamma$ -valerolactone. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 388-389, 106–115. doi:10.1016/j.molcata.2013.11.031
- George, S. J., Drury, O. B., Fu, J., Friedrich, S., Doonan, C. J., George, G. N., ... Cramer, S. P. (2009). Molybdenum X-ray absorption edges from 200 to 20,000 eV: The benefits of soft X-ray spectroscopy for chemical speciation. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 103(2), 157–167. doi:10.1016/j.jinorgbio.2008.09.008
- Gong, Y., Lin, L., & Zhang, B. (2012). Generation of Methyl Vinyl Ketone from Oxidation of Levulinic Acid Oxidized by Cupric Oxide Complex. *Chinese Journal of Chemistry*, 30(2), 327–332. doi:10.1002/cjoc.201180472
- Haddon, R. C. (1993). Chemistry of the fullerenes: the manifestation of strain in a class of continuous aromatic molecules. *Science (New York, N.Y.)*, 261(4), 1545–1550. doi:10.1126/science.261.5128.1545
- 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*, 13(9), 2561. doi:10.1039/c1gc15421d

- Hengne, A. M., Malawadkar, A. V., Biradar, N. S., & Rode, C. V. (2014). Surface synergism of an Ag–Ni/ZrO<sub>2</sub> nanocomposite for the catalytic transfer hydrogenation of bio-derived platform molecules. *RSC Advances*, 4, 9730. doi:10.1039/c3ra46495d
- Hengne, A. M., & Rode, C. V. (2012). Cu–ZrO<sub>2</sub> nanocomposite catalyst for selective hydrogenation of levulinic acid and its ester to  $\gamma$ -valerolactone. *Green Chemistry*, 14(4), 1064. doi:10.1039/c2gc16558a
- Horváth, I. T., Mehdi, H., Fábos, V., Boda, L., & Mika, L. T. (2008).  $\gamma$ -Valerolactone—a sustainable liquid for energy and carbon-based chemicals. *Green Chemistry*, 10(2), 238. doi:10.1039/b712863k
- Ismalaj, E., Strappaveccia, G., Ballerini, E., Elisei, F., Piermatti, O., Gelman, D., & Vaccaro, L. (2014).  $\gamma$  - Valerolactone as a Renewable Dipolar Aprotic Solvent Deriving from Biomass Degradation for the Hiyama Reaction.
- J. S. Lee, S. T. O. and M. B. (1987). Molybdenum carbide catalysts. I Synthesis of unsupported powders. *Journal of Catalysis*, 106, 125–133. doi:0021-9517/87
- 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*, 35(7), 3262–3266. doi:10.1016/j.biombioe.2011.04.020
- Kamm, B., & Kamm, M. (2004). Principles of biorefineries. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 64(2), 137–45. doi:10.1007/s00253-003-1537-7
- Kopetzki, D., & Antonietti, M. (2010). Transfer hydrogenation of levulinic acid under hydrothermal conditions catalyzed by sulfate as a temperature-switchable base. *Green Chemistry*, 12(4), 656. doi:10.1039/b924648g
- Kuwahara, Y., Magatani, Y., & Yamashita, H. (2015). Ru nanoparticles confined in Zr-containing spherical mesoporous silica containers for hydrogenation of levulinic acid and its esters into  $\gamma$ -valerolactone at ambient conditions. *Catalysis Today*, 1–8. doi:10.1016/j.cattod.2015.01.015
- Laidler, K. J. (1984). The development of the Arrhenius equation. *Journal of Chemical Education*. doi:10.1021/ed061p494

- Lange, J.-P., Price, R., Ayoub, P. M., Louis, J., Petrus, L., Clarke, L., & Gosselink, H. (2010). Valeric biofuels: a platform of cellulosic transportation fuels. *Angewandte Chemie (International Ed. in English)*, 49(26), 4479–83. doi:10.1002/anie.201000655
- Leclercq, L., Imura, K., Yoshida, S., Barbee, T., & Boudart, M. (1979). Synthesis of New Catalytic Materials: Metal Carbides of the Group VI B Elements. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 3(C), 627–639. doi:10.1016/S0167-2991(09)60240-8
- Lee, J. S., Yeom, M. H., Park, K. Y., Nam, I.-S., Chung, J. S., Kim, Y. G., & Moon, S. H. (1991). Preparation and benzene hydrogenation activity of supported molybdenum carbide catalysts. *Journal of Catalysis*, 128(1), 126–136. doi:10.1016/0021-9517(91)90072-C
- Lee, W., Wang, Z., Zheng, W., Vlachos, D. G., & Bhan, A. (2014). Catalysis Science & Technology 2-methylfuran on molybdenum carbide catalysts †, 2340–2352. doi:10.1039/c4cy00286e
- Li, W., Xie, J.-H., Lin, H., & Zhou, Q.-L. (2012). Highly efficient hydrogenation of biomass-derived levulinic acid to  $\gamma$ -valerolactone catalyzed by iridium pincer complexes. *Green Chemistry*, 14, 2388. doi:10.1039/c2gc35650c
- Liguori, F., Moreno-Marrodan, C., & Barbaro, P. (2015). Environmentally friendly synthesis of  $\gamma$ -valerolactone by direct catalytic conversion of renewable sources. *ACS Catalysis*, 150210105944006. doi:10.1021/cs501922e
- Liu, P., Rodriguez, J. a., & Muckerman, J. T. (2004). Desulfurization of SO<sub>2</sub> and thiophene on surfaces and nanoparticles of molybdenum carbide: Unexpected ligand and steric effects. *Journal of Physical Chemistry B*, 108(40), 15662–15670. doi:10.1021/jp040267a
- Liu, Y., Lotero, E., & Goodwin, J. G. (2006). A comparison of the esterification of acetic acid with methanol using heterogeneous versus homogeneous acid catalysis. *Journal of Catalysis*, 242(2), 278–286. doi:10.1016/j.jcat.2006.05.026
- Luo, Q., Wang, T., Walther, G., Beller, M., & Jiao, H. (2014). Molybdenum carbide catalysed hydrogen production from formic acid - A density functional theory

- study. *Journal of Power Sources*, 246, 548–555. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.07.102
- Luo, W., Deka, U., Beale, A. M., Eck, E. R. H. Van, Bruijninx, P. C. A., & Weckhuysen, B. M. (2013). Ruthenium-catalyzed hydrogenation of levulinic acid: Influence of the support and solvent on catalyst selectivity and stability. *JOURNAL OF CATALYSIS*, 301, 175–186. doi:10.1016/j.jcat.2013.02.003
- Luterbacher, J. S., Rand, J. M., Alonso, D. M., Han, J., Youngquist, J. T., Maravelias, C. T., ... Dumesic, J. A. (2014). Nonenzymatic sugar production from biomass using biomass-derived  $\gamma$ -valerolactone. *Science (New York, N.Y.)*, 343(January), 277–80. doi:10.1126/science.1246748
- Manzer, L. E. (2004). Catalytic synthesis of  $\alpha$ -methylene- $\gamma$ -valerolactone: a biomass-derived acrylic monomer. *Applied Catalysis A: General*, 272(1-2), 249–256. doi:10.1016/j.apcata.2004.05.048
- Mehdi, H., Fábos, V., Tuba, R., Bodor, A., Mika, L. T., & Horváth, I. T. (2008). Integration of homogeneous and heterogeneous catalytic processes for a multi-step conversion of biomass: From sucrose to levulinic acid,  $\gamma$ -valerolactone, 1,4-pentanediol, 2-methyl-tetrahydrofuran, and alkanes. *Topics in Catalysis*, 48, 49–54. doi:10.1007/s11244-008-9047-6
- Mellmer, M. a, Sener, C., Gallo, J. M. R., Luterbacher, J. S., Alonso, D. M., & Dumesic, J. a. (2014). Solvent Effects in Catalytic Reactions for Biomass Conversion. *Angewandte Chemie International Edition, Submetido*, 11872–11875. doi:10.1002/anie.201408359
- Meynen, V., Cool, P., & Vansant, E. F. (2009). Verified syntheses of mesoporous materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, 125(3), 170–223. doi:10.1016/j.micromeso.2009.03.046
- Molinari, V., Antonietti, M., & Esposito, D. (2014). An integrated strategy for the conversion of cellulosic biomass into  $\gamma$ -valerolactone. *Catal. Sci. Technol.*, 4(10), 3626–3630. doi:10.1039/C4CY00717D
- Murat Sen, S., Henao, C. a., Braden, D. J., Dumesic, J. a., & Maravelias, C. T. (2012). Catalytic conversion of lignocellulosic biomass to fuels: Process development and

- technoeconomic evaluation. *Chemical Engineering Science*, 67(1), 57–67. doi:10.1016/j.ces.2011.07.022
- Ohgari, Y., Miyata, Y., Miyagi, T., Gotoh, S., Ohta, T., Kataoka, T., ... Taketani, S. (2011). Roles of porphyrin and iron metabolisms in the  $\delta$ -Aminolevulinic acid (ALA)-induced accumulation of protoporphyrin and photodamage of tumor cells. *Photochemistry and Photobiology*, 87(5), 1138–1145. doi:10.1111/j.1751-1097.2011.00950.x
- Ortiz-Cervantes, C., & García, J. J. (2013). Hydrogenation of levulinic acid to  $\gamma$ -valerolactone using ruthenium nanoparticles. *Inorganica Chimica Acta*, 397, 124–128. doi:10.1016/j.ica.2012.11.031
- Oyma, S. T. (1992). Preparation and Catalytic Properties of Transition Metal Carbides and Nitrides \*, 15, 179–200.
- 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*, 14(5), 1272. doi:10.1039/c2gc35177c
- 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*, 18, 115–120. doi:10.1016/j.catcom.2011.12.004
- Rackemann, D. W., Doherty, W. O. S., & Crops, T. (2011). The conversion of lignocellulosics to levulinic acid, 198–214. doi:10.1002/bbb
- Ressler, T., Wienold, J., Jentoft, R. E., & Neisius, T. (2002). Bulk Structural Investigation of the Reduction of MoO<sub>3</sub> with Propene and the Oxidation of MoO<sub>2</sub> with Oxygen. *Journal of Catalysis*, 210(1), 67–83. doi:10.1006/jcat.2002.3659
- Rocca, F., Kuzmin, a, Mustarelli, P., Tomasi, C., & Magistris, a. (1999). XANES and EXAFS at Mo K-edge in ( AgI ) 12x ( Ag 2 MoO 4 ) x glasses and crystals. *Solid State Ionics*, 121, 189–192. doi:10.1016/S0167-2738(98)00546-3



- Rocha, a. S., Rocha, a. B., & da Silva, V. T. (2010). Benzene adsorption on Mo<sub>2</sub>C: A theoretical and experimental study. *Applied Catalysis A: General*, 379(1-2), 54–60. doi:10.1016/j.apcata.2010.02.032
- Rong, Z., Sun, Z., Wang, L., Lv, J., Wang, Y., & Wang, Y. (2014). Efficient Conversion of Levulinic Acid into  $\gamma$ -Valerolactone over Raney Ni Catalyst Prepared from Melt-quenching Alloy. doi:10.1007/s10562-014-1310-9
- Ruddy, D. a., Schaidle, J. a., Ferrell III, J. R., Wang, J., Moens, L., & Hensley, J. E. (2014). *Recent advances in heterogeneous catalysts for bio-oil upgrading via “ex situ catalytic fast pyrolysis”: catalyst development through the study of model compounds*. *Green Chemistry* (Vol. 16). doi:10.1039/c3gc41354c
- Ruppert, a. M., Grams, J., Matras-Michalska, J., Chelmicka, M., & Przybysz, P. (2014). ToF-SIMS study of the surface of catalysts used in biomass valorization. *Surface and Interface Analysis*, 46(10-11), 726–730. doi:10.1002/sia.5370
- Sanders, J., Scott, E., Weusthuis, R., & Mooibroek, H. (2007). Bio-refinery as the bio-inspired process to bulk chemicals. *Macromolecular Bioscience*, 7(2), 105–17. doi:10.1002/mabi.200600223
- Schauer mann, S., Nilius, N., Shaikhutdinov, S., & Freund, H. J. (2013). Nanoparticles for heterogeneous catalysis: New mechanistic insights. *Accounts of Chemical Research*, 46(8), 1673–1681. doi:10.1021/ar300225s
- Serrano-Ruiz, J. C., Braden, D. J., West, R. M., & Dumesic, J. a. (2010). Conversion of cellulose to hydrocarbon fuels by progressive removal of oxygen. *Applied Catalysis B: Environmental*, 100(1-2), 184–189. doi:10.1016/j.apcatb.2010.07.029
- Serrano-Ruiz, J. C., Pineda, A., Balu, A. M., Luque, R., Campelo, J. M., Romero, A. A., & Ramos-Fernández, J. M. (2012). Catalytic transformations of biomass-derived acids into advanced biofuels. *Catalysis Today*, 195(1), 162–168. doi:10.1016/j.cattod.2012.01.009
- Serrano-Ruiz, J. C., Wang, D., & Dumesic, J. a. (2010). Catalytic upgrading of levulinic acid to 5-nonanone. *Green Chemistry*, 12(4), 574. doi:10.1039/b923907c
- Sheldon, R. a. (2014). Green and sustainable manufacture of chemicals from biomass: state of the art. *Green Chemistry*, 16(3), 950. doi:10.1039/c3gc41935e

- Shimizu, K., Kanno, S., & Kon, K. (2014). Hydrogenation of levulinic acid to  $\gamma$ -valerolactone by Ni and MoO<sub>x</sub> co-loaded carbon catalysts. *Green Chemistry*, 16, 3899. doi:10.1039/C4GC00735B
- Son, P. A., Nishimura, S., & Ebitani, K. (2014). Production of  $\gamma$ -valerolactone from biomass-derived compounds using formic acid as a hydrogen source over supported metal catalysts in water solvent. *RSC Advances*, 4(21), 10525. doi:10.1039/c3ra47580h
- Sousa, L. a., Zotin, J. L., & Teixeira Da Silva, V. (2012). Hydrotreatment of sunflower oil using supported molybdenum carbide. *Applied Catalysis A: General*, 449, 105–111. doi:10.1016/j.apcata.2012.09.030
- Tan, J., Cui, J., Deng, T., Cui, X., & Ding, G. (2014). Water-Promoted Hydrogenation of Levulinic Acid to  $\gamma$ -Valerolactone on Supported Ruthenium Catalyst, 1–6. doi:10.1002/cctc.201402834
- Tang, X., Chen, H., Hu, L., Hao, W., Sun, Y., Zeng, X., ... Liu, S. (2014). Conversion of biomass to  $\gamma$ -valerolactone by catalytic transfer hydrogenation of ethyl levulinate over metal hydroxides. *Applied Catalysis B: Environmental*, 147, 827–834. doi:10.1016/j.apcatb.2013.10.021
- Tang, X., Zeng, X., Li, Z., Hu, L., Sun, Y., Liu, S., ... Lin, L. (2014). Production of  $\gamma$ -valerolactone from lignocellulosic biomass for sustainable fuels and chemicals supply. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 40, 608–620. doi:10.1016/j.rser.2014.07.209
- Testa, M. L., Corbel-Demilly, L., La Parola, V., Venezia, A. M., & Pinel, C. (2014). Effect of Au on Pd supported over HMS and Ti doped HMS as catalysts for the hydrogenation of levulinic acid to  $\gamma$ -valerolactone. *Catalysis Today*. doi:10.1016/j.cattod.2014.06.009
- Timokhin, B. V, Baransky, V. A., & Eliseeva, G. D. (1999). Levulinic acid in organic synthesis, 68(April 1997).
- Tukacs, J. M., Jones, R. V., Darvas, F., Dibó, G., Lezsák, G., & Mika, L. T. (2013). Synthesis of  $\gamma$ -valerolactone using a continuous-flow reactor. *RSC Advances*, 3, 16283. doi:10.1039/c3ra43032d

- Ugarte, D., Chatelain, a., & de Heer, W. a. (1996). Nanocapillarity and Chemistry in Carbon Nanotubes. *Science*, 274(December), 1897–1899. doi:10.1126/science.274.5294.1897
- Upare, P. P., Lee, J.-M., Hwang, D. W., Halligudi, S. B., Hwang, Y. K., & Chang, J.-S. (2011). Selective hydrogenation of levulinic acid to  $\gamma$ -valerolactone over carbon-supported noble metal catalysts. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 17(2), 287–292. doi:10.1016/j.jiec.2011.02.025
- Vitale, G., Frauwallner, M. L., Scott, C. E., & Pereira-Almao, P. (2011). Preparation and characterization of low-temperature nano-crystalline cubic molybdenum carbides and insights on their structures. *Applied Catalysis A: General*, 408(1-2), 178–186. doi:10.1016/j.apcata.2011.09.026
- Wang, D., Yang, G., Ma, Q., Wu, M., Tan, Y., Yoneyama, Y., & Tsubaki, N. (2012). Confinement Effect of Carbon Nanotubes: Copper Nanoparticles Filled Carbon Nanotubes for Hydrogenation of Methyl Acetate.
- 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  $\gamma$ -valerolactone. *Applied Catalysis B: Environmental*, 117-118, 321–329. doi:10.1016/j.apcatb.2012.01.033
- Wienold, J., Jentoft, R. E., & Ressler, T. (2002). Structural Investigation of the thermal decomposition of ammonium heptamolybdate by in-situ XAFS and XRD.
- Wright, W. R. H., & Palkovits, R. (2012). Development of heterogeneous catalysts for the conversion of levulinic acid to  $\gamma$ -valerolactone. *ChemSusChem*, 5(9), 1657–67. doi:10.1002/cssc.201200111
- Xiao, J., Pan, X., Guo, S., Ren, P., & Bao, X. (2015). Toward Fundamentals of Confined Catalysis in Carbon Nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*, 137, 477–482. doi:10.1021/ja511498s
- Yan, K., & Chen, A. (2013). Efficient hydrogenation of biomass-derived furfural and levulinic acid on the facilely synthesized noble-metal-free Cu-Cr catalyst. *Energy*, 58, 357–363. doi:10.1016/j.energy.2013.05.035

- Yan, K., & Chen, A. (2014). Selective hydrogenation of furfural and levulinic acid to biofuels on the ecofriendly Cu – Fe catalyst. *FUEL*, 115, 101–108. doi:10.1016/j.fuel.2013.06.042
- Yan, K., La, T., Jarvis, C., & Wu, G. (2014). Clean and selective production of  $\gamma$ -valerolactone from biomass-derived levulinic acid catalyzed by recyclable Pd nanoparticle catalyst, 72, 230–232. doi:10.1016/j.jclepro.2014.02.056
- Yan, K., Lafleur, T., Wu, G., Liao, J., Ceng, C., & Xie, X. (2013). Highly selective production of value-added  $\gamma$ -valerolactone from biomass-derived levulinic acid using the robust Pd nanoparticles. *Applied Catalysis A: General*, 468, 52–58. doi:10.1016/j.apcata.2013.08.037
- Yan, Z., Lin, L., Liu, S., March, R. V, Re, V., Recei, M., & June, V. (2009). Synthesis of  $\gamma$ -Valerolactone by Hydrogenation of Biomass-derived Levulinic Acid over Ru / C Catalyst, 48(5), 3853–3858.
- Yao, Y., Wang, Z., Zhao, S., Wang, D., Wu, Z., & Zhang, M. (2014). A stable and effective Ru / polyethersulfone catalyst for levulinic acid hydrogenation to  $\gamma$ -valerolactone in aqueous solution. *Catalysis Today*, 234, 245–250. doi:10.1016/j.cattod.2014.01.020
- Yuan, J., Li, S., Yu, L., Liu, Y., Cao, Y., He, H., & Fan, K. (2013). Copper-based catalysts for the efficient conversion of carbohydrate biomass into  $\gamma$ -valerolactone in the absence of externally added hydrogen. *Energy & Environmental Science*, 6, 3308. doi:10.1039/c3ee40857d
- Zhang, J., Wu, S., Li, B., & Zhang, H. (2012). Advances in the Catalytic Production of Valuable Levulinic Acid Derivatives. *ChemCatChem*, 4(9), 1230–1237. doi:10.1002/cctc.201200113
- Zhou, C.-H., Xia, X., Lin, C.-X., Tong, D.-S., & Beltramini, J. (2011). Catalytic conversion of lignocellulosic biomass to fine chemicals and fuels. *Chemical Society Reviews*, 40(11), 5588–617. doi:10.1039/c1cs15124j

---

## Apêndice A

---

### Cromatogramas típicos

1. Cromatogramas típicos da carga e dos padrões empregados no desenvolvimento dessa tese.

O cromatograma da carga reacional contendo 5 % (m/m) de ácido levulínico e 0,13 % (m/m) 1,4 – dioxano (padrão interno) é apresentado na Figura A.1.

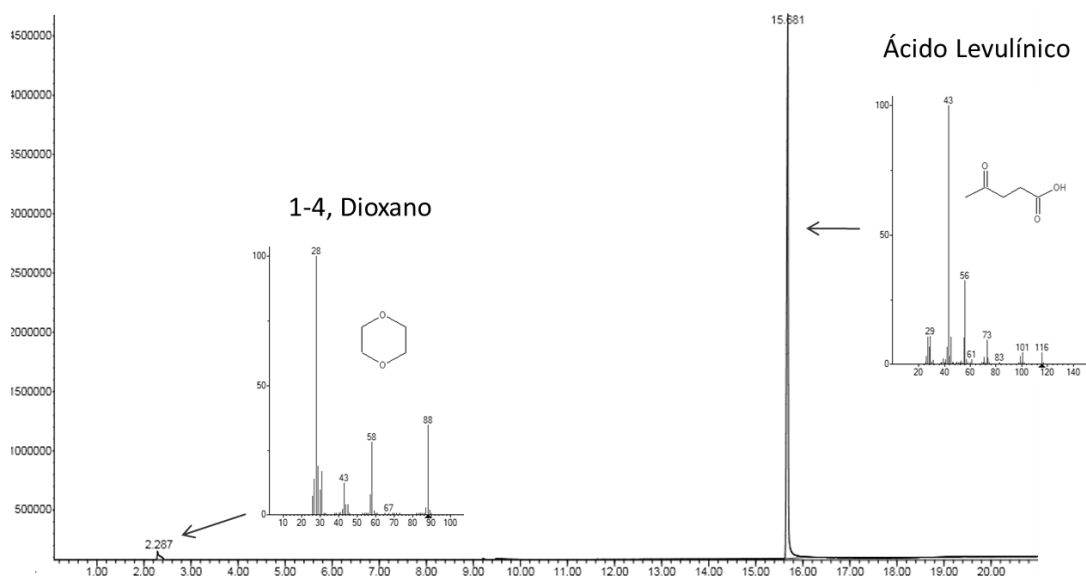


Figura A-1 – Cromatograma típico da carga reacional: 1,4 dioxano + AL.

Os cromatogramas típicos dos compostos metil tetrahydrofurano (MTHF),  $\alpha$ -angélica lactona,  $\beta$ -angélica lactona, gama valerolactona (GVL) utilizados como padrões são apresentados nas Figuras A.2 – A.4.

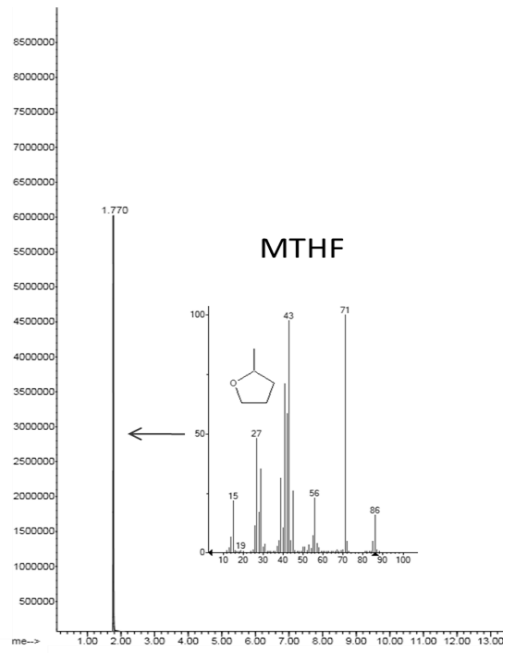


Figura A-2 – Cromatograma típico do MTHF.

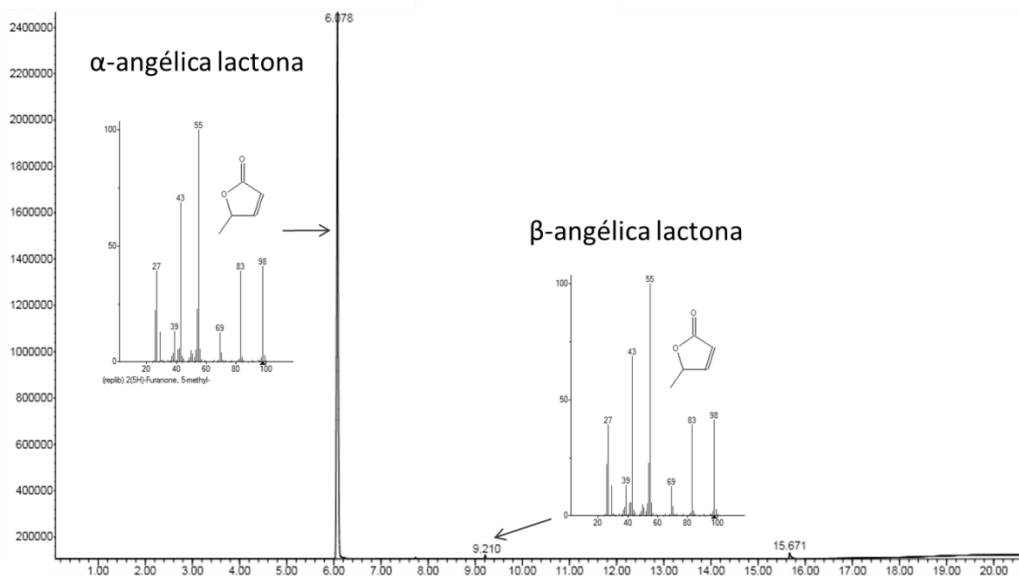


Figura A-3 – Cromatograma típico da  $\alpha$  e  $\beta$  angélica lactona.

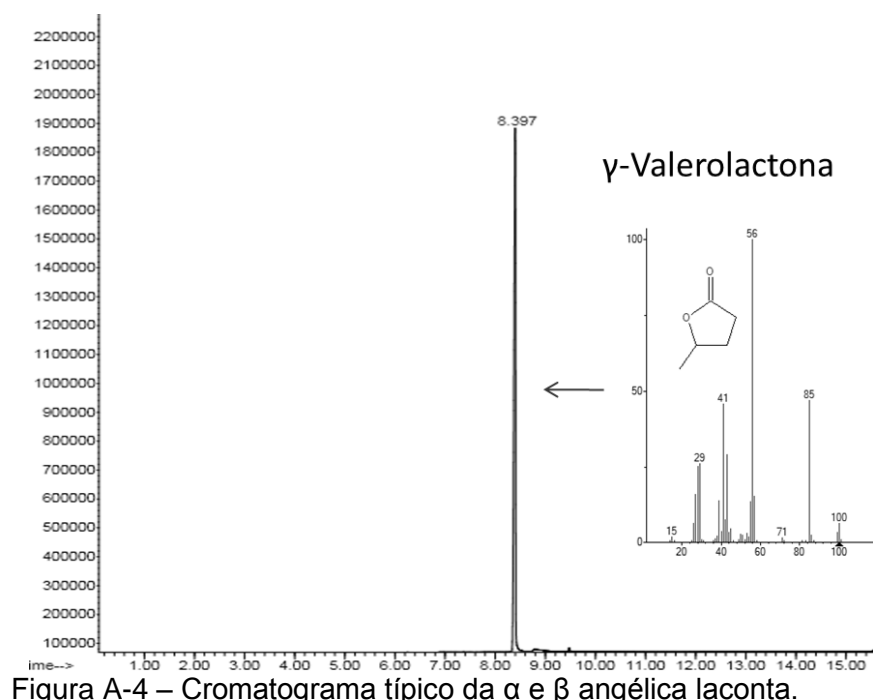


Figura A-4 – Cromatograma típico da  $\alpha$  e  $\beta$  angélica laconta.

2. Cromatogramas típicos dos produtos da reação de hidrogenação do ácido levulínico.

Os cromatogramas típicos dos produtos da reação de hidrogenação do ácido levulínico obtidos para cada os catalisadores  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}_{\text{ativado}}$ ,  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NTC}_{\text{in}}$ ,  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CNF}$ ,  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NTC}_{\text{Out}}$ ,  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ ,  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SBA-15}$ ,  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Mo}_2\text{C}$  mássicos durante a reação conduzida a 200 °C após 24 horas de reação são apresentados nas Figuras A5 a A12, respectivamente.

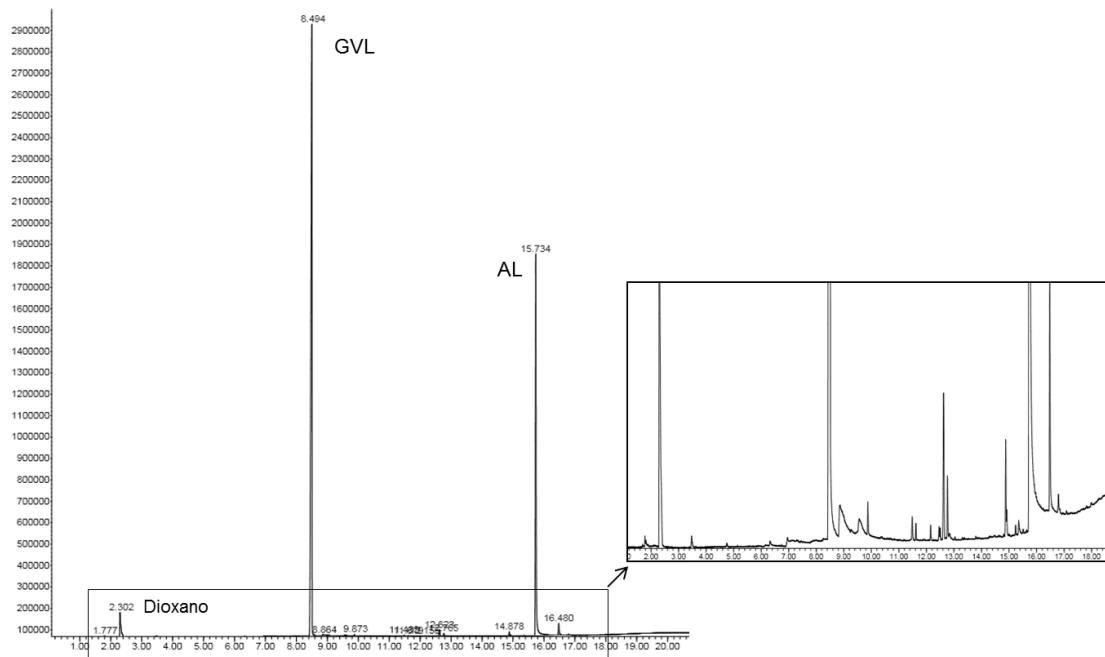


Figura A-5 – Cromatograma típico dos produtos de reação da amostra  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}_{\text{ativado}}$ .

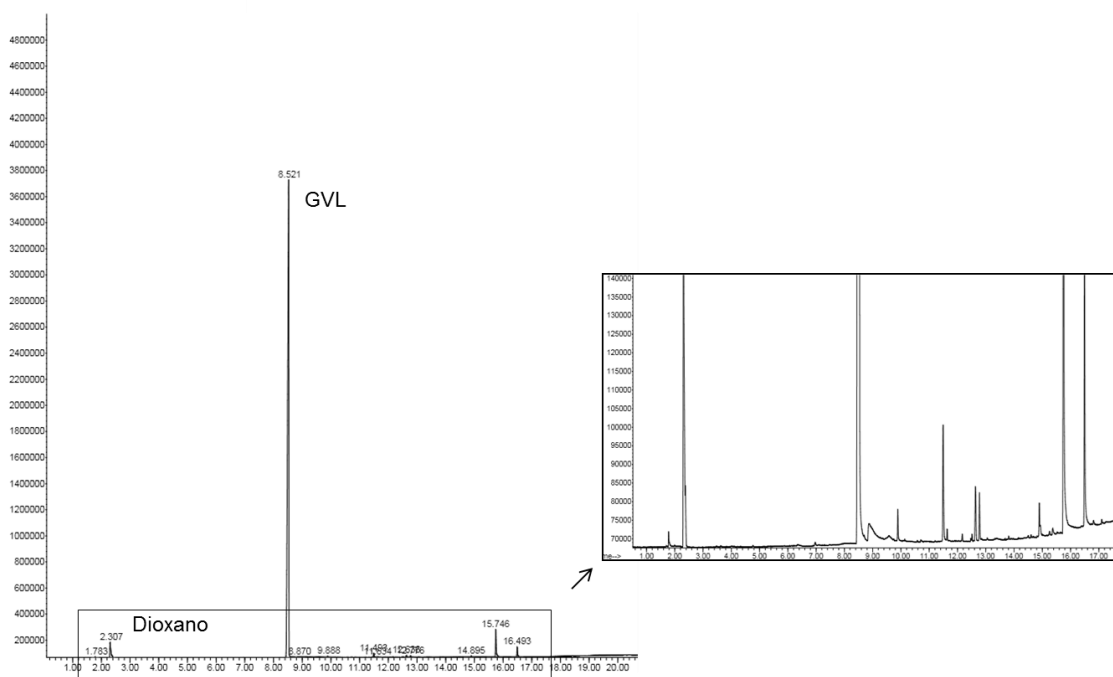


Figura A-6 – Cromatograma típico dos produtos de reação da amostra  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NTC}_{\text{in}}$ .



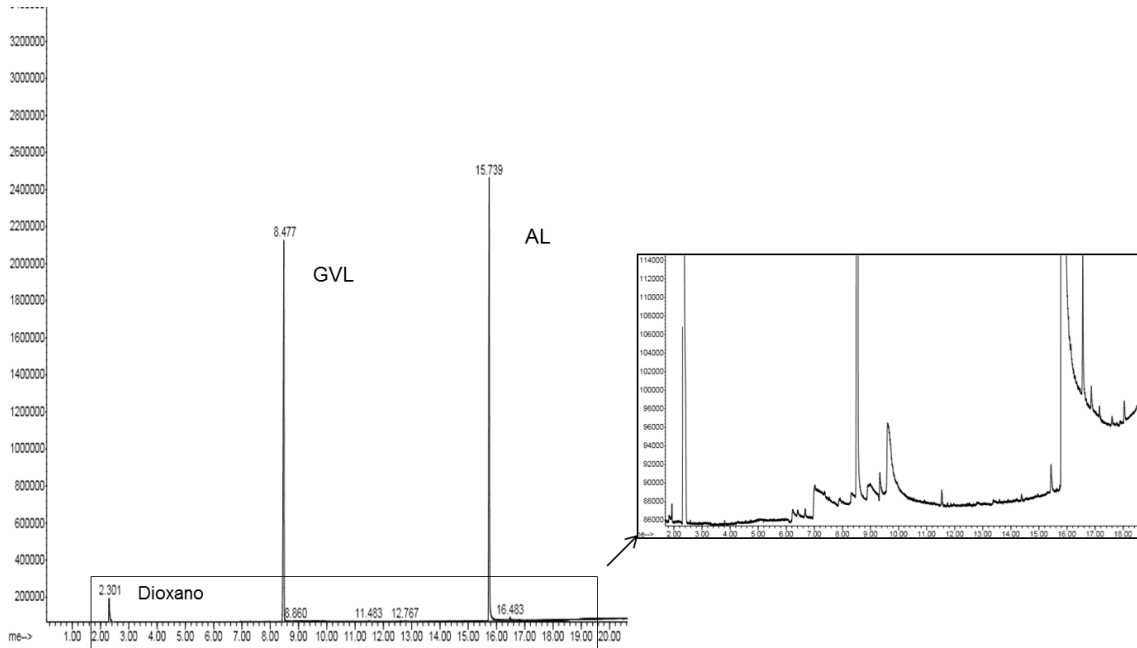


Figura A-7 – Cromatograma típico dos produtos de reação da amostra  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NFC}$ .

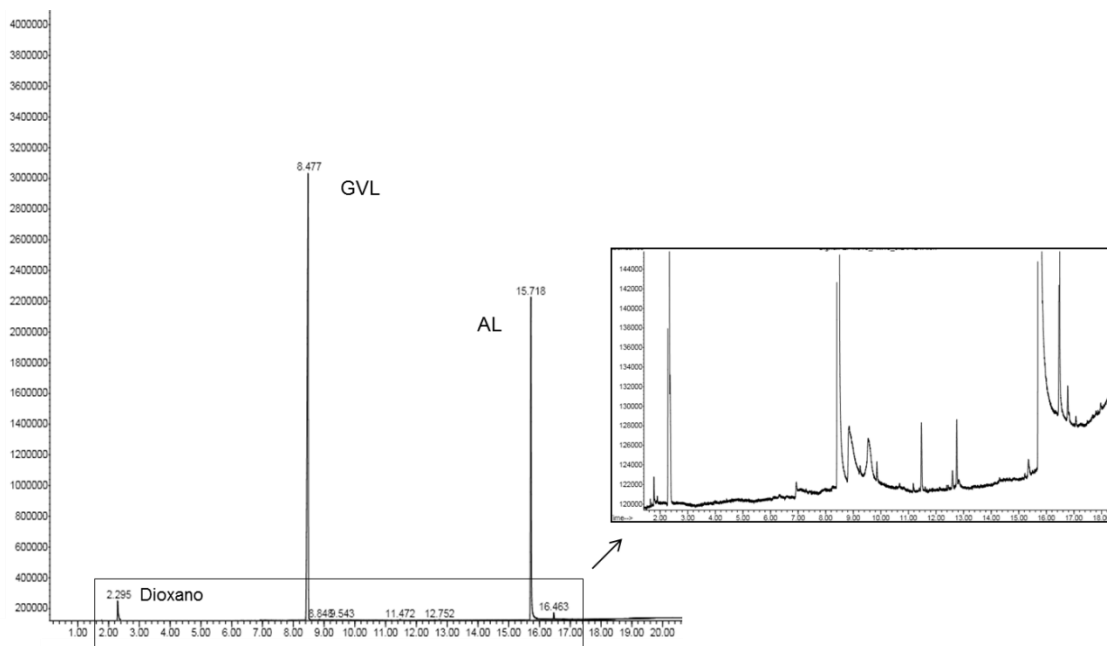


Figura A-8 – Cromatograma típico dos produtos de reação da amostra  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NTC}_{\text{out}}$ .

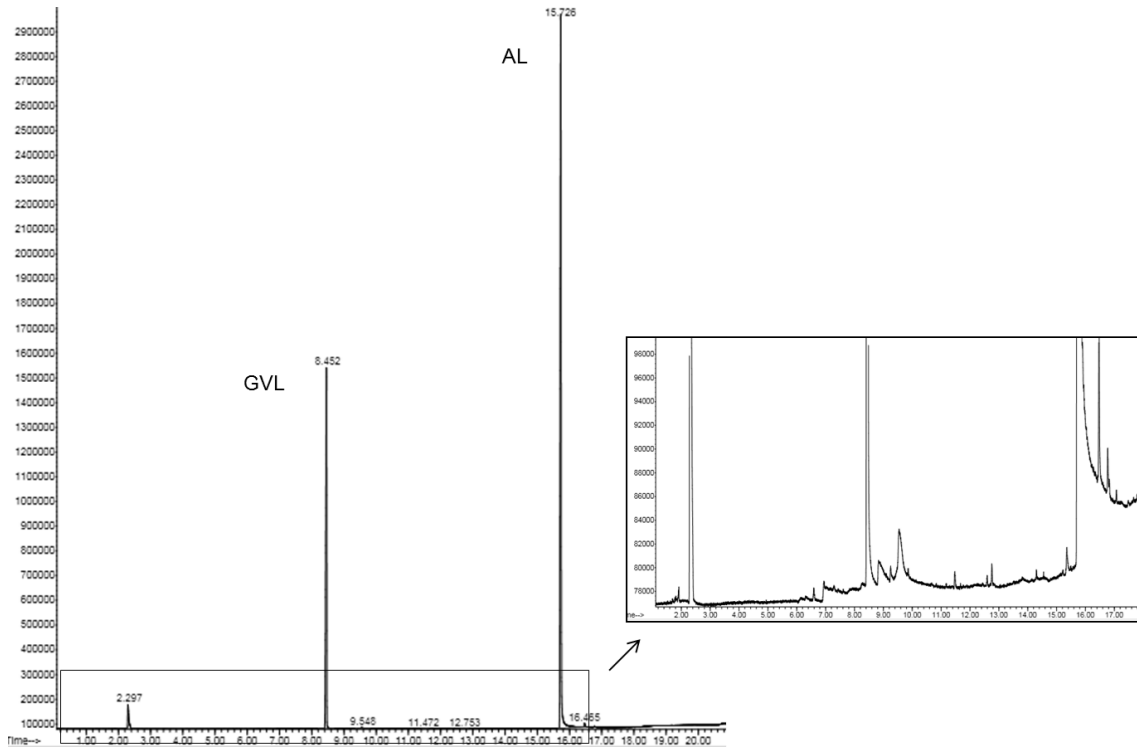


Figura A-9 – Cromatograma típico dos produtos de reação da amostra  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ .

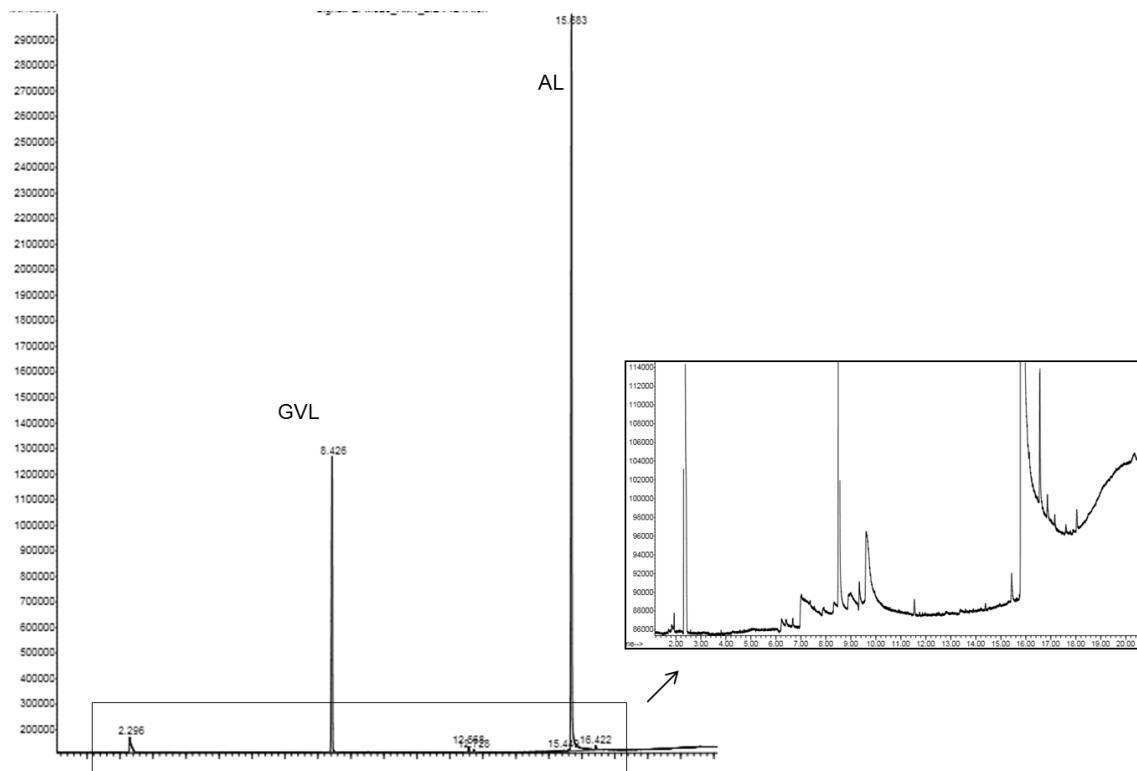


Figura A-10 – Cromatograma típico dos produtos de reação da amostra  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

---

## Apêndice B

---

### Síntese das amostras $\alpha$ -MoC<sub>(1-x)</sub>/SiO<sub>2</sub> e Mo<sub>2</sub>C/NTC<sub>out</sub>

#### 1. Metodologia de síntese do catalisador $\alpha$ -MoC<sub>(1-x)</sub>/SiO<sub>2</sub>

O síntese do catalisador  $\alpha$ -MoC<sub>(1-x)</sub>/SiO<sub>2</sub> seguiu a metodologia descrita por BOUCHY *et al.*, 2000 e iniciou-se tomando o precursor 26,08 % MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> preparado por impregnação ao ponto úmido seguida de calcinação como material de partida.

Inicialmente a amostra foi tratada com hidrogênio puro a 350 °C durante 24 horas onde o MoO<sub>3</sub> é convertido em MoO<sub>2</sub> e a MoO<sub>x</sub>H<sub>y</sub>. Após este período, o gás foi substituído por uma mistura carburante contendo 20 % CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> e, então a amostra foi aquecida a 710 °C sob uma rampa de aquecimento de 3 °C min<sup>-1</sup>. Atingida a temperatura de 710 °C, o sistema foi resfriado e a amostra passivada para a caracterização *ex-situ* por difração de raios X.

#### 2. Metodologia de síntese do precursor e catalisador Mo<sub>2</sub>C/NTC<sub>out</sub>

O síntese do precursor (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>/NTC<sub>out</sub> iniciou-se com um tratamento do suporte com *p*-xileno. Os NTC foram impregnados com *p*-xileno (ponto de ebulição 138 °C e tensão superficial) a fim de se bloquear os nanotubos e evitar que as espécies de molibdênio entrassem nos tubos. A utilização do *p*-xileno se deve à suas propriedades físicas, isto é, seu maior ponto de ebulição (138 °C) em relação à água permite a secagem do material a 100 °C sem que o xileno presente dentro dos canais seja evaporado rapidamente; sua menor tensão superficial (28,3 mN/m à 20 °C) favorece o entupimento dos tubos através das forças capilares e; a imiscibilidade entre ambos minimiza a difusão de espécies de molibdênio dissolvidas em água para dentro dos nanotubos.

Com o suporte tratado, empregou-se a técnica de impregnação ao ponto úmido para a incorporação do sal precursor de molibdênio às paredes externas dos NTC de modo a se obter 20 % em massa de carbeto de molibdênio. Para tanto, quantidades apropriadas de heptamolibdato de amônio ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>.4H<sub>2</sub>O) foram dissolvidas em água e, posteriormente, adicionadas ao suporte de forma gotejante. A amostra era secada em estufa a 100 °C por 1,5 h a fim de se eliminar a água em excesso. Esse

procedimento de gotejamento e secagem foi repetido até que toda a solução aquosa tivesse sido totalmente adicionada aos suportes.

O catalisador  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NTC}_{\text{out}}$  do sintetizado por TPC, conforme descrito no item 3.2.2 do Capítulo 3.

### 3. Caracterizações do precursor $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}/\text{NTC}_{\text{out}}$ e do catalisador $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NTC}_{\text{out}}$

Os valores de área específica e de quimissorção de CO medidos *in situ* para a amostras  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NTC}_{\text{out}}$ ,  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}/\text{NTC}_{\text{out}}$  e NTC são mostrados na Tabela

Amostra	Área específica / $\text{m}^2\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$	Quimissorção de CO / $\mu\text{molCO g}_{\text{cat}}^{-1}$
NTC	270	0
$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}/\text{NTC}_{\text{out}}$	125	---
$\text{Mo}_2\text{C}/\text{NTC}_{\text{out}}$	184	95

Os difratogramas do precursor e do catalisador são apresentados na Figura B.1. Os símbolos @ representam a fase beta do carbeto.

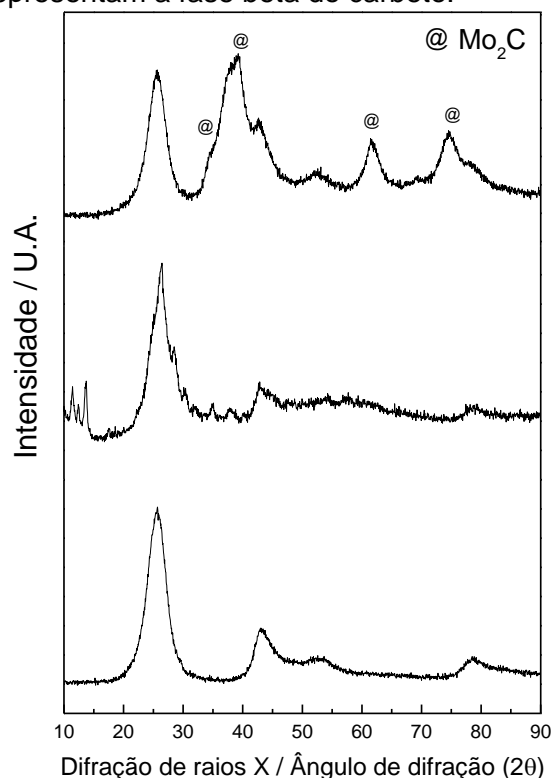


Figura B-1 – Difratogramas de raios X do precursor e do catalisador  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NTC}_{\text{out}}$ .

As micrografias de microscopia eletrônica de transmissão da amostra  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NTC}_{\text{out}}$  são apresentadas nas Figuras B-2 (a – d). As imagens comprovam a deposição das partículas externamente aos nanotubos de carbono.

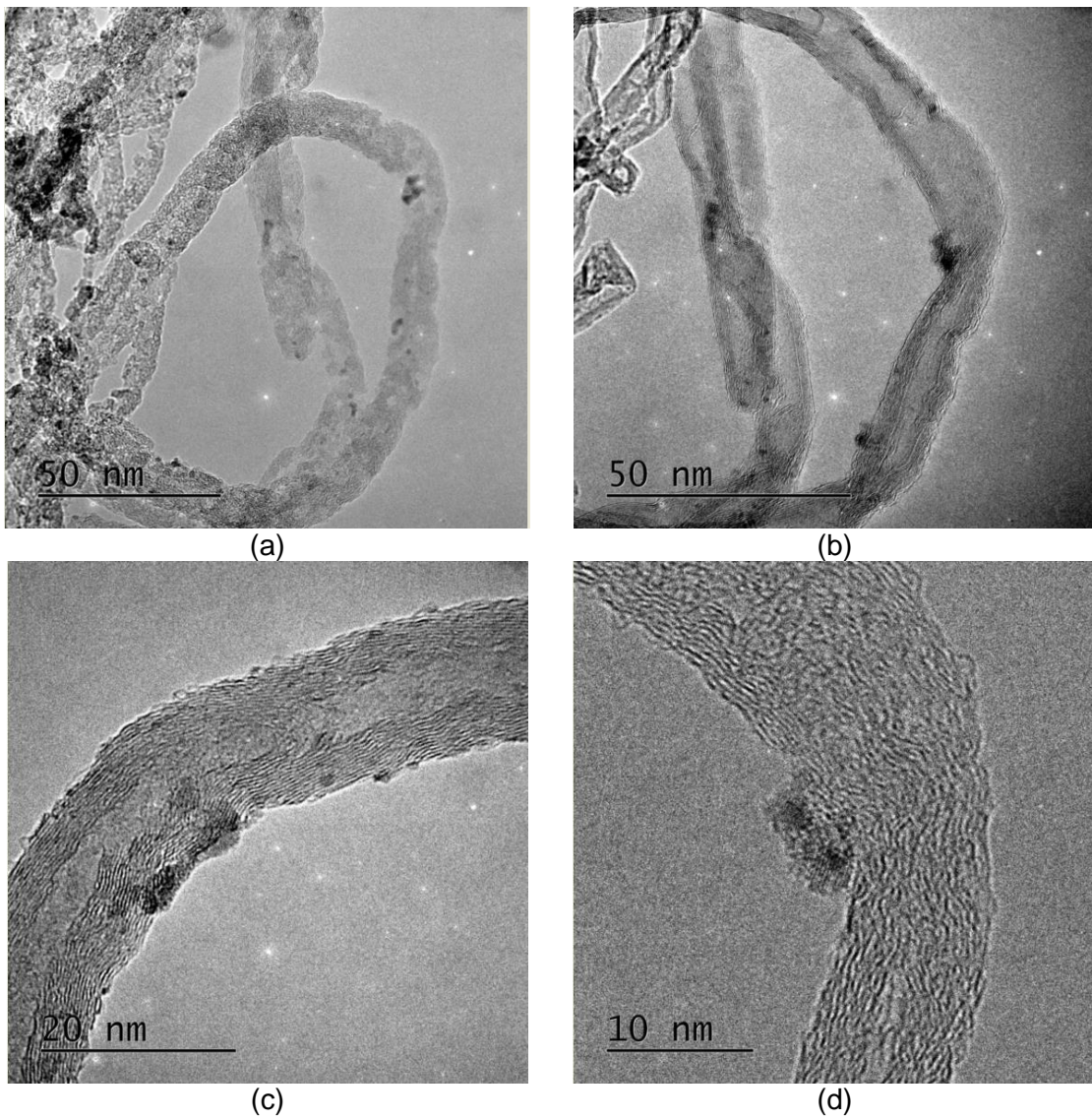


Figura B-2 – Micrografias da amostras contendo as partículas de carbeto de molibdênio depositadas nas paredes externas dos NTC( $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NTC}_{\text{out}}$ )

---

## Apêndice C

---

### Avaliação das difusões interna e externa

#### 1. Difusão externa

A avaliação de efeito de difusão externa foi realizada empregando o critério de Mears. Para tanto a seguinte condição é empregada:

Se  $\frac{-r_A' \rho_b R_n}{k_c C_{Ab}} < 0.15$ , então não há efeito de transferência de massa externa.

A Tabela C.1 apresenta os valores usados para cada um dos parâmetros.

Tabela C.1 – Parâmetros utilizados para verificação da condição de Mears usado para avaliação de efeito difusional externo.

Parâmetro	Valor
$-r_A'$ = taxa de reação [kmol/kg <sub>cat</sub> .s]	6,139x10 <sup>-10</sup>
n = ordem de reação	1 (pseudo-primeira ordem)
R <sub>n</sub> = raio da partícula [m]	3,7x10 <sup>-5</sup>
ρ <sub>b</sub> = densidade do leito catalítico [kg/m <sup>3</sup> ]	532 (LEE <i>et al.</i> , 2014)
C <sub>Ab</sub> = concentração na fase mássica [kmol/m <sup>3</sup> ]	0,43
k <sub>c</sub> = coeficiente de transferência de massa	0,4 (LEE <i>et al.</i> , 2014)

Com base nos valores dos parâmetros apresentados na Tabela C.1, verificou-se que não há efeito de transferência de massa externa para as condições estudadas já que o valor encontrado é < 0,15. O calculo é apresentado abaixo.

$$\frac{-r_A' \rho_b R_n}{k_c C_{Ab}} = \frac{(6,139 \times 10^{-10} \text{ kmol/kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s})(532 \text{ kg/m}^3)(3,7 \times 10^{-5} \text{ m})(1)}{(0,4 \text{ m/s})(0,43 \text{ kmol/m}^3)} = 7,025 \times 10^{-11}$$

## 2. Difusão interna

A avaliação de efeito de difusão interna foi realizada empregando o critério de Weisz-Prater. Para tanto a seguinte condição é empregada:

$$\text{Se } C_{WP} = \frac{-r'_{A(obs)} \rho_c R^2}{D_e C_{As}} < 1, \text{ então não há efeito de transferência de massa interna.}$$

A Tabela C.2 apresenta os valores usados para cada um dos parâmetros.

Tabela C.2 – Parâmetros utilizados para verificação da condição de Weisz-Prater usado para avaliação de efeito difusional interno.

Parâmetro	Valor
$-r'_{A \text{ obs}} =$ taxa de reação observada [kmol/kg <sub>cat</sub> .s]	6,139x10 <sup>-10</sup>
$D_e =$ difusividade efetiva da fase gasosa [m <sup>2</sup> /s]	6,3x10 <sup>-5</sup>
$R =$ raio da partícula [m]	3,7x10 <sup>-5</sup>
$\rho_b =$ densidade do catalisador [kg/m <sup>3</sup> ]	760 (LEE <i>et al.</i> , 2014)
$C_s =$ concentração na superfície [kmol/m <sup>3</sup> ]	0,43

Com base nos valores dos parâmetros apresentados na Tabela C.2, verificou-se que não há efeito de transferência de massa interna para as condições estudadas já que o valor encontrado é < 1. O calculo é apresentado abaixo.

$$C_{WP} = \frac{-r'_{A(obs)} \rho_c R^2}{D_e C_{As}} = \frac{(6,139 \times 10^{-10} \text{ kmol/kg}_{\text{cat}} \text{ s})(760 \text{ kg/m}^3)(3,7 \times 10^{-5})^2}{(6,3 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s})(0,43 \text{ kmol/m}^3)} = 2,285 \text{E}^{-11}$$

# Apêndice D

## Publicações

### Green Chemistry

#### COMMUNICATION

View Article Online  
View Journal | View Issue



Cite this: *Green Chem.*, 2014, 16, 4092

Received 20th May 2014,  
Accepted 8th July 2014

DOI: 10.1039/C4GC00209

[www.rsc.org/greenchem](http://www.rsc.org/greenchem)

### Molybdenum carbide nanoparticles within carbon nanotubes as superior catalysts for $\gamma$ -valerolactone production via levulinic acid hydrogenation†

Estevão F. Mai,<sup>a</sup> Marta A. Machado,<sup>a</sup> Thomas E. Davies,<sup>b</sup> Jose A. Lopez-Sanchez<sup>b</sup> and Victor Teixeira da Silva<sup>a\*</sup>

We report here for the first time that supported molybdenum carbide is an efficient catalyst to selectively convert levulinic acid into  $\gamma$ -valerolactone in the aqueous phase. We have observed that the support plays a fundamental role in the activity and stability of molybdenum carbide that is stable when supported in carbon nanotubes but undergoes deactivation when supported on activated carbon. Particularly, when the carbide nanoparticles are positioned within the carbon nanotubes, conversion and selectivity values higher than 99 and 90%, respectively, were observed at 30 bar of  $H_2$  and 200 °C using a continuous-flow trickle-bed reactor. In a turnover frequency (TOF) basis, these values are similar to those obtained for a ruthenium catalyst evaluated under the same conditions.

The use of waste biomass for the production of biofuels and high value-added chemicals is a key point towards the development of a sustainable economy. Indeed, biomass is the only renewable and sustainable source of organic molecules. In order to cope with the increasing demands in energy of the industrial and transport sectors, extensive research has been dedicated to improving the technologies which are able to transform biomass into value-added bio-derived compounds in a sustainable way.<sup>1,2</sup>

The conversion of residual biomass into platform molecules has attracted a great deal of attention because these platform molecules can be converted into an enormous variety of high value-added organic compounds.<sup>3–6</sup> In particular, the production of  $\gamma$ -valerolactone (GVL) via the selective hydrogenation of levulinic acid (LA) is arousing much scientific interest because of its applicability in several industrial sectors and the

possibility of generating many valuable chemicals from it.<sup>4–8</sup> For instance, GVL can be used as a green solvent, a gasoline blender (can be mixed in any proportion to gasoline),<sup>9</sup> and as a diesel precursor (alkanes and alkenes can be produced through subsequent catalytic reactions).<sup>3,4</sup>

Recent studies have shown that catalysts based on noble metals are the most effective in the catalytic hydrogenation of levulinic acid presenting an economic challenge that requires the development of new heterogeneous catalysts. Wright and Palkovits recently reviewed the literature<sup>10</sup> and concluded that ruthenium based materials display better activity when compared to other active catalysts based on noble metals such as palladium,<sup>11,12</sup> iridium<sup>13</sup> or gold.<sup>14,15</sup> For instance, Tukaacs *et al.*<sup>16</sup> compared three different catalysts in the hydrogenation of LA (10% Pd/C, 5% Ru/C and RANEY®-Ni) in a continuous-flow reactor and found that the Ru-based catalyst achieved the highest conversion (82.9%) at 100 bar and 100 °C. Similarly, Upare *et al.*<sup>17</sup> observed that a 5% Ru/C catalyst exhibited higher activity (100%) and selectivity to GVL (>99%) when compared to Pd/C and 5% Pt/C catalysts. However it is noteworthy that the work of Upare *et al.*<sup>17</sup> was carried out at atmospheric pressure, in the gas phase using a continuous-flow reactor at a temperature of 265 °C. Under such conditions and without any solvent the high conversion and selectivity values are not surprising.

Despite the good activity and selectivity observed in the aforementioned reports, precious metals are scarce and there are growing concerns about future supply, availability and increasing price, in particular for metals such as Ru, Pd and Pt. Currently, the use of precious metals increases the final production costs thus making the large scale production of GVL uneconomical,<sup>18</sup> this also adds additional risk when a new process for the production of bio-derivatives is being evaluated.

In this communication, we report supported molybdenum carbide to be a low cost catalyst for the hydrogenation of levulinic acid to  $\gamma$ -valerolactone in a continuous-flow liquid-phase reactor (Scheme 1). This catalyst is as active and selective as those based on noble metals. The use of molybdenum carbide

<sup>a</sup>Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRRJ) - Chemistry Engineering Program, MEC/CCT, P.O. Box 68.552, Rio de Janeiro, RJ 21945-970, Brazil.

\*E-mail: [victor.teixeira@ufrrj.org.br](mailto:victor.teixeira@ufrrj.org.br)

<sup>b</sup>Stephenson Institute for Renewable Energy, Chemistry Department, University of Liverpool, L69 7ZD Liverpool, UK

†Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/C4GC00209





## Levulinic acid esterification with ethanol to ethyl levulinate production over solid acid catalysts

D.R. Fernandes<sup>a</sup>, A.S. Rocha<sup>a</sup>, E.F. Mai<sup>a</sup>, Claudio J.A. Mota<sup>b</sup>, V. Teixeira da Silva<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Universidade Federal do Rio de Janeiro, NUQAT - Programa de Engenharia Química - COPPE, P.O. Box 68502, 21961-914, RJ, Rio de Janeiro, Brazil

<sup>b</sup> Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Av. Athos da Silveira Ramos 149, CT Bloco A, 21941-900, Rio de Janeiro, Brazil - INCT de Energia e Ambiente, UFRJ, 21941-900, RJ, Brazil

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 21 January 2012  
Received in revised form 10 March 2012  
Accepted 13 March 2012  
Available online 23 March 2012

**Keywords:**  
Levulinic acid  
Ethyl levulinate  
Esterification  
Acid solids  
Sulfated oxides  
Bio-ethanol

### ABSTRACT

Levulinic acid is considered as a versatile building block because it can be used for the synthesis of several organic chemicals. In particular, its esterification with ethanol produces ethyl levulinate that can be used as diesel miscible biofuel (DMB), preventing global warming by decreasing atmospheric CO<sub>2</sub> generated from the consumption of fossil fuels. This article explores the use of two groups of solid acid catalysts (sulfated oxides and zeolites with different pore structures) in the esterification of levulinic acid with ethanol aiming for ethyl levulinate production. It was found that while there is a correlation between the number of acidic sites and activity for the sulfated oxides, the same is not true for the studied zeolites where the pore channels play a more important role. Among the catalysts tested, Amberlyst-15 and sulfated SnO<sub>2</sub> showed a remarkable high yield of ethyl levulinate that was probably due to the strong acidity provided by SO<sub>3</sub>H functional groups and SO<sub>3</sub> species, respectively.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Conversion of biomass and its derivatives has received a great deal of attention in the last years due to the possibility of becoming an alternative source for the sustainable production of chemicals and fuels [1–8]. Levulinic acid can be produced by the acid hydrolysis of cellulose and is a molecule containing two functional groups, a ketone and a carboxylic acid, making it a versatile building block for the synthesis of several organic chemicals such as levulinate esters,  $\gamma$ -valerolactone,  $\alpha$ -angelica lactone, acrylic acid and 1,4-pentanediol [9,10].

Esters of levulinic acid are important compounds that are used, amongst others, in the flavoring industry and as solvents and plasticizers. In particular, ethyl levulinate is quite attractive because this ester can be used up to 5 wt.% as a diesel miscible biofuel (DMB) directly in regular diesel car engines. Since levulinic acid can be easily obtained from biomass [11], its esterification with bio-ethanol could be a very attractive green process for ethyl levulinate production.

Esterification reactions are usually carried out in liquid-phase using mineral acids such as H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> or HCl [12–15], but substitution of homogeneous by heterogeneous catalysts is highly

desirable because solids are easier to separate and there is no need for neutralization, can be used several times, and are less corrosive than mineral acids.

Reaction of levulinic acid with primary alcohols, such as ethanol (Scheme 1), occurs even at room temperature, but the reaction is very slow and needs to be accelerated either by using high temperature or by using a catalyst to achieve the equilibrium conversion in a reasonable period of time [12,16–18].

Various solid acids have been used for several esterification reactions but to the best of our knowledge only recently for the levulinic acid esterification with bio-ethanol [19].

The main objective of this work was to evaluate and compare the activities of different zeolites (HUSY, HBEA, HMOR, HZSM-5, HMCM-22) and sulfated oxides (SnO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub>) to that presented by a commercial sulfonic resin (Amberlyst-15) in the esterification of levulinic acid with bio-ethanol.

### 2. Experimental

#### 2.1. Catalysts

H-form zeolite materials (HZSM-5, HBEA, and HUSY) were supplied from Zeolyst, whereas HMOR was purchased from Tricat. Amberlyst-15, an ion-exchange sulfonic resin, was supplied from Rohm and Haas.

\* Corresponding author. Tel.: +55 21 2562 8344; fax: +55 21 2562 8300.  
E-mail address: victor.teixeira@peq.coppe.ufrj.br (V. Teixeira da Silva).

O artigo abaixo foi aceito para publicação em 6 de Abril de 2015.

1. Jhon Quiroz, *Estevão Frigini Mai*, Victor Teixeira da Silva, “Synthesis of Nanostructured Molybdenum Carbide as Catalyst for the Hydrogenation of Levulinic Acid to  $\gamma$ -Valerolactone”, *Editora: Topics in Catalysis*.