

CARBETO DE MOLIBDÊNIO SUPORTADO EM CARVÕES SULFONADOS COMO
CATALISADOR BIFUNCIONAL PARA A HIDROGENAÇÃO DO ÁCIDO LEVULÍNICO
A GAMA-VALEROLACTONA

Priscila Mululo Madela

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.

Orientadores: Victor Luis dos Santos Teixeira
da Silva
Angela Sanches Rocha

Rio de Janeiro
Junho de 2015

CARBETO DE MOLIBDÊNIO SUPORTADO EM CARVÕES SULFONADOS COMO
CATALISADOR BIFUNCIONAL PARA A HIDROGENAÇÃO DO ÁCIDO LEVULÍNICO
A GAMA-VALEROLACTONA

Priscila Mululo Madela

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^a. Angela Sanches Rocha, D.Sc.

Prof. Fábio Souza Toniolo, D.Sc.

Prof^a. Luz Amparo Palacio Santos, D.Sc.

Prof^a. Lisiane Veiga Mattos, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

JUNHO DE 2015

Madela, Priscila Mululo

Carbeto de molibdênio suportado em carvões sulfonados como catalisador bifuncional para a hidrogenação de ácido levulínico a gama-valerolactona/ Priscila Mululo Madela. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2015.

XXI, 149 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva
Angela Sanches Rocha

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

Referências Bibliográficas: p. 138-146.

1. Carbeto de molibdênio. 2. Carvão mesoporoso. 3. Hidrogenação I. Silva, Victor Luis dos Santos Teixeira da *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

*Ao meu pai Vesil, à minha mãe Célia
e ao meu irmão Leonardo pelo amor
e pela dedicação.*

AGRADECIMENTOS

À COPPE, Programa de Engenharia Química e ao NUCAT pelas dependências e recursos oferecidos para a realização deste trabalho.

Aos professores Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva e Angela Sanches Rocha pela orientação, apoio e cooperação durante o trabalho.

Aos funcionários do NUCAT pela atenção e ajuda ao longo do mestrado.

Aos meus amigos pelos momentos de diversão e descontração nas horas difíceis.

Aos meus colegas de trabalho pelo apoio e por acreditarem em mim sempre. Não foi fácil conciliar trabalho com o doutorado.

Aos meus queridos pais, Vesil e Célia, ao meu adorável irmão Leonardo e à Sânia pelo apoio, compreensão, carinho e amor. Agradeço a Deus todos os dias por ter vocês na minha vida.

Obrigada meu Deus pelo caminho até aqui trilhado.

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

CARBETO DE MOLIBDÊNIO SUPORTADO EM CARVÕES SULFONADOS COMO CATALISADOR BIFUNCIONAL PARA A HIDROGENAÇÃO DO ÁCIDO LEVULÍNICO A GAMA-VALEROLACTONA

Priscila Mululo Madela

Junho/2015

Orientadores: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva

Angela Sanches Rocha

Programa: Engenharia Química

Carvão ativado comercial (CA) e um carvão mesoporoso (CM) foram sulfonados por tratamento com H_2SO_4 a diferentes temperaturas, para síntese de carvões ativados e mesoporosos sulfonados (CAS e CMS), com o objetivo de se obter materiais ácidos com elevada área específica. Dois desses carvões sulfonados e os respectivos carvões de partida foram utilizados como suporte para incorporação de carbeto de molibdênio, gerando quatro catalisadores bifuncionais contendo sítios ácidos e hidrogenantes. Os suportes e os catalisadores foram caracterizados por diversas técnicas de caracterização, como difração de raios X, fisissorção de N_2 , dessorção termoprogramada de NH_3 , decomposição termoprogramada em atmosfera inerte, microscopia eletrônica de varredura, fluorescência de raios X, quimissorção de CO e espectroscopia de absorção de raios X na borda K do molibdênio. Os quatro catalisadores foram testados na hidrogenação do ácido levulínico e apresentaram elevada atividade e seletividade a gama-valerolactona, acima de 90 %, em um sistema batelada sob alta pressão de hidrogênio. Os resultados indicaram existência de nanopartículas de carbeto de molibdênio em todos os catalisadores, compatíveis com elevada capacidade de quimissorção de CO, além da presença de sítios ácidos de diferentes forças (fracos e fortes) e natureza (sítios ácidos de Lewis e de Brønsted). O catalisador de carbeto de molibdênio suportado no CMS foi o que apresentou a maior atividade por sítio ativo (TOF) dentre os materiais estudados.

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

MOLYBDENUM CARBIDE SUPPORTED ON SULFONATED CARBONS AS A BIFUNCTIONAL CATALYST FOR LEVULINIC ACID HYDROGENATION TO GAMMA-VALEROLACTONE

Priscila Mululo Madela

June/2015

Advisors: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva

Angela Sanches Rocha

Department: Chemical Engineering

Activated charcoal (AC) and a mesoporous carbon (MC) were sulfonated by treatment with H_2SO_4 at various temperatures, for synthesis of activated and mesoporous carbons (ACS and MCS), with the aim of obtaining acidic materials with high specific surface area. Two of these sulfonated carbons and the respective starting materials were used as support for molybdenum carbide incorporation, generating four bifunctional catalysts containing acids and hydrogenating sites. The supports and the catalysts were characterized by several characterization techniques, including X-ray diffraction, N_2 physisorption, thermal programmed desorption of NH_3 , thermal programmed decomposition under inert atmosphere, scanning electron microscopy, X-ray fluorescence, chemisorption of CO and X-ray absorption spectroscopy at K edge of molybdenum. The four catalysts have been tested for hydrogenation of levulinic and showed high activity and selectivity to gamma-valerolactone, more than 90 %, in a batch reactor under high pressure of hydrogen. The results indicated the presence of molybdenum carbide nanoparticles in all catalysts, and high capacity of CO chemisorption, as well as the presence of acids sites with different strengths (weak and strong) and nature (Lewis acid sites and Brønsted acid sites). Molybdenum carbide catalyst supported on MCS was what presented the highest activity by active site (TOF) among the materials studied.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO -----	1
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA -----	5
2.1.	Biomassa -----	5
2.2.	Obtenção da γ -valerolactona via hidrogenação do ácido levulínico -----	11
2.3.	Carvões Mesoporosos -----	22
2.4.	Carbeto de Molibdênio -----	38
3.	MATERIAIS E MÉTODOS -----	43
3.1.	MATERIAIS -----	43
3.2.	MÉTODOS -----	44
3.2.1.	Síntese do carvão mesoporoso -----	44
3.2.2.	Sulfonação do carvão mesoporoso e do carvão ativado comercial -----	44
3.2.3.	Síntese dos catalisadores $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CMS-150}$ e $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CAS-150}$ -----	45
3.2.4.	Avaliação Catalítica das Amostras $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CMS-150}$, $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CM}$, $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CA}$ e $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CAS-150}$ -----	49
3.2.5.	Caracterizações -----	52
3.2.5.1.	Fluorescência de Raios X (FRX) -----	52
3.2.5.2.	Difratometria de Raios X (DRX) -----	53
3.2.5.3.	Espectroscopia Raman -----	53
3.2.5.4.	Decomposição com Programação de Temperatura (TPDe) -----	54
3.2.5.5.	Fisissorção de N_2 -----	55
3.2.5.6.	Quimissorção de CO -----	55

3.2.5.7.	Dessorção de NH ₃ com Programação de Temperatura (TPD de NH ₃)-	57
3.2.5.8.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) -----	58
3.2.5.9.	Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS) -----	58
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO -----	63
4.1.	Caracterizações dos suportes-----	63
4.1.1.	Difratometria de Raios X -----	63
4.1.2.	Espectroscopia Raman -----	67
4.1.3.	Fisissorção de N ₂ -----	69
4.1.4.	Dessorção de NH ₃ com Programação de Temperatura-----	73
4.1.5.	Decomposição com Programação de Temperatura (TPDe)-----	77
4.1.6.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) -----	82
4.2.	Síntese e Caracterização dos catalisadores Mo ₂ C/CA, Mo ₂ C/CAS- 150, Mo ₂ C/CM e Mo ₂ C/CMS-150 -----	87
4.2.1.	Carburização dos precursores catalíticos -----	87
4.2.2.	Fluorescência de Raios X (FRX) -----	96
4.2.3.	Difratometria de Raios X-----	96
4.2.4.	Fisissorção de N ₂ e Quimissorção de CO-----	98
4.2.5.	Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS) -----	100
4.2.6.	Dessorção de NH ₃ com Programação de Temperatura (TPD de NH ₃)-	121
4.2.7.	Microscopia Eletrônica de varredura (MEV) -----	124
4.3.	Avaliação catalítica: conversão do ácido levulínico a gama- valerolactona -----	126
5.	CONCLUSÕES E SUGESTÕES -----	136

6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS -----	138
	APÊNDICE A -----	147
	APÊNDICE B-----	148

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1.	Estrutura química de alguns compostos derivados da biomassa: (A) celulose (B) Amido (C) Hemicelulose e (D) Lignina -----	6
FIGURA 2.2	Estruturas das três principais frações da biomassa lignocelulósica -----	7
FIGURA 2.3	Processos de conversão da biomassa -----	8
FIGURA 2.4	Rotas reacionais simplificadas para a conversão de biomassa lignocelulósica em ácido levulínico e em outras moléculas químicas e combustíveis -----	9
FIGURA 2.5	Rotas reacionais 1 e 2 para a obtenção de GVL a partir do ácido levulínico -----	10
FIGURA 2.6	Efeito dos catalisadores na hidrogenação do ácido levulínico-	13
FIGURA 2.7	Efeito do reuso do catalisador 5% Ru/C na hidrogenação do ácido levulínico -----	14
FIGURA 2.8	Rota de reação proposta por YAN <i>et al.</i> (2009) para a hidrogenação do ácido levulínico a GVL empregando Ru/C via ácido γ -hidroxivalérico -----	15
FIGURA 2.9	Reuso do catalisador Cu-ZrO ₂ na hidrogenação do AL: empregando água (A) e metanol (B) como solvente -----	19
FIGURA 2.10	Reuso do catalisador 5% Cu/ γ -Al ₂ O ₃ -----	20
FIGURA 2.11	Conversão do ácido levulínico a 30 bar de H ₂ sobre: 20 % Mo ₂ C/C (a), 20 % Mo ₂ C/NTC (b) e 5% Ru/C (c) -----	21
FIGURA 2.12	Representação esquemática da síntese do carvão CMK-1:	

	peneira molecular de sílica mesoporosa MCM-48 (a); MCM-48 depois da completa carbonização dentro dos poros (b); e CMK-1 obtida pela remoção da sílica (c) -----	24
FIGURA 2.13	Representação esquemática da síntese de CMK-3 -----	26
FIGURA 2.14	Micrografias de MET do carvão CMK-3 longitudinal e perpendicularmente à direção do arranjo hexagonal de poros (a) e DRX da sílica SBA-15 e do CMK-3 (b) -----	26
FIGURA 2.15	Isotermas de Adsorção-Dessorção de N ₂ para CMK-3 e SBA-15 obtidas por JUN <i>et al.</i> (2000) -----	27
FIGURA 2.16	Imagens de TEM do carvão CMK-5 (a) e modelo esquemático para a estrutura do CMK-5 (b) -----	29
FIGURA 2.17	Modelos estruturais para carbonos mesoporosos sintetizados a partir da sílica mesoporosa SBA-15 como matriz -----	30
FIGURA 2.18	Isotermas de Adsorção-Dessorção de N ₂ e distribuição de tamanho de poros para os carbonos mesoporosos (OMCs) preparados com diferentes concentrações de ácido bórico sintetizados por YING <i>et al.</i> (2011) -----	32
FIGURA 2.19	Espectro Raman da amostra de carbono mesoporoso OMC-B-0,23 de YING <i>et al.</i> (2011) -----	33
FIGURA 2.20	Esquema da síntese de carbonos porosos utilizada por SOUSA (2009b) -----	34
FIGURA 2.21	Difratograma de raios X (a) e representação esquemática da estrutura do sólido ácido de carbono sintetizado por HARA <i>et al.</i> (2004) (b) -----	36
FIGURA 2.22	Síntese de carbono sulfonado. (A) Pirólise, (B) carbonização, e (C) sulfonação -----	37

FIGURA 2.23	Representação esquemática da estrutura proposta do material de carbono sintetizado por SUGANUMA <i>et al.</i> (2008)	-37
FIGURA 2.24	Perfil de TPR do processo de redução/carburação do MoO ₃ . Carburação sob corrente de 20% (v/v) CH ₄ /H ₂ (a) e redução sob corrente de H ₂ puro (b). Mesmas condições em ambos os casos: 0,5 g de MoO ₃ ; corrente de 68 μmol s ⁻¹ de gás; taxa de aquecimento de 60 K h ⁻¹	39
FIGURA 3.1	Esquema da unidade experimental utilizada para a síntese e caracterização <i>in situ</i> dos catalisadores	47
FIGURA 3.2	Reator utilizado para a síntese dos catalisadores empregados nos testes catalíticos	48
FIGURA 3.3	Representação esquemática das posições das válvulas do reator desde a síntese do catalisador até a proteção com a solução da reação (5 % (m/m) AL em água)	49
FIGURA 3.4	Esquema (A) e foto do reator Berghof empregado na reação de hidrogenação do ácido levulínico (B)	50
FIGURA 3.5	Cromatogramas típicos obtidos nas análises dos produtos AL e GVL e seus picos correspondentes	51
FIGURA 3.6	Grupos funcionais oxigenados presentes na superfície de materiais à base de carbono e faixas de temperatura correspondentes a liberação de CO ₂ e CO durante a decomposição desses grupos	54
FIGURA 3.7	Sinal típico do íon com razão m/z = 28 obtido durante a quimissorção de CO por pulsos. As setas representam os pulsos de CO que foram quase completamente consumidos	56
FIGURA 4.1	Difratogramas do carvão mesoporoso e do carvão ativado	63

FIGURA 4.2	Difratograma (A) e estrutura hexagonal (B) do grafite, onde a é a distância C-C, b é a distância interplanar (d_{002}), A e B são folhas de grafeno e c é o tamanho do cristalito -----	64
FIGURA 4.3	Difratogramas dos suportes puros e sulfonados: carvões ativados (a) e carvões mesoporosos (b). Linha tracejada indicando o deslocamento do ângulo de difração -----	65
FIGURA 4.4	Arranjo tridimensional das camadas de grafeno na estrutura grafítica ordenada (a) e na estrutura grafítica desordenada ---	67
FIGURA 4.5	Espectros Raman dos suportes CA e CAS-TTT (a) e CM e CMS-TTT (b) -----	69
FIGURA 4.6	Isotermas de adsorção / dessorção de N_2 de CA e CAS-TTT (a) e CM e CMS-TTT (b) -----	70
FIGURA 4.7	Distribuição do tamanho de poros de CA e CAS-TTT (a) e CM e CMS-TTT (b) -----	71
FIGURA 4.8	Perfis de dessorção de NH_3 para as amostras CA e CAS-TTT (a) e CM e CMS-TTT (b) -----	76
FIGURA 4.9	Perfis de formação de CO e CO_2 obtidos durante TPDe das amostras: CA, CAS-TTT, CM e CMS-TTT. Sinais $m/z=28$ na parte superior e $m/z=44$ na parte inferior -----	78
FIGURA 4.10	Perfis de formação de CO e CO_2 obtidos durante TPDe para as amostras CA (a) e CM (b) -----	79
FIGURA 4.11	Perfis de formação de SO_2 das amostras CA e CAS-TTT -----	80
FIGURA 4.12	Perfis de formação de SO_2 das amostras CM e CMS-TTT ----	81
FIGURA 4.13	Micrografias das amostras CA (a), CAS-150 (b), CAS-180 (c), CAS-200 (d) e CAS-250 (e), magnificação de 20000 x -----	83

FIGURA 4.14	Micrografias das amostras CM (a), CMS-150 (b), CMS-180 (c), CMS-200 (d) e CMS-250 (e), magnificação de 50000 x ---	84
FIGURA 4.15	Mapeamento por EDS de oxigênio e enxofre das amostras CA (a), CAS-150 (b), CAS-180 (c), CAS-200 (d) e CAS-250 (e). A região da amostra onde foi feito o mapeamento é apresentada à esquerda dos seus mapas -----	85
FIGURA 4.16	Mapeamento por EDS de oxigênio e enxofre das amostras CM (a), CMS-150 (b), CMS-180 (c), CMS-200 (d) e CMS-250 (e). A região da amostra onde foi feito o mapeamento é apresentada à esquerda dos seus mapas -----	86
FIGURA 4.17	Perfis de formação de H ₂ O (m/z = 18) observados durante a carburação dos precursores para formação dos catalisadores indicados -----	88
FIGURA 4.18	Perfis de formação de CO (m/z = 28) observados durante a carburação dos precursores para formação dos catalisadores indicados -----	89
FIGURA 4.19	Perfis de formação de H ₂ O (m/z = 18) e de NH ₃ (m/z = 15) observados durante a carburação do precursor do catalisador Mo ₂ C/CA -----	91
FIGURA 4.20	Perfis de formação de CO (m/z = 28) e de CO ₂ (m/z = 44) observados durante a carburação dos precursores dos catalisadores -----	92
FIGURA 4.21	Comparação dos perfis de formação de CO (m/z = 28) durante a carburação dos precursores e dos suportes -----	93
FIGURA 4.22	Comparação dos perfis de formação de SO ₂ (m/z = 64) durante a carburação dos precursores e respectiva decomposição dos suportes sob atmosfera inerte ou	

	carburante -----	95
FIGURA 4.23	Difratogramas de raios X dos catalisadores carburados. Estão marcadas as linhas do carbono grafítico (*) e do β - Mo_2C (---) -----	97
FIGURA 4.24	Espectros XANES na borda K do molibdênio dos padrões e catalisadores -----	102
FIGURA 4.25	Espectros EXAFS na borda K do molibdênio dos padrões e catalisadores -----	103
FIGURA 4.26	Transformada de Fourier dos espectros EXAFS dos padrões-----	104
FIGURA 4.27	Transformada de Fourier dos espectros EXAFS dos catalisadores -----	106
FIGURA 4.28	Estrutura do β - Mo_2C . Círculo azul: átomos de molibdênio. Círculos pretos ou marrons: átomos de carbono -----	108
FIGURA 4.29	Difratograma da amostra β - Mo_2C -----	109
FIGURA 4.30	Estrutura do α - MoC_{1-x} . Círculos verdes: átomos de molibdênio. Círculos cinza: átomos de carbono -----	109
FIGURA 4.31	Difratograma da amostra α - MoC_{1-x} -----	110
FIGURA 4.32	Parte imaginária e magnitude das transformadas de Fourier obtidos experimentalmente (O) e por simulações (—) dos espectros EXAFS dos padrões de carbeto de molibdênio -----	111
FIGURA 4.33	Parte imaginária e magnitude das transformadas de Fourier obtidos experimentalmente (O) e por simulações (—) dos espectros EXAFS dos catalisadores suportados nos carbonos. $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CA}$ (Alfa) foi a simulação realizada utilizando os caminhos do carbeto alfa -----	114

FIGURA 4.34	Esquema de partículas com estrutura hcp formada por prismas hexagonais, usados para estimativa de número de coordenação de todos os átomos de molibdênio e tamanho de partículas carbídicas -----	116
FIGURA 4.35	Esquema de partículas com estrutura fcc formadas pela justaposição de cubos, usados para estimativa de número de coordenação de todos os átomos de molibdênio e tamanho de partículas carbídicas -----	119
FIGURA 4.36	Perfis de dessorção de NH ₃ dos catalisadores e do carbeto mássico (Mo ₂ C) -----	123
FIGURA 4.37	Micrografias dos catalisadores: Mo ₂ C/CA (a), Mo ₂ C/CAS-150 (b), Mo ₂ C/CM (c) e Mo ₂ C/CMS-150 (d) -----	124
FIGURA 4.38	Mapeamento por EDS de oxigênio e molibdênio das amostras Mo ₂ C/CA (a), Mo ₂ C/CAS-150 (b), Mo ₂ C/CM (c) e Mo ₂ C/CMS-150. A região da amostra onde foi feito o mapeamento é apresentada à esquerda dos seus mapas ----	125
FIGURA 4.39	Conversão de ácido levulínico para os suportes e o teste em branco após 30 h de reação (T = 180 °C, P _{H₂} = 30 bar, 1000 rpm, m _{cat} = 1 g, 5 % (m/m) AL/H ₂ O, massa da mistura reacional = 200 g) -----	126
FIGURA 4.40	Conversão de ácido levulínico em função do tempo para os catalisadores (T = 180 °C, P _{H₂} = 30 bar, 1000 rpm, m _{cat} = 1 g, 5 % (m/m) AL/H ₂ O, massa da mistura reacional = 200 g) -----	127
FIGURA 4.41	Seletividade a GVL dos catalisadores em função do tempo de reação -----	128
FIGURA 4.42	Teste de reuso do catalisador Mo ₂ C/CMS-150 após 5 horas de reação -----	131

- FIGURA 4.43 Perfis de dessorção de NH_3 para o Mo_2C mássico e $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CMS-150}$ ----- 133
- FIGURA 4.44 Conversão de ácido levulínico com o tempo para a amostra 20 % $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ após reação realizada a 200 °C (A), após primeira reativação (B) e após segunda reativação (C) realizada por MAI (2015). Condições: $p = 30$ bar de H_2 , $\text{LHSV} = 3\text{h}^{-1}$, carga de 5 % (m/m) $\text{AL}/\text{H}_2\text{O}$ ----- 134

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1.	Resumo de trabalhos que empregaram catalisadores homogêneos para a obtenção em batelada de GVL a partir do AL-----	12
TABELA 2.2.	Outros carvões mesoporosos encontrados na literatura-----	31
TABELA 2.3.	Propriedades texturais obtidas por SOUSA (2009b) para os carvões sintetizados a partir de diferentes razões sacarose/sílica-----	35
TABELA 4.1.	Análise quantitativa da técnica de DRX para o grafite hexagonal e os suportes: ângulo de difração (2θ) e distância interplanar (d_{002}) correspondentes ao plano 002 e tamanho de cristalito (L_c)-----	66
TABELA 4.2.	Razões entre as intensidades das bandas (I_D/I_G) para as amostras CA, CM, CAS-TTT e CMS-TTT -----	68
TABELA 4.3.	Características texturais dos suportes -----	72
TABELA 4.4.	Valores de área específica, acidez e densidade de sítios ácidos dos carvões sulfonados a diferentes temperaturas -----	74
TABELA 4.5.	Análise química: teores molibdênio dos catalisadores -----	96
TABELA 4.6.	Valores de área específica e de quimissorção de CO dos suportes e dos catalisadores -----	99
TABELA 4.7.	Dados cristalográficos dos padrões de molibdênio que serão usados -----	107
TABELA 4.8.	Parâmetros da simulação EXAFS para os padrões, com S_0^2 0,92 -----	110
TABELA 4.9.	Parâmetros da simulação EXAFS dos catalisadores suportados nos carbonos, com S_0^2 0,92 -----	113
TABELA 4.10.	Valores de número de coordenação para átomos nas diferentes posições dos hexágonos H1, H2, H3 e H4 considerados no modelo, e os respectivos valores de NC médio e a dispersão -----	117
TABELA 4.11.	Valores de número de coordenação para átomos nas diferentes posições das unidades C1,C2, C4, C8, C12, C16, C20 segundo modelo proposto, e os respectivos valores de NC médio e a dispersão -----	120

TABELA 4.12	Valores de área específica, acidez e densidade de sítios ácidos dos catalisadores e seus suportes -----	122
TABELA 4.13	Taxa de reação inicial e TOF dos catalisadores -----	129

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

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

CA: Carvão Ativado

CA: Carvão Ativado Sulfonado

CMS: Carvão Mesoporoso

CMS: Carvão Mesoporoso Sulfonado

DRX: Difractometria de raios X

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

EXAFS: *Extended X-ray Absorption Fine Structure*

FRX: Fluorescência de Raios X

GVL: γ -valerolactona

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

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

NTC: Nanotubo de Carbono

RID: Detector de Índice de Refração (do inglês *Refractive Index Detector*)

TOF: Frequência de Rotação (do inglês *Turnover Frequency*)

TPC: Carburação com Programação de Temperatura

TPD de NH₃: Dessorção de NH₃ com Programação de Temperatura

TPDe: Decomposição com Programação de Temperatura

XANES: Espectroscopia de Absorção de Raios X em Torno da Borda (do inglês *X-ray Absorption Near-Edge Structure*)

XAS: Espectroscopia de Absorção de Raios X (do inglês *X-Ray Absorption Spectroscopy*)

1. INTRODUÇÃO

Das diversas fontes de energia primária (como petróleo, gás natural, carvão mineral, energia hidráulica, lenha, etc.), o petróleo ainda é a mais importante, sendo responsável por aproximadamente 39 % da produção de energia no mundo, seguido do carvão com 24 % e do gás natural com 22 % (TOLMASQUIM *et al.*, 2007).

A atividade econômica e o crescimento populacional são os direcionadores fundamentais do aumento da demanda energética mundial, e, para atender seu constante crescimento, será preciso expandir a produção de todas as fontes de energia, já que dados da Agência Internacional de Energia (EIA, do inglês *Energy International Agency*) mostram que existe uma tendência mundial ao aumento do uso de fontes de energia renováveis por questões ambientais. A composição da oferta de energia mundial muda com o tempo, à medida que novas tecnologias evoluem. Isto já era verdade em 1900, quando o carvão e a madeira dominavam as economias industriais, e supõe-se que permanecerá sendo válido pelos próximos anos, quando a composição energética mundial deverá ser mais diversificada.

O cenário energético projeta que o consumo mundial anual de energia aumentará drasticamente dos 500 Exa Joules (EJ, $1\text{EJ}=10^{18}$ Joules) por ano para 1000-1500 EJ, por volta de 2050. Pelo menos, para os próximos 50 anos, o uso apenas das fontes de energia renováveis não será suficiente para suprir toda a demanda mundial de energia. Os combustíveis fósseis continuarão a dominar o cenário energético e a redução das emissões de CO_2 será cada vez mais importante devido ao agravamento do efeito estufa e do aquecimento global (CENTI, 2007).

O estímulo ao uso de energias renováveis (solar, eólica, hidroeletricidade e biomassa) surge então, como meta para políticas governamentais que buscam (LANGE, 2007):

- Acesso seguro à energia: a dependência por petróleo e gás natural faz com que as economias mundiais fiquem muito dependentes de um número muito limitado de países exportadores localizados em regiões de conflito permanente, como por exemplo, Oriente Médio e África;
- Diminuição do efeito estufa: esforços para reduzir o consumo de combustíveis fósseis e capturar o CO_2 ajudarão a reduzir as emissões desse gás em um curto tempo;

- Desenvolvimento/manutenção das atividades agrícolas: economias agrícolas poderiam ser apoiadas pela promoção da exploração de recursos locais para alimentos, energia e materiais.

De acordo com a digestão humana, a biomassa pode ser dividida em dois tipos: comestível e não-comestível. A biomassa comestível é aquela usada no consumo humano, sendo oriunda de produções agrícolas, mas que tem sido também utilizada para produção de biocombustíveis de primeira geração, como por exemplo, o bioetanol e o biodiesel. A utilização deste tipo de biomassa para a produção de combustíveis é altamente discutível, já que compete com a produção de alimentos, levantando assim, uma série de questões éticas e morais. A biomassa não-comestível inclui os resíduos agrícolas e florestais e é chamada de biomassa lignocelulósica, sendo mais apropriada para a transformação em combustíveis, os chamados biocombustíveis de segunda geração, que podem ser obtidos por processos químicos, biológicos e térmicos.

Os métodos térmicos de conversão da biomassa lignocelulósica são a gaseificação e a pirólise. Esses métodos apresentam a desvantagem de empregarem altas temperaturas, com demasiado gasto de energia. O principal método químico é a hidrólise ácida, na qual são empregados ácidos minerais e apresenta, como principal desvantagem, a corrosão de equipamentos e a necessidade de etapas de neutralização e purificação. A hidrólise também pode ser realizada enzimaticamente que, apesar de requerer temperaturas e condições mais brandas do que as da hidrólise ácida, apresenta como principal desvantagem os altos custos envolvidos.

A biomassa lignocelulósica é composta por três componentes: celulose, lignina e hemicelulose, sendo que a celulose é o composto orgânico mais abundante da natureza, compondo cerca de 40 a 50 % de toda a biomassa. A conversão eficiente dos componentes de biomassa em combustíveis e produtos químicos tem sido considerada como uma estratégia promissora para manter a sustentabilidade no suprimento e na produção de tais materiais.

Dentre os produtos gerados na hidrólise ácida, pode-se destacar o ácido levulínico (AL), por ser uma importante molécula plataforma utilizada em diferentes processos. A partir do AL são produzidos muitos compostos C₅ incluindo a γ -valerolactona (GVL), metiltetrahidrofurano, ácido α -aminolevulínico e ácido difenólico. Vale a pena ressaltar que a GVL é amplamente utilizada como aditivo alimentício, solvente ou intermediária na produção de químicos úteis, sendo também uma

molécula-plataforma para geração de gasolina e diesel. Conseqüentemente, a produção de GVL a partir da hidrogenação do AL representa um processo altamente atraente para a indústria química (GIRISUTA *et al.*, 2006).

Na síntese da γ -valerolactona a partir do AL, catalisadores metálicos com propriedades hidrogenantes são usualmente empregados. Além disso, como a conversão do ácido levulínico em γ -valerolactona envolve uma etapa de desidratação, co-catalisadores ácidos podem ser usados em combinação com o catalisador metálico. Dentre os metais mais utilizados estão o Ru, Pd e Pt podendo estes estar na forma homogênea ou heterogênea (BOZELL *et al.*, 2000). A vantagem dos catalisadores homogêneos é que muitas vezes são mais seletivos, porém envolvem etapas de separação que elevam os custos para a indústria. Dessa forma, o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos bifuncionais com atividade hidrogenante e ácida mais viáveis economicamente seria de grande interesse para indústria química.

Catalisadores metálicos em geral são utilizados na forma suportada, de modo que, a escolha do suporte é um ponto importante quando se deseja empregar catalisadores heterogêneos. Óxidos metálicos, por exemplo, que são bastante empregados como suporte em diversas reações, podem sofrer mudanças texturais, morfológicas e estruturais em fase líquida (RINALDI e SCHUTH, 2009). Os carvões são amplamente empregados como suportes para este tipo de reação, sendo uma boa opção, já que esses materiais possuem algumas vantagens em relação aos suportes tradicionais como, por exemplo, resistência tanto em meios básicos quanto ácidos, estabilidade térmica, elevada área específica, possibilidade de modificação das propriedades químicas da superfície com controle da polaridade e da hidrofobicidade, recuperação fácil de fase ativa suportada pela sua queima e baixo custo. Entre os compostos de carbono, os carvões mesoporosos apresentam uma vantagem adicional, que é a presença de poros com distribuição estreita de tamanho, na faixa de 2-50 nm, o que é interessante para reações em fase líquida, já que minimiza os efeitos de transferência de massa.

Como citado anteriormente, os catalisadores normalmente empregados nas reações de conversão do ácido levulínico a γ -valerolactona são à base de metais nobres, que são materiais caros e raros. Uma alternativa mais barata para substituir esses catalisadores são os carbetos de metais de transição, que apresentam atividade catalítica semelhante à dos metais nobres. Carbetos de metais de transição vêm sendo estudados em diversas reações como, por exemplo, hidrogenação,

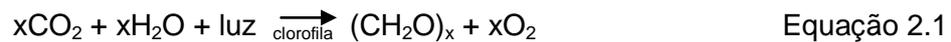
hidrogenólise, isomerização, metanação, hidrodessulfurização e síntese de amônia. Em especial, em reações envolvendo hidrogênio, monóxido de carbono e hidrocarbonetos, os carbetos mostram-se tão ou mais ativos que os metais nobres (LECLERCQ *et al.*, 1995).

Portanto, o principal objetivo desta Tese foi aliar as propriedades superficiais dos carvões mesoporosos às do carbeto de molibdênio (Mo_2C), empregando-se esse sistema na hidrogenação do ácido levulínico visando à produção de γ -valerolactona, um insumo de elevado valor agregado. Esse trabalho foi dividido em duas partes, sendo que a primeira consistiu na síntese do carvão mesoporoso utilizando sílica aerosil 200 como molde rígido, seguida de sulfonação empregando-se quatro temperaturas distintas. O carvão mesoporoso com maior quantidade de sítios ácidos incorporados à superfície e com as melhores características texturais foi escolhido como suporte ácido para a incorporação da fase hidrogenante Mo_2C . Na segunda parte sintetizou-se quatro catalisadores à base de Mo_2C suportado no carvão mesoporoso original e sulfonado, e em um carvão ativado comercial puro e sulfonado nas mesmas condições, como referências. Estes catalisadores foram devidamente caracterizados e empregados na reação de conversão de ácido levulínico a γ -valerolactona em sistema batelada com elevada pressão de hidrogênio.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Biomassa

Plantas capturam energia solar e, a partir do dióxido de carbono e da água, fixam o carbono na forma de açúcares, representados como $(\text{CH}_2\text{O})_x$, e liberam oxigênio como coproduto (Equação 2.1). Aproximadamente cerca de 0,1 a 1,0 % da energia solar que chega à Terra é capturada pela biomassa. O açúcar produzido pela fotossíntese é estocado na forma de um polímero que é função do tipo de planta.



Há três diferentes tipos de polímeros armazenadores de açúcar: amido, celulose e hemicelulose. Aproximadamente 75-90 % (em massa) da biomassa é composta por esses polímeros, sendo que o restante (10-25 %) é composto por moléculas orgânicas aromáticas que, através de ligações entre elas, formam uma estrutura denominada lignina.

Celulose é um polissacarídeo formado por unidades de glicose unidas por ligações β -1,4-glicosídicas (FIGURA 2.1A), com massa molar na faixa de 300.000-500.000 Da. A ligação β -1,4-glicosídica leva a um arranjo linear dos anéis piranosídicos da glicose em estrutura do tipo cadeira, permitindo uma intensa ligação de hidrogênio intramolecular entre os grupos próximos à ligação glicosídica. O resultado é uma estrutura como uma folha planar, que pode ser eficientemente empacotada devido a forças de van der Waals ou ligações hidrogênio, estas agora, intermoleculares. Neste arranjo, a maior parte das funções químicas da celulose não é acessível a solventes, reagentes ou enzimas. Com a hidrólise parcial da celulose pode-se obter a celobiose (dímero da glicose), a celotriose (três unidades da glicose) ou a celotetraose (quatro unidades da glicose). A hidrólise completa da estrutura da celulose leva à formação de moléculas de glicose monoméricas.

Amidos são polissacarídeos também formados por unidades de glicose, porém unidas por ligações α -1,4-glicosídicas e ligações α -1,6-glicosídicas (FIGURA 2.1B). Essas ligações conferem ao amido uma estrutura ramificada e amorfa, com a maior parte das suas funções químicas acessíveis, sendo facilmente quebrada em moléculas de glicose pelos sistemas enzimáticos dos animais, inclusive os do ser humano.

Hemicelulose (FIGURA 2.1C) é um polímero de açúcar que constitui aproximadamente 20-40 % da biomassa e que ocorre em associação com a celulose nas paredes celulares. Ao contrário da celulose que possui apenas monômeros da

glicose, a hemicelulose possui cinco diferentes açúcares como unidades de construção: xilose e arabinose (cinco átomos de carbono); galactose, glicose e manose (seis átomos de carbono). Sua estrutura ramificada resulta em uma molécula amorfa, o que torna mais fácil sua hidrólise comparada com a celulose.

A lignina (FIGURA 2.1D) é uma macromolécula tridimensional altamente ramificada encontrada nas plantas terrestres associada à celulose na parede celular, cuja função é de conferir rigidez, impermeabilidade e resistência a ataques microbiológicos e mecânicos aos tecidos vegetais. É formada pela polimerização dos alcoóis cumarílico, coniferílico e sinapílico. A proporção destes três compostos resulta em diferentes tipos de lignina.

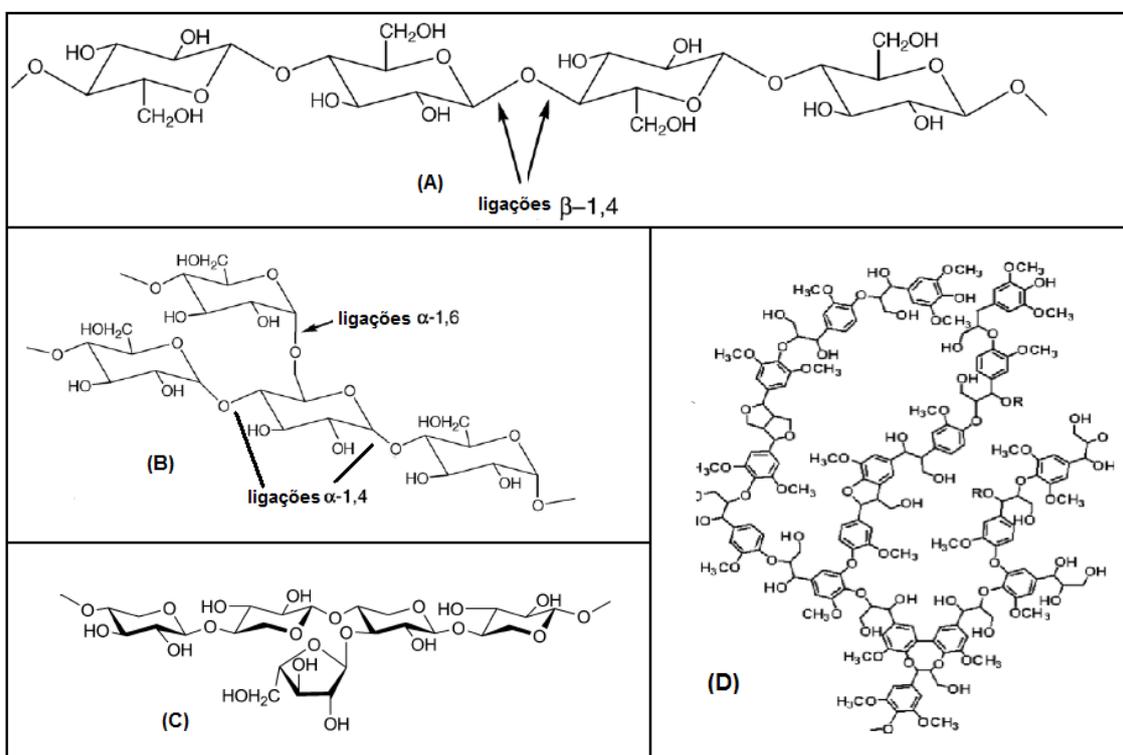


FIGURA 2.1: Estrutura química de alguns compostos derivados da biomassa: (A) celulose (B) Amido (C) Hemicelulose e (D) Lignina (modificado de HUBER *et al.*, 2006a e DHEPE *et al.*, 2010).

A lignina associada à celulose e à hemicelulose forma a lignocelulose, que é uma das mais baratas e abundantes formas da biomassa, cuja conversão a açúcares é difícil. A porção cristalina da lignocelulose é constituída de celulose, enquanto a hemicelulose amorfa encontra-se associada à celulose e à lignina. A FIGURA 2.2 apresenta a estrutura dos três principais componentes da biomassa. Além desses

componentes, aproximadamente 5 % da biomassa é formada por outros compostos naturais, como óleos, gorduras, proteínas, ésteres, ácidos graxos e compostos inorgânicos.

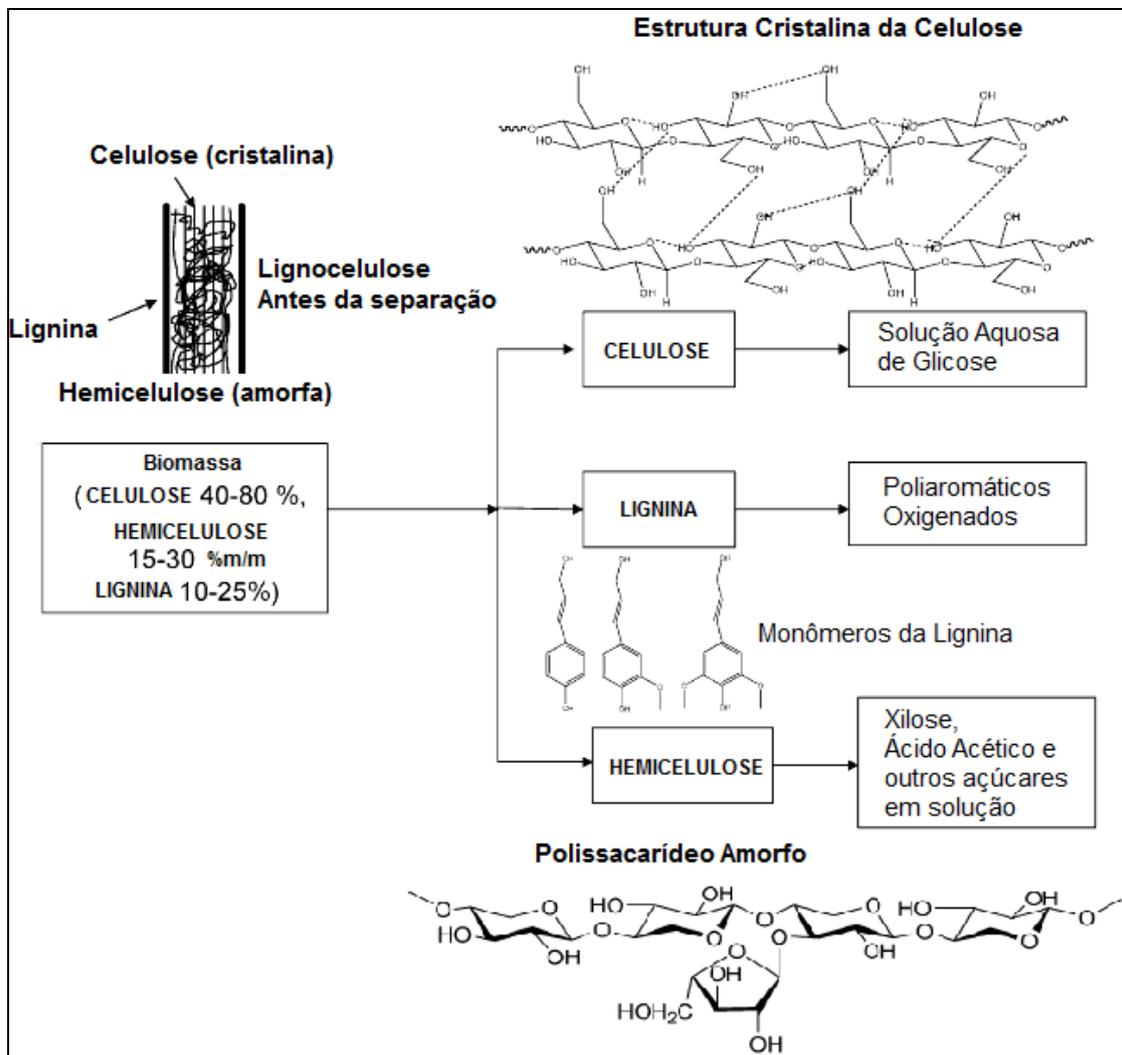


FIGURA 2.2: Estruturas das três principais frações da biomassa lignocelulósica (modificado de HUBER *et al.*, 2006b).

Há três principais processos para a produção de combustíveis líquidos e compostos químicos a partir da biomassa: a gaseificação, a pirólise e a hidrólise (FIGURA 2.3).

O processo de gaseificação envolve altas temperaturas e converte a biomassa em gás de síntese ($\text{CO} + \text{H}_2$), o qual pode ser transformado em metanol ou em alcanos via síntese de Fischer-Tropsch.

A pirólise ocorre a temperaturas em torno de 500 °C, na ausência de oxigênio, e converte a biomassa em gás, carvão e bio-óleo. O bio-óleo é uma mistura complexa de compostos orgânicos oxigenados, aromáticos, água, carboidrato polimérico e fragmentos de lignina. Uma desvantagem do processo de pirólise é sua baixa seletividade, já que produz uma ampla variedade de produtos que precisam ser beneficiados em um segundo estágio de modo a produzir combustíveis líquidos.

A hidrólise da biomassa não requer necessariamente condições severas como as empregadas na pirólise ou gaseificação para ser convertida. Com efeito, tanto a lignina quanto a hemicelulose são hidrolisadas em temperaturas brandas (< 150 °C) sob a ação de ácidos ou bases. Em presença de excesso de água, os polissacarídeos podem ser hidrolisados para liberar monômeros dos açúcares junto com seus isômeros e oligômeros. Dependendo da temperatura, reações consecutivas de decomposição podem ocorrer, com formação de algumas espécies como furfural, hidroximetilfurfural (HMF), ácido levulínico, ácido fórmico e ácido acético (LANGE, 2007).

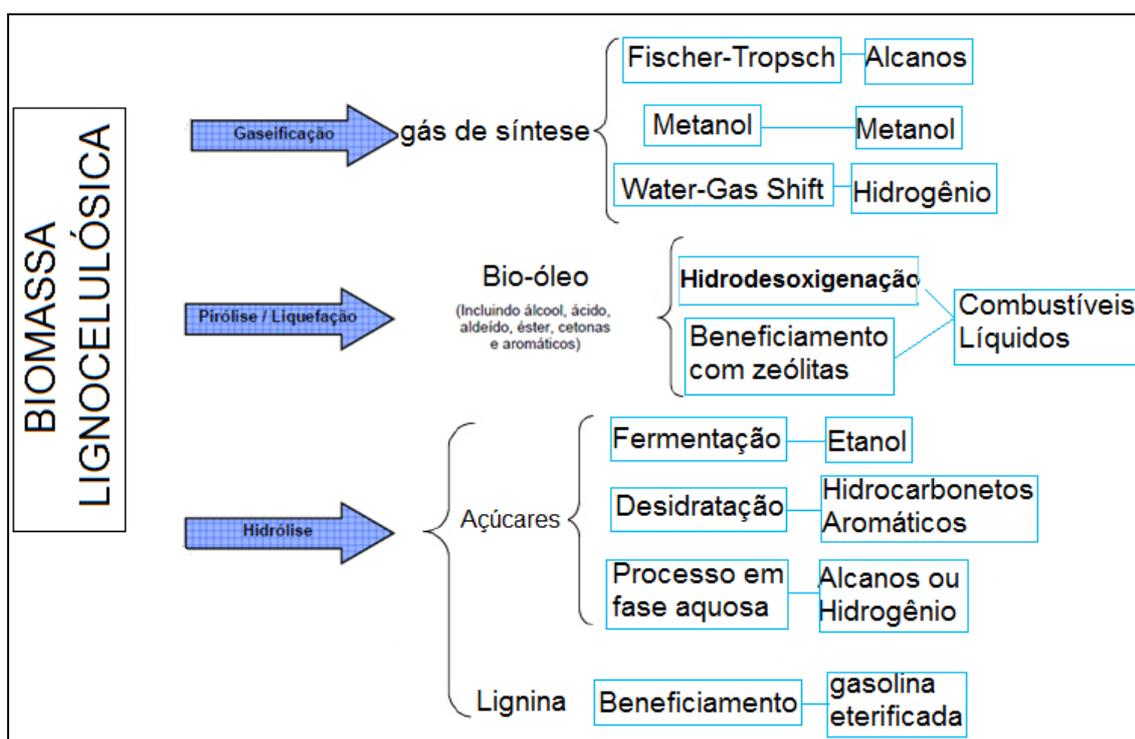


FIGURA 2.3: Processos de conversão da biomassa (modificado de HUBER *et al.*, 2006b).

O ácido levulínico (AL) é um ácido graxo de cadeia curta e de baixa massa molar, composto por um grupo cetônico e um grupo carboxílico. É considerada uma molécula-plataforma versátil para a produção de combustíveis líquidos e uma variedade de outras moléculas químicas. Devido a sua importância, há muitos métodos para a síntese do mesmo, sendo que o mais empregado ocorre via desidratação de biomassa ou carboidrato com ácido e em alta temperatura (CHANG *et al.*, 2006).

Em nível molecular, a conversão de uma típica biomassa lignocelulósica em ácido levulínico segue uma rota reacional complicada, envolvendo inúmeros produtos e intermediários (FIGURA 2.4).

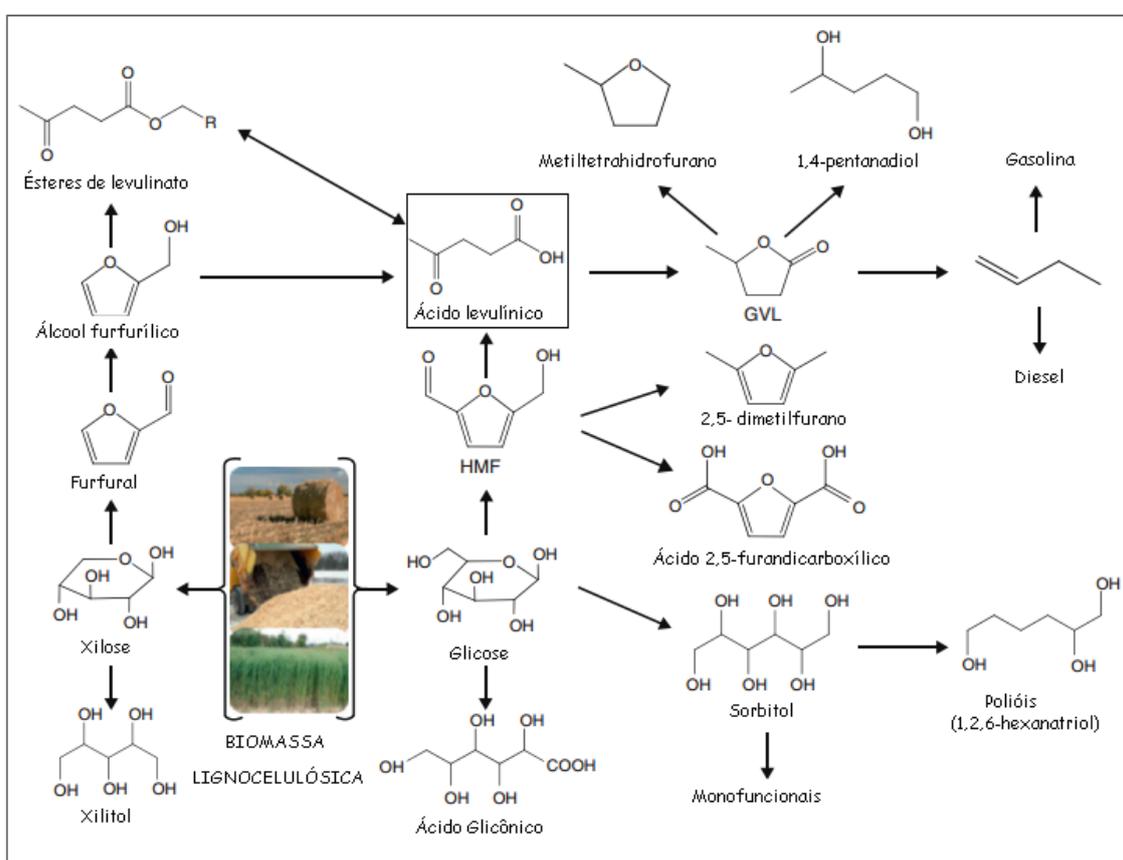


FIGURA 2.4: Rotas reacionais simplificadas para a conversão de biomassa lignocelulósica em ácido levulínico e em outras moléculas químicas e combustíveis (modificado de WETTSTEIN *et al.*, 2012).

Pode-se observar na FIGURA 2.4 que, a partir da hidrogenação do ácido levulínico, se obtém a γ -valerolactona (GVL), uma molécula-plataforma também importante. Sua síntese a partir do ácido levulínico pode ocorrer por duas rotas

reacionais distintas: (1) desidratação do ácido levulínico a angélica lactona e subsequente redução da mesma, e (2) redução do ácido levulínico a ácido 4-hidroxipentanóico (ou ácido γ -hidroxivalérico) seguido de sua desidratação (FIGURA 2.5):

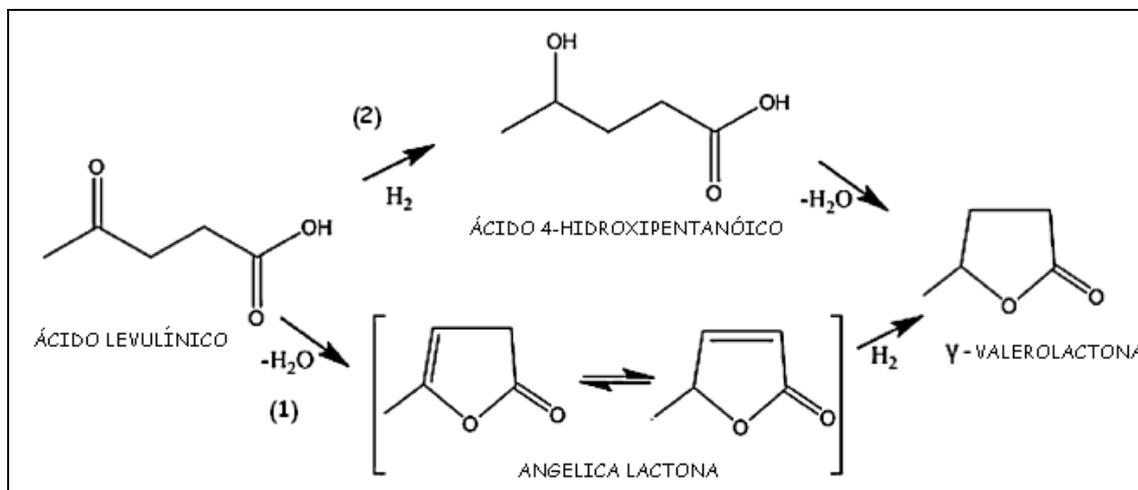


FIGURA 2.5: Rotas reacionais 1 e 2 para a obtenção de GVL a partir do ácido levulínico (modificado de PUTRAKUMAR *et al.*, 2015).

TANG *et al.* (2014) reportaram que, na reação em fase líquida, o ácido 4-hidroxipentanóico foi confirmado como intermediário (Rota 2) por meio da hidrogenação do grupo carbonila localizado no carbono 4 (C_4) da molécula de ácido levulínico, empregando catalisadores heterogêneos ou homogêneos. O ácido 4-hidroxipentanóico, por ser um composto termolábil, é rapidamente convertido a GVL via ciclização da estrutura e formação do grupo lactona na presença de catalisadores ácidos. Por outro lado, quando a reação é realizada em fase vapor, o ácido levulínico é propenso a formar a molécula de angélica lactona via enolização (Rota 1) em alta temperatura, sendo posteriormente reduzida, formando a molécula de GVL sob pressão de H_2 e uso de catalisadores.

Ao empregarem catalisadores de metais nobres (Ru, Pt e Pd) suportados em carbono, UPARE *et al.* (2011) mostraram que o Ru apresenta um desempenho superior em relação aos outros metais nobres testados. De fato, os autores propuseram que a reação, conduzida a 265 °C (alta temperatura) em fase vapor em sistema contínuo, ocorria segundo a rota da angélica lactona. Essa proposta se fundamenta no fato de que esse intermediário foi identificado por cromatografia a gás.

O que torna a molécula de GVL comercialmente interessante é que a mesma pode ser convertida eficientemente em hidrocarbonetos líquidos. Neste processo, o primeiro passo é a abertura do anel da molécula formando o ácido valérico, que pode sofrer descarboxilação para produzir uma molécula de buteno, que por sua vez, pode sofrer subseqüentes oligomerizações resultando em hidrocarbonetos (TANG *et al.*, 2014).

Muitos estudos têm focado na reação de hidrogenação do ácido levulínico tanto em fase vapor quanto em fase líquida. Há ainda a possibilidade do emprego de três fontes de hidrogênio para a reação: o gás H₂ (fonte externa), o ácido fórmico e alcoóis. A seguir serão discutidos trabalhos que utilizaram o gás H₂ como a fonte de hidrogênio, visto que na presente tese também se utilizou esta fonte.

2.2. Obtenção da γ -valerolactona via hidrogenação do ácido levulínico

Hidrogênio molecular (H₂) é a fonte mais comum de hidrogênio para a redução de compostos orgânicos insaturados por causa da facilidade de sua separação em sistemas reacionais líquidos. Por tal característica, muitos sistemas de hidrogenação catalítica para a obtenção de GVL têm sido desenvolvidos empregando ácido levulínico derivado de biomassa ou obtido comercialmente, e hidrogênio molecular.

Alguns sistemas catalíticos homogêneos para a hidrogenação de AL a GVL em reator batelada são mostrados na TABELA 2.1. De maneira resumida, a tabela expõe os catalisadores empregados pelos autores (na maioria dos casos, o precursor contendo o metal mais o ligante), assim como o meio reacional, a pressão de hidrogênio (P_{H₂}), a temperatura de reação (T), o tempo de reação (t) e os valores de conversão do ácido levulínico e os valores de seletividade a GVL.

TABELA 2.1: Resumo de trabalhos que empregaram catalisadores homogêneos para a obtenção em batelada de GVL a partir do AL.

Catalisador	Solvente	P _{H2} (bar)	T (°C)	t (h)	Conversão (%)	Seletividade a GVL (%)	Referência
Ru(CO) ₄ I ₂	Água	100	150	8	87	39,5	BRACA <i>et al.</i> (1991)
Ru ^{II} -BINAP	Etanol	60	60	5	95	98	STARODUBTSEVA <i>et al.</i> (2005)
Ru(acac) ₃ + TPPTS	Água	69	140	12	95	100	MEDHI <i>et al.</i> (2008)
Ru(acac) ₃ + PBU ₃ + NH ₄ PF ₆	----	100	135	8	100	100	
RuCl ₃ + TPPTS	Diclorometano/ água	45	90	1,3	81	100	CHALID <i>et al.</i> (2011)
Ru(acac) ₃ + PTA	Água	50	140	5	3	100	DELHOMME <i>et al.</i> (2013)
Ru(acac) ₃ + TXTPS	Água	50	140	5	23	95	
Ru(acac) ₃ + TPPMS	Água	50	140	5	94	94	
Ru(acac) ₃	Água	50	140	5	100	98	
Ir(COE) ₂ Cl ₂ + KOH	Etanol	50	100	15	96	100	LI <i>et al.</i> (2012)
Ru(acac) ₃ + Bu-DPPDS	----	10	140	4,5	98	99	TUKACS <i>et al.</i> (2011)

Comparado com o sistema catalítico heterogêneo, o sistema catalítico homogêneo possui a vantagem de obtenção de altos valores de TOF devido à forte interação entre o substrato e o catalisador. Porém, o uso de ligantes caros e de estruturas complexas, e a dificuldade na recuperação dos catalisadores ainda limitam a aplicação deste tipo de sistemas catalíticos na produção de GVL em escala comercial. A catálise heterogênea, com o uso de catalisadores suportados e de fácil recuperação assim como separação do meio reacional, parece ser um processo mais eficiente para a hidrogenação do ácido levulínico a γ -valerolactona. Recentemente, muitas pesquisas têm sido desenvolvidas empregando sistemas catalíticos heterogêneos para a hidrogenação seletiva do ácido levulínico.

YAN *et al.* (2009), compararam a atividade e seletividade do catalisador 5 % Ru/C com os catalisadores 5 % Pd/C, Ni Raney e Ni Urushibara empregando-se um sistema em batelada a 130 °C, pressão de 12 bar de H₂ e com uma solução de 5 % m/m de AL em metanol. A FIGURA 2.6 apresenta os resultados obtidos pelo grupo:

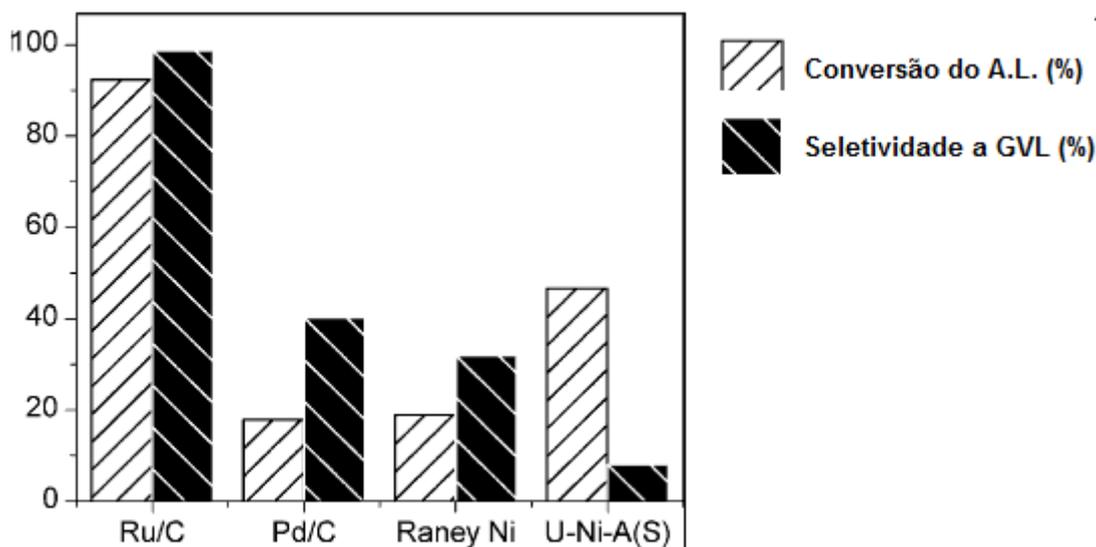


FIGURA 2.6: Efeito dos catalisadores na hidrogenação do ácido levulínico (modificado de YAN *et al.*, 2009).

Pelos resultados de caracterização dos catalisadores, os autores concluíram que a atividade e seletividade muito superiores do catalisador 5 % Ru/C se deu devido ao elevado grau de dispersão do metal na superfície do suporte. Com o catalisador mais ativo, os autores também estudaram o efeito das seguintes condições reacionais:

- Pressão parcial de hidrogênio: a conversão do ácido levulínico teve um aumento contínuo com a elevação da pressão, porém a seletividade a GVL teve seu máximo para 12 bar de H₂.
- Temperatura: o efeito foi similar ao efeito da pressão de H₂, com a conversão do ácido levulínico tendo um aumento contínuo com a elevação da temperatura, e a seletividade a GVL apresentando um máximo em 130 °C.
- Velocidade de agitação do meio reacional: foi variada de 200 rpm a 1200 rpm. Tanto a conversão do ácido levulínico quanto a seletividade a GVL aumentaram até a rotação de 1000 rpm, ficando constantes a partir desse valor.

O grupo também estudou o reuso do catalisador, tendo observado uma desativação progressiva do catalisador conforme apresentado na FIGURA 2.7.

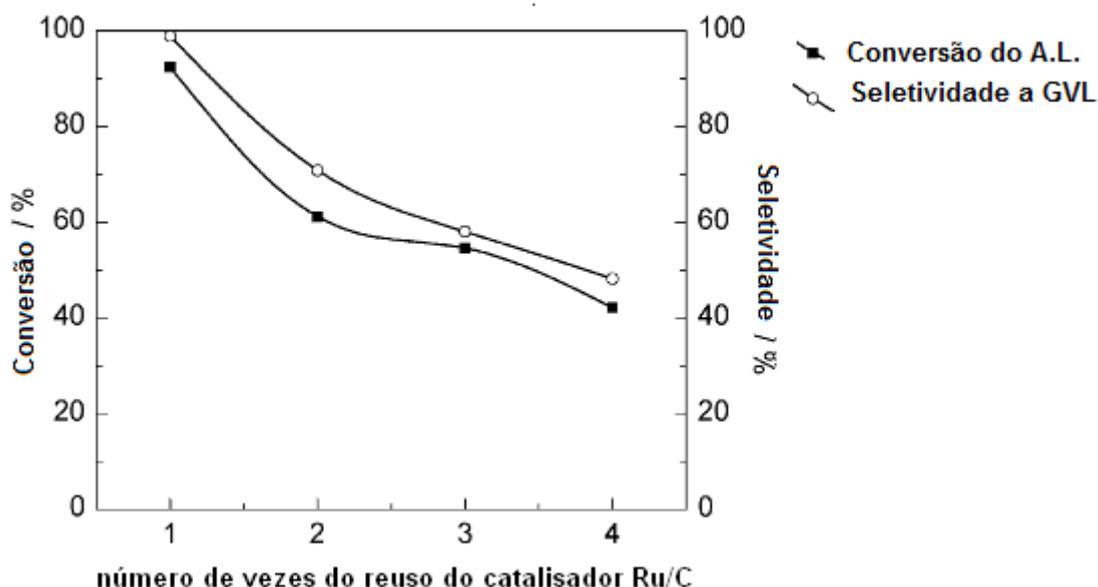


FIGURA 2.7: Efeito do reuso do catalisador 5% Ru/C na hidrogenação do ácido levulínico (modificado de YAN *et al.*, 2009).

A perda significativa de atividade do catalisador foi atribuída à lixiviação do metal durante a reação e oxidação do metal (formação de partículas de RuO ou RuO₂) no processo de armazenamento, com exposição ao oxigênio.

Baseando-se nos produtos observados durante a hidrogenação do ácido levulínico por cromatografia a gás acoplada a espectrômetro de massas (levulinato de metila, GVL, AL, pseudo-AL e ácido γ -hidroxivalérico) os autores propuseram a rota de reação para a obtenção da GVL conforme esquema apresentado na FIGURA 2.8:

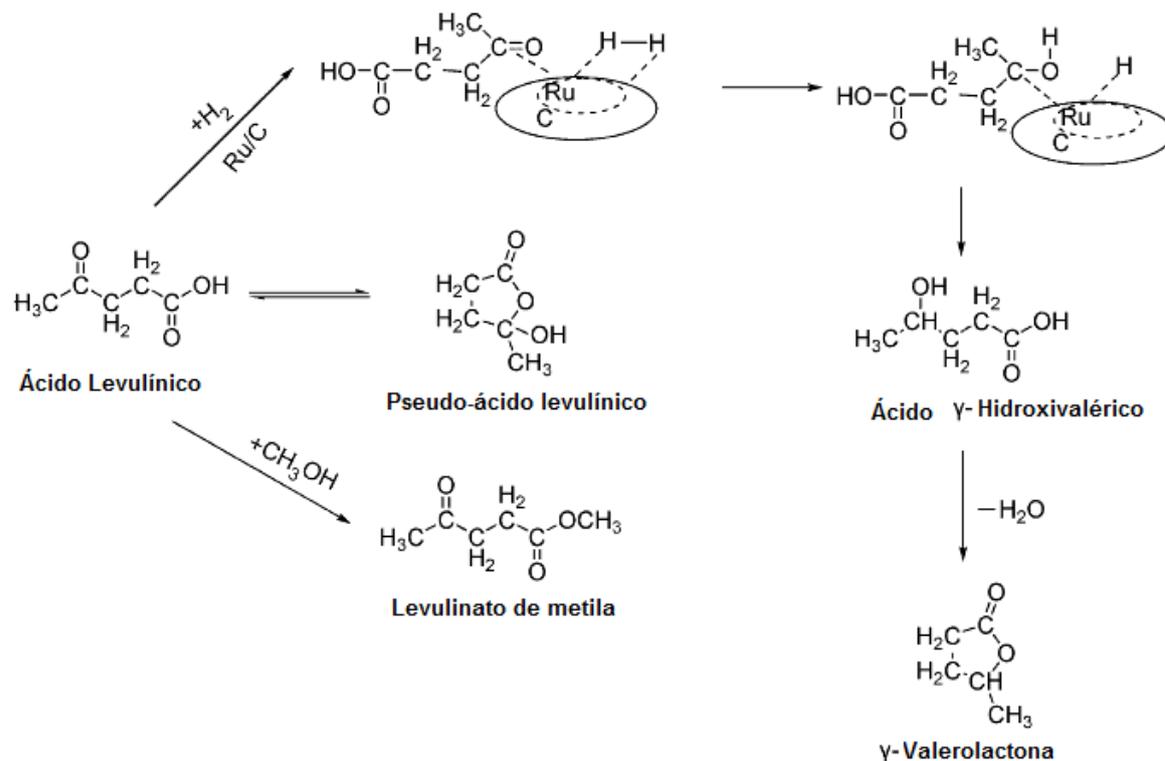


FIGURA 2.8: Rota de reação proposta por YAN *et al.* (2009) para a hidrogenação do ácido levulínico a GVL empregando Ru/C via ácido γ-hidroxicinâmico (modificado de YAN *et al.*, 2009).

Sob as condições experimentais, foi proposto que inicialmente há uma quimissorção tanto do hidrogênio quanto do ácido levulínico nos sítios ativos do rutênio. Enquanto o hidrogênio se adsorve de forma dissociativa, o ácido levulínico se liga ao sítio ativo por meio do carbono de sua carbonila. Em seguida, há uma transferência de hidrogênio para o oxigênio da carbonila, o que leva à formação de um intermediário que se estabiliza pela ligação com o Ru. Caso esse intermediário seja atacado por outra molécula de hidrogênio, ocorre então a formação de ácido γ-hidroxicinâmico. Finalmente, ocorre a desidratação desse ácido que, ao perder uma molécula de água, forma a γ-valerolactona. A presença do ácido pseudolevulínico ocorre pois este coexiste com o ácido levulínico na mistura reacional, enquanto que a presença do levulinato de metila decorre da reação de esterificação entre o ácido levulínico e o metanol empregado como solvente.

ABDELRAHMAN *et al.* (2014) investigaram as rotas reacionais e a cinética de reação da hidrogenação do ácido levulínico a GVL com o catalisador 5 % Ru/C, porém em meio aquoso. Para o estudo cinético, foram coletados dados de 3 reações

independentes: 1^a) hidrogenação do AL em leito fixo empacotado variando a temperatura (50 °C a 150 °C) e a pressão de H₂ (4,1 bar a 41,5 bar); 2^a) desidratação do AL em leito fixo empacotado e com a mesma variação de temperatura anterior, porém sob pressão de N₂ (atmosfera não-redutora); 3^a) esterificação do ácido 4-hidroxipentanóico (AHP) ou ácido γ -hidroxivalérico em sistema em batelada. Os autores obtiveram os seguintes resultados:

- A 50 °C foram observados apenas o AHP e a GVL, sendo que esta última com baixíssimo rendimento (< 5%).
- Na faixa de temperatura estudada e sob pressão de N₂, observou-se baixíssima conversão com total seletividade a angélica lactona: na ausência de H₂, o AL é consumido apenas por desidratação.

A partir dos resultados obtidos, os autores concluíram que a formação de GVL empregando Ru/C ocorreu, exclusivamente via a rota de produção do ácido 4-hidroxipentanóico na faixa de temperatura empregada, e que, se pode aumentar a produção de GVL empregando-se catalisadores bifuncionais (características ácidas e metálicas). Porém, assim como YANG *et al.* (2009), o grupo também observou desativação do catalisador, mesmo em baixas temperaturas, atribuída à sinterização das partículas do metal.

GALLETTI *et al.* (2012) utilizaram juntamente com o catalisador de rutênio suportado em carbono um co-catalisador ácido (resinas de troca iônica Amberlyst 70 ou Amberlyst 15, fostato de nióbio e óxido de nióbio), sendo que os resultados obtidos mostraram que a adição do co-catalisador com maior força ácida (Amberlyst A70) promoveu um melhor desempenho na reação. Na comparação com o sistema apenas com Ru/C observaram que a conversão de AL passou de 48 % para 100 %, enquanto que a seletividade a GVL, antes de 97,5 %, foi superior a 99 % (empregando-se 70 °C e 30 bar de pressão de H₂). Esse resultado está de acordo com a afirmação de ABDELRAHMAN *et al.* (2014) que o balanceamento das características ácidas e metálicas aumenta a produção de GVL.

CAO *et al.* (2015) obtiveram nanopartículas de Ru com elevadas dispersões suportadas em carvão ativado (1,30 nm) e em alumina (0,92 nm) aplicando um método de adsorção eletrostática intensa (SEA, do inglês *Strong Electrostatic Adsorption*) cujo princípio básico é a modificação da carga elétrica superficial dos suportes para a posterior interação eletrostática com um precursor iônico contendo rutênio seguida da sua redução à fase metálica. Os catalisadores obtidos foram avaliados na reação de hidrogenação de ácido levulínico para a obtenção de GVL em um sistema em batelada, a 220 °C e aproximadamente 14 bar de H₂ (os autores não reportaram se

utilizaram algum solvente no meio reacional). As atividades dos catalisadores sintetizados pelo método SEA mostraram-se superiores às dos catalisadores sintetizados pelo método da impregnação (síntese de partículas metálicas maiores por esse último método, conduzindo assim a um menor número de sítios disponíveis para a reação). Entretanto, mais uma vez, foi observado sinterização das partículas de Ru após 6 horas de reação, causando uma queda na conversão do ácido levulínico.

YANG *et al.* (2014) reportaram a síntese de catalisadores de Ru-Ni suportados em carvão mesoporoso ordenado (CMO) e a sua avaliação na reação de hidrogenação do ácido levulínico a GVL a 150 °C, 45 bar de H₂ e em um sistema batelada por 2 h e sem a utilização de solvente. A conversão de ácido levulínico e a seletividade a GVL aumentaram com o aumento do teor de Ru no catalisador, evidenciando que o metal é o principal sítio ativo. Os catalisadores Ru_{0,9}Ni_{0,1}/CMO e Ru/CMO tiveram os maiores valores de conversão (99 %) e seletividade a GVL (97 %). A diferença foi, segundo os autores, que a inserção do Ni causou um pequeno aumento no valor de TOF de 2288 h⁻¹ para 2501 h⁻¹, apesar de estes valores poderem ser considerados como próximos. Os autores também testaram o suporte de carvão ativado (mesoporos ausentes) e obtiveram valores bem mais baixos de conversão (34 %), indicando que a área específica e o volume de poros são fatores positivos para o aumento da atividade catalítica. No teste do reuso, os autores reportaram que o catalisador Ru_{0,9}Ni_{0,1}/CMO mostrou-se estável e pôde ser usado, por pelo menos 15 vezes, sem que houvesse perda significativa nos valores de seletividade e conversão.

No trabalho de XIANLONG *et al.* (2013), os autores estudaram a atividade de nanopartículas de Ir em diversos suportes, dentre os quais, nanotubos de carbono (NTCs). Foi empregado um sistema em batelada, temperatura de 50 °C, 20 bar de H₂ e diversos solventes (água, dioxano, metanol, acetona e CHCl₃). Água foi o meio reacional no qual foi obtida a melhor seletividade a GVL (99 %) e conversão de ácido levulínico (100 %), o que os autores consideraram uma descoberta importante, já que, além da água ser um solvente seguro e econômico, o AL é comumente obtido via hidrólise ácida em meio aquoso, permitindo o aproveitamento do meio reacional para a obtenção direta de GVL a partir de biomassa lignocelulósica. O melhor catalisador foi 4,5 % (m/m) Ir/NTC. Considerando a baixa temperatura reacional e a presença do ácido hidroxivalérico como produto de reação, os autores identificaram a rota via hidrogenação com formação do ácido e sua posterior desidratação para a formação da GVL (Rota 2 esquematizada na FIGURA 2.5). O reuso do catalisador também foi estudado. Após a primeira reação de 1 h de duração, o catalisador foi separado da mistura reacional por filtração, lavado com água e reusado como catalisador para a

próxima reação nas mesmas condições. A seletividade a GVL não foi modificada após quatro ciclos sucessivos de reuso. Quanto à conversão do ácido levulínico, os autores não mostraram os resultados, tendo apenas reportado que o teor de Ir no catalisador fresco foi o mesmo do teor de Ir nos catalisadores usados, assim como o tamanho das partículas permaneceram sem mudanças consideráveis (tamanho de partículas verificadas pela técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão, MET).

Como foi exposto até o momento, vários estudos têm sido realizados empregando metais nobres (Pt, Pd, Ir e Ru) suportados em diversos suportes na reação de hidrogenação do ácido levulínico para a obtenção da γ -valerolactona. Os resultados mostram que irídio e rutênio apresentam elevados valores de conversão (praticamente 100 %) e seletividade a GVL (99 %) e até certa estabilidade para o reuso. Contudo, apesar de apresentarem desempenho catalítico satisfatório, esses catalisadores não atendem a um requisito muito importante para a aplicação em larga escala: o baixo custo. Tendo em vista que metais nobres de forma geral são caros e raros, o desenvolvimento de novos catalisadores que conduzam aos mesmos valores de conversão e seletividade transformou-se em um desafio à parte.

Neste contexto, HENGNE e RODE (2012) realizaram a conversão de ácido levulínico a GVL empregando nanocampósitos de Cu-ZrO₂ e Cu-Al₂O₃, sintetizados pelo método de co-precipitação de precursores mistos, como catalisadores, empregando água e metanol como solventes. Os autores reportaram que a acidez dos suportes ZrO₂ e Al₂O₃ facilitaram a desidratação do intermediário 4-hidroxipentanóico para a obtenção da GVL com 100 % de seletividade e conversão total do ácido levulínico em fase aquosa, apesar do uso de condições reacionais severas (34,5 bar de H₂ e 200 °C). Uma observação feita pelos autores é quanto à lixiviação das fases ativas, que foi observada durante a reação, em função do solvente empregado. Utilizando água como solvente, constataram perdas de 34 e 174 ppm de metal, respectivamente, enquanto que ao empregar metanol, esses valores foram 2 e 31 ppm. Por fim, o catalisador que menos sofreu lixiviação, Cu-ZrO₂, foi submetido ao teste do reuso para avaliar a sua desativação, o que é mostrado na FIGURA 2.9.

Em presença de água, nota-se que há uma desativação considerável com a conversão que cai de 100 % para 70 % devido à lixiviação da fase ativa. Já na presença do metanol, ocorre apenas uma pequena redução na seletividade a γ -valerolactona que, de acordo com os autores pode ser consequência de uma sinterização das partículas metálicas.

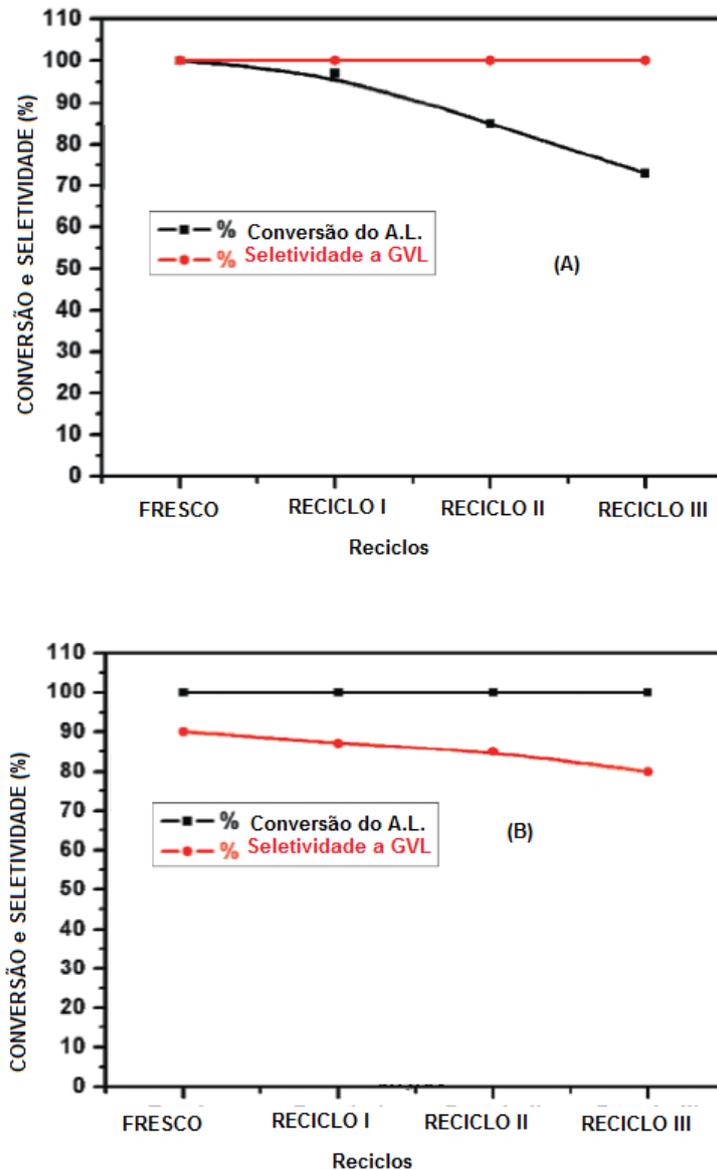


FIGURA 2.9: Reuso do catalisador Cu-ZrO₂ na hidrogenação do AL: empregando água (A) e metanol (B) como solvente (modificado de HENGNE e RODE, 2012).

YAN *et al.* (2013) reportaram um catalisador barato, não contendo metal nobre, formado por cobre (Cu-Al, Cu-Cr, Cu-Fe) e derivado do precursor hidrotalcita para a reação de hidrogenação do AL. O melhor desempenho foi alcançado com o catalisador de Cu-Cr (99 % de conversão e 91 % de seletividade a GVL). Os catalisadores mostraram-se ativos após diversos reusos na reação de hidrogenação do furfural realizando calcinações antes dos ciclos, porém, os autores não reportaram resultados quanto aos reusos na reação de hidrogenação do ácido levulínico.

YAN *et al.* (2014) sintetizaram catalisadores de Cu-Fe que foram avaliados na reação de hidrogenação do ácido levulínico (200 °C, 70 bar de H₂, 10 h, sistema em batelada e água como solvente). A maior atividade catalítica (90,4% de seletividade a GVL e 98,7% de conversão) foi alcançada empregando o catalisador com a razão Cu²⁺/Fe³⁺ igual a 1, indicando que a variação na razão Cu²⁺/Fe³⁺ resultou em diferentes conversões. Os autores não estudaram a estabilidade dos catalisadores quanto ao reuso.

PUTRAKUMAR *et al.* (2015) também estudaram catalisadores de Cu suportado em γ -Al₂O₃ na reação de hidrogenação do ácido levulínico em substituição ao uso dos metais nobres. Os autores variaram o teor de metal (de 2 % a 20 % em massa) e de temperatura (250 °C a 320 °C) em um sistema de fluxo contínuo. O teor de 5 % de Cu mostrou-se o teor ideal (conversão de 98 % e seletividade a GVL de 87 %, sendo observado ácido valérico e angélica lactona também como produtos). Quanto à temperatura de reação, a conversão do ácido levulínico aumentou de 72 % (250 °C) para 100 % (280 °C), ficando constante nas temperaturas maiores empregadas. Porém, a seletividade a GVL diminuiu intensamente com o aumento da temperatura (88 % e 87 % em 250 °C e 265 °C, respectivamente, para 39 % a 320 °C). No estudo do reuso do catalisador de 5 % Cu/ γ -Al₂O₃, os autores observaram rápida desativação (FIGURA 2.10.), ressaltando que antes de cada reciclo, o catalisador era regenerado.

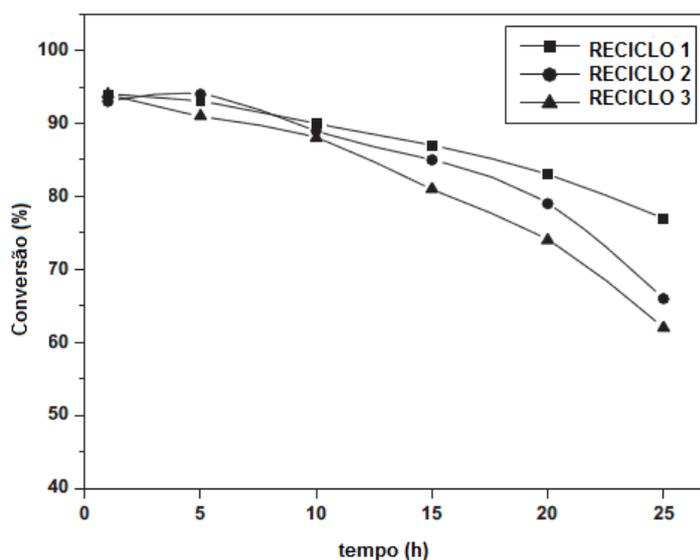


FIGURA 2.10: Reuso do catalisador 5% Cu/ γ -Al₂O₃ (modificado de PUTRAKUMAR *et al.*, 2015).

Recentemente, MAI *et al.* (2014) reportaram o emprego de nanopartículas de carbeto de molibdênio suportadas em nanotubos (NTCs) de carbono na produção de γ -valerolactona *via* hidrogenação do ácido levulínico e em sistema de fluxo contínuo. Os resultados de conversão do ácido levulínico para os catalisadores estudados (20 % Mo₂C/NTC, 20 % Mo₂C/carvão ativado comercial (C) e 5 % Ru/C são apresentados na FIGURA 2.11.

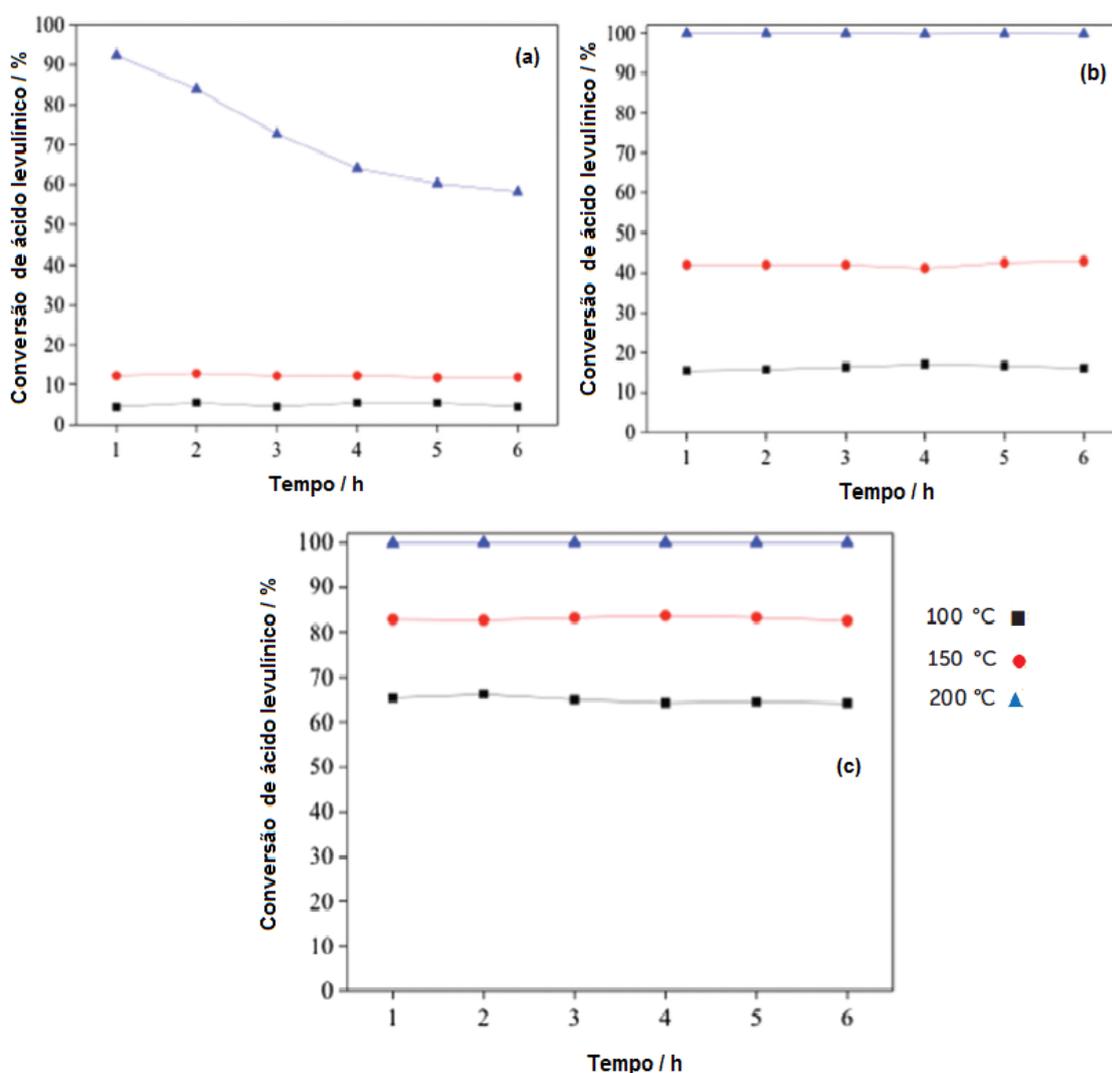


FIGURA 2.11: Conversão do ácido levulínico a 30 bar de H₂ sobre: 20 % Mo₂C/C (a), 20 % Mo₂C/NTC (b) e 5% Ru/C (c) (modificado de MAI *et al.*, 2014).

Nas temperaturas de 100 °C e 150 °C foram observadas conversões baixas para os carbeto de molibdênio. A 200 °C o catalisador suportado em carvão ativado sofreu desativação. Os autores atribuíram a estabilidade do carbeto de molibdênio suportado em nanotubos de carbono ao fato das nanopartículas de Mo₂C estarem localizadas no

interior das paredes do nanotubos, assim, estando mais protegidas da oxidação. Quanto à seletividade de GVL, o catalisador 20 % Mo₂C/NTC apresentou o valor de 90,3 % e o catalisador 5 % Ru/C apresentou o valor de 88,3 %.

A observação de pequenas quantidades da molécula de α -angélica lactona nos produtos da reação e a ausência do ácido γ -hidroxivalérico levou os autores a propor que a produção de GVL empregando β -Mo₂C como catalisador ocorra via desidratação do AL a angélica lactona (Rota 1 mostrada na FIGURA 2.5).

É importante ressaltar que há poucos trabalhos na literatura mostrando o emprego de carbetos de molibdênio e carvões mesoporosos na produção de γ -valerolactona *via* hidrogenação do ácido levulínico.

2.3. Carvões Mesoporosos

Suportes de carbono são altamente resistentes quimicamente e possuem boa estabilidade térmica. A elevada área específica e o baixo custo de síntese fazem deles materiais bons para a produção de catalisadores sólidos para conversão da biomassa. O sistema de poros de carbonos ativados obtidos pelos métodos tradicionais está na faixa de microporos, conseqüentemente, esses materiais não aparecem como escolha lógica para a conversão de biomassa polimérica. Carvões mesoporosos (ordenados ou desordenados), por outro lado, têm propriedades que podem ser interessantes para a conversão de biomassa (RINALDI *et al.*, 2009).

Diferentes métodos têm sido desenvolvidos para a síntese de carvões mesoporosos, tais como:

(i) ativação catalítica de precursores de carbono em presença de metais e compostos organometálicos;

(ii) carbonização de misturas poliméricas.

Porém, a maioria dos carvões mesoporosos sintetizados por estes métodos apresentam uma larga distribuição de tamanho de poros. Para a síntese de carbonos com poros uniformes, o método que emprega um agente direcionador de estrutura, a matriz, vem sendo amplamente utilizado. O procedimento consiste, basicamente, nos seguintes passos (LEE *et al.*, 2004):

(i) Impregnação do precursor de carbono na matriz: evidentemente uma etapa anterior consiste na síntese da matriz (uma sílica mesoporosa ou sol-gel, uma alumina ou uma zeólita), mas materiais comerciais podem ser utilizados. A impregnação do precursor no molde consiste simplesmente em promover o contato entre o precursor e a matriz, de modo que este se infiltre nos poros da matriz;

(ii) Polimerização do precursor de carbono: a polimerização pode ser iniciada por aquecimento e/ou catálise ácida. Geralmente faz-se a deposição de um catalisador, como, por exemplo, o ácido sulfúrico, ou aluminiza-se a estrutura da sílica utilizada como matriz gerando sítios ácidos. A sacarose, o álcool furfurílico e a resina fenólica são exemplos de precursores empregados;

(iii) Carbonização do material orgânico e remoção da matriz: após a polimerização do precursor, este é convertido em carbono por aquecimento térmico em atmosfera inerte. Após a carbonização, a matriz é removida à temperatura ambiente utilizando-se soluções de HF ou NaOH.

Carvões mesoporosos altamente ordenados ou HOMC (do inglês, *highly ordered mesoporous carbons*) foram reportados pela primeira vez na literatura por RYOO *et al.* (1999) que empregaram a sacarose como fonte de carbono e a peneira molecular mesoporosa MCM-48, uma silicalita, como matriz. Nesse experimento, o material de sílica, depois da impregnação com a solução aquosa de ácido sulfúrico e de sacarose, foi aquecido a temperaturas na faixa 800 – 1100 °C sob vácuo ou corrente de um gás inerte. Em seguida, a MCM-48 foi removida por dissolução em solução aquosa contendo hidróxido de sódio e etanol. O carbono sintetizado foi codificado como CMK-1, e os resultados de Difractometria de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e análise de tamanho de poros mostraram que a estrutura das peneiras moleculares de carbono apresentaram um arranjo regular tridimensional de mesoporos com 3 nm de diâmetro. A estrutura não foi simplesmente uma réplica negativa da sílica, já que 3 nm é um tamanho aproximadamente três vezes maior do que a medida da espessura da parede da MCM-48 (1,3 nm, determinado a partir da difração de elétrons dos cristais da silicalita). O material sintetizado também apresentou em sua estrutura microporos de 0,5 – 0,8 nm, volume total correspondente a microporos e mesoporos de 0,3 cm³ g⁻¹ e 1,1 cm³ g⁻¹, respectivamente, e área específica de 1380 m² g⁻¹. Na FIGURA 2.12 é mostrado, simplificada, o esquema de síntese dos carbonos mesoporosos apresentados pelos autores.

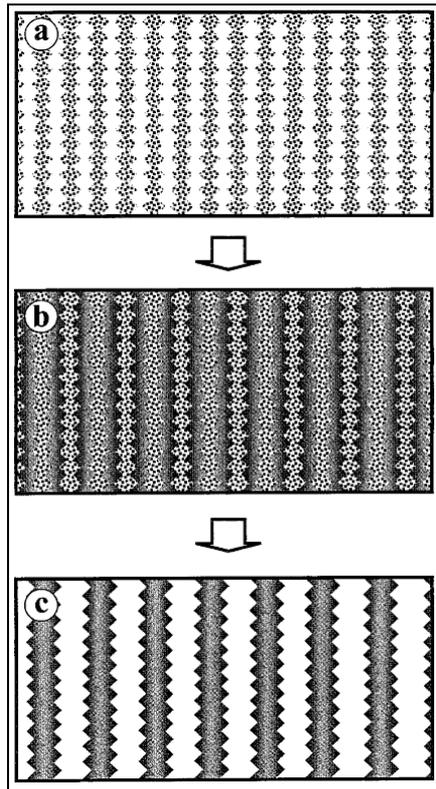


FIGURA 2.12. Representação esquemática da síntese do carvão CMK-1: peneira molecular de sílica mesoporosa MCM-48 (a); MCM-48 depois da completa carbonização dentro dos poros (b); e CMK-1 obtida pela remoção da sílica (c) (modificado de RYOO *et al.*, 1999).

KRUK *et al.* (2000) estudaram o efeito de diferentes tamanhos de poros e parâmetro de célula unitária da MCM-48 na síntese de carbono CMK-1. Demonstraram que o tamanho da célula unitária do carbono pode ser ajustado por escolha da matriz para a síntese da MCM-48 de determinada dimensão de célula. No entanto, o tamanho de poros dos materiais resultantes é independente do tamanho da célula unitária e pode possivelmente ser ajustado pelo uso de peneiras moleculares com diferentes espessuras de suas paredes. Os autores concluíram também que a aplicação de uma matriz com sistemas de canais tridimensionais e interconectados é crucial na síntese de estruturas de carbono periódicas. Carbonos sintetizados sem uso de matriz ou a partir de matriz de poros unidimensionais mostraram-se microporosos.

JOO *et al.* (2001a) estudaram a influência da quantidade de ácido sulfúrico, da temperatura de carbonização e da quantidade de sacarose na síntese do CMK-1. Na ausência do ácido sulfúrico foi obtida uma estrutura não-porosa e desordenada, e o seu excesso promoveu a rápida decomposição da sacarose, dificultando a

impregnação do precursor. Os autores também reportaram a importância do fato da temperatura de carbonização ser superior a 500 °C, de modo a obter uma estrutura ordenada. O excesso de sacarose conduziu a um carvão não-poroso.

BÖHME *et al.* (2005) sintetizaram carvões mesoporosos empregando sacarose como a fonte de carbono e uma sílica gel comercial desordenada possuindo poros interconectados denominada *Köstrosorb 1015* como direcionador. A sílica foi impregnada com uma solução de sacarose e ácido sulfúrico e, após a impregnação com excesso de solução, foram feitas duas secagens, uma a 100 °C e outra a 160 °C por 2 h, seguidas de carbonização a 800 °C (2 °C min⁻¹) por 3 h. Para a remoção da sílica foi empregada uma solução de HF (5–40 %). Os autores também investigaram a influência de alguns parâmetros de síntese nas propriedades dos produtos como as concentrações das soluções de sacarose e do ácido sulfúrico. O carbono sintetizado a partir das soluções 3 M e 1,2 M de sacarose e de ácido sulfúrico, respectivamente, foi o que apresentou uma distribuição de tamanho de poros mais uniforme com dois sistemas principais de poros com 6 nm e 25 nm e outros menos pronunciados na faixa de 10 a 80 nm. Todos os carbonos apresentaram áreas específicas elevadas (1000-1600 m² g⁻¹) e volume de poros na faixa de 1,8 a 3 cm³ g⁻¹.

O primeiro carvão mesoporoso que se verificou ser uma réplica inversa fiel do seu molde foi o carvão CMK-3, sintetizado utilizando a sílica SBA-15 como molde, pelo mesmo grupo que sintetizou o carvão CMK-1 (JUN *et al.*, 2000). Da mesma forma que na síntese do CMK-1, foi usado como precursor de carbono a sacarose e o ácido sulfúrico como catalisador, sendo que o molde passou por dois ciclos de impregnação e polimerização. Na FIGURA 2.13 encontra-se esquematizada a síntese desse carvão.

A estrutura do SBA-15 consiste em um arranjo hexagonal de tubos mesoporosos cilíndricos de 9nm de diâmetro, que é similar à estrutura em colmeia da MCM-41, à exceção da existência de microporos e de pequenos mesoporos nas paredes dos canais dos grandes poros da SBA-15, que permitem a interligação entre eles. As imagens de MET apresentadas na FIGURA 2.14a confirmaram que o CMK-3 tem exatamente a mesma morfologia que a sílica SBA-15.

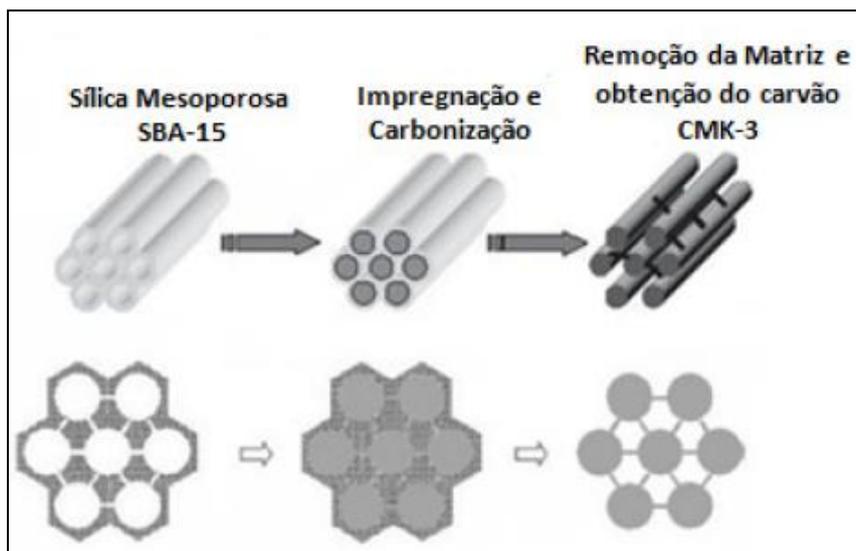


FIGURA 2.13. Representação esquemática da síntese de CMK-3 (modificado de JUN *et al.*, 2000).

Foi verificado também que o carvão era constituído por uma arranjo hexagonal de nanofios de 7 nm de diâmetro, que os centros dos tubos adjacentes distavam de 10 nm e que a distância entre superfícies era de 3 nm. O fato de as partículas de carvão não serem ocas, indica que foi possível o total preenchimento dos poros da matriz pelo precursor de carbono. O padrão de difração de raios X (FIGURA 2.14b) confirmou a organização estrutural dos nanofios.

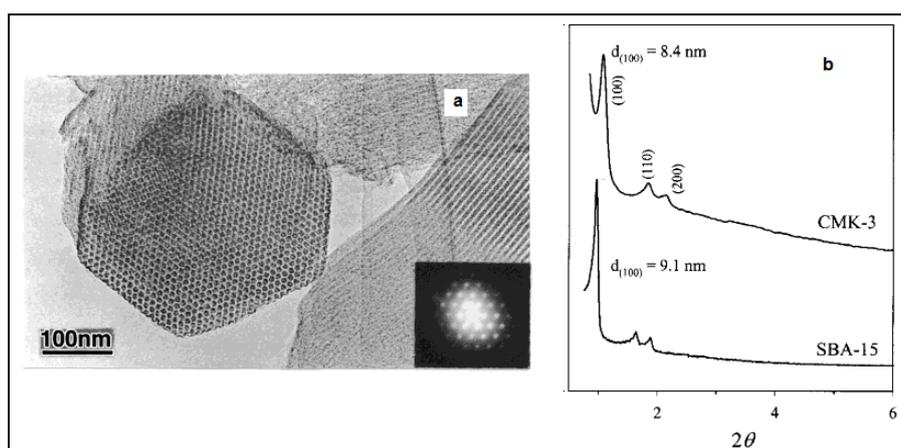


FIGURA 2.14. Micrografias de MET do carvão CMK-3 longitudinal e perpendicularmente à direção do arranjo hexagonal de poros (a) e DRX da sílica SBA-15 e do CMK-3 (b) (modificado de JUN *et al.*, 2000).

O carvão CMK-3 exibe uma grande capacidade de adsorção, com uma área específica de cerca de $1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e um volume de poros total de aproximadamente de $1,3 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, para o qual contribuem minoritariamente os microporos. Pela comparação da distribuição do tamanho dos poros do CMK-3 com a do SBA-15, observou-se que o carvão é nanoporoso, com uma distribuição bastante estreita centrada em 4,5 nm, enquanto que a distribuição para o SBA-15 está centrada em 9,2 nm. As isotermas de adsorção de N_2 para o SBA-15 e para o carvão CMK-3, são apresentadas na FIGURA 2.15.

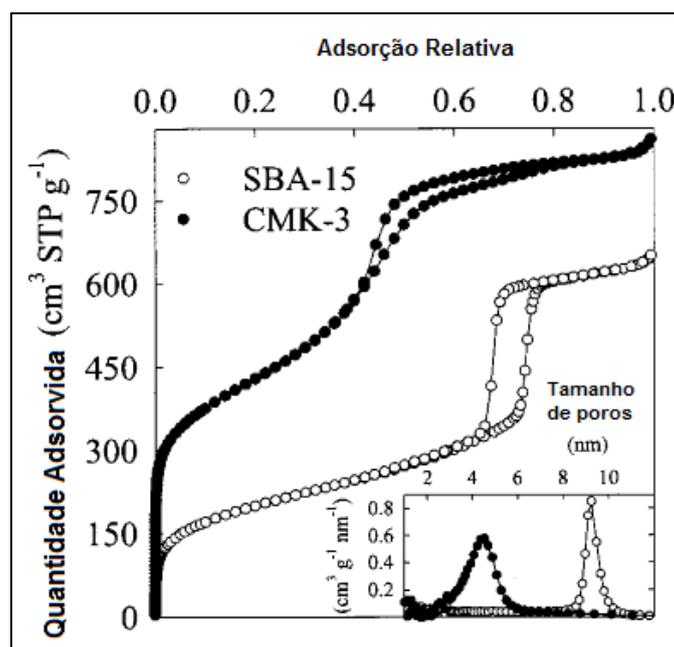


FIGURA 2.15. Isotermas de Adsorção-Dessorção de N_2 para CMK-3 e SBA-15 obtidas por JUN *et al.* (2000).

A diferença de 2 nm entre o diâmetro dos poros do SBA-15 e os do carvão, de 7 nm, determinados por Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM), pode estar relacionada a um encolhimento estrutural durante o processo de carbonização e, talvez, à existência de uma certa distância entre as paredes dos poros do SBA-15 e a estrutura de carbono formada no composto SBA-15/carvão.

A peneira molecular MCM-41 também foi utilizada como matriz para a preparação do CMK-3, em alternativa à SBA-15, tendo, no entanto, sido obtido um carvão com uma estrutura desordenada (LEE *et al.*, 2000). O mesmo foi verificado quando se utilizavam temperaturas de carbonização inferiores a $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Posteriormente foram utilizadas também outras fontes de carbono na síntese de CMK-

3, o acenafteno e o álcool furfurílico. Concluiu-se que a utilização do composto aromático permitia obter uma rede menos amorfa e, portanto, mais resistente térmica e mecanicamente (KIM *et al.*, 2003).

A síntese de CMK-5 foi feita utilizando o SBA-15 como matriz e o álcool furfurílico como precursor de carbono por JOO *et al.* (2001a). Dado que a polimerização do álcool furfurílico é catalisada por centros ácidos, o SBA-15 foi aluminizado (resultando em um aluminosilicato) após a sua síntese. Durante a polimerização, o álcool furfurílico é convertido em álcool polifurfurílico através de uma reação de policondensação. A carbonização foi realizada em vácuo ou sob atmosfera inerte e a remoção da matriz foi feita com HF ou com uma solução aquosa de NaOH. O CMK-5 mostrou ser um material constituído por um arranjo hexagonal ordenado de nanotubos de carbono, como se pode ver na FIGURA 2.14a. O carvão é sintetizado com SBA-15, como no caso do CMK-3, mas as paredes dos poros do molde SBA-15 são apenas cobertas com um filme de carbono em vez de haver um preenchimento completo. Os nanotubos de carbono retêm o arranjo hexagonal ordenado, devido a uma interligação similar à estrutura do CMK-3.

A FIGURA 2.16b apresenta um modelo esquemático do carvão CMK-5. A distribuição do tamanho de poros pelo método Broekhoff-de Boer e Frenkel-Halsey-Hill (BdB-FHH) exibiu dois picos bem diferenciados, correspondendo o valor mais elevado ao diâmetro interno dos nanotubos (5,9 nm) e o outro pico aos poros formados entre os nanotubos adjacentes (4,2 nm), isto é, o espaço intertubos. Foi também concluído que o diâmetro externo dos nanotubos pode ser controlado pelo ajuste do tamanho de poros do SBA-15, enquanto que o controle do diâmetro interno é mais difícil, uma vez que, depende de um maior número de fatores. Pelos resultados da adsorção de N₂, verificou-se que o carvão CMK-5 apresentou uma área específica entre 1500 e 2200 m²g⁻¹ e um volume poroso total entre 1,5 e 1,9 cm³ g⁻¹, dependendo da espessura da parede.

Foram publicados outros estudos focados no controle da espessura das paredes e no diâmetro dos poros de carvão, nos quais foram empregadas matrizes de sílica com diferentes diâmetros de poros, foram variadas as condições de carbonização (KRUK *et al.*, 2003) e da razão Si/Al da matriz (DARMSTADT *et al.*, 2003). Verificou-se que os passos mais importantes para a obtenção do CMK-5 eram a incorporação de sítios ácidos à matriz e a carbonização sob vácuo ou vazão elevada de N₂, sem as quais se obtinham estruturas do tipo nanofio. Concluiu-se também que a razão Si/Al=20 da matriz era o valor que conduzia a um maior ordenamento da estrutura de

carbono. Razões Si/Al inferiores a 20 levaram à formação de menos microporos na estrutura do SBA-15, acabando por gerar carvões com menor resistência mecânica, uma vez que, são os microporos que formam uma rede de canais entre os nanotubos.

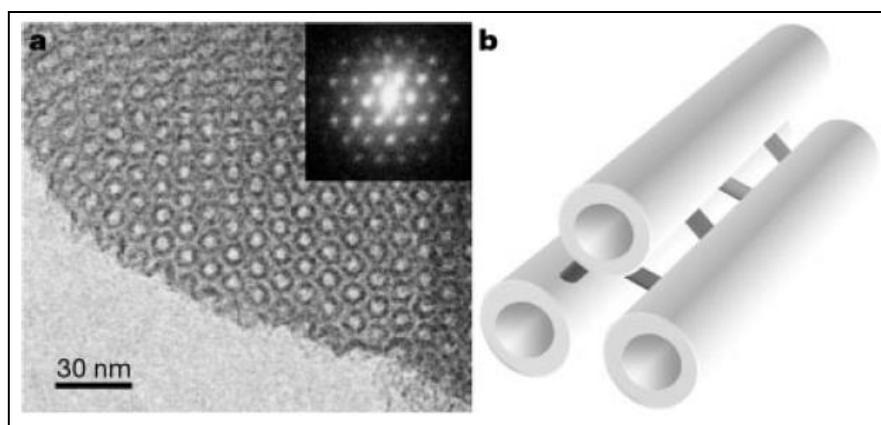


FIGURA 2.16. Imagens de TEM do carvão CMK-5 (a) e modelo esquemático para a estrutura do CMK-5 (b) (JOO *et al.*, 2001b).

Outras tentativas de síntese de carvões, pelo mesmo grupo de investigação que sintetizou as estruturas CMK-1, CMK-3 e CMK-5, foram realizadas. Estes carvões foram designados de CMK-2 e CMK-4. O CMK-2 é um carvão obtido a partir da sacarose como fonte de carbono e SBA-1 como matriz. Este carvão é composto de cavidades interligadas com dois tipos de poros, meso e microporos. O carvão CMK-4 foi preparado a partir de MCM-48 parcialmente desordenado. Ao contrário do caso do CMK-1, este carvão é uma réplica negativa, retendo a estrutura cúbica da matriz de sílica (RYOO *et al.*, 2001).

Outra estrutura sintetizada por FUERTES (2004) foi designada por CMK3/5. O autor usou a SBA-15 como matriz, álcool furfúrico como fonte de carbono e ácido p-toluenossulfônico como catalisador. A estrutura obtida foi descrita pela formação de nanofios com mesoporos que estariam aleatoriamente ligados, notando-se, no entanto, maior densidade no centro dos fios, em relação à periferia dos mesmos (FIGURA 2.17).

Foram ainda preparados mais dois tipos de carvões mesoporosos (CMK-6 e CMK-7) a partir da sílica SBA-16. Esta sílica contém poros do tipo jaula (do inglês, *cage-like*) interligados multidirecionalmente através das entradas bastante estreitas dos poros. Os diâmetros das cavidades e entradas dos poros podem ser controlados por tratamentos hidrotérmicos. O CMK-6 foi obtido quando os poros foram

completamente preenchidos com o precursor de carbono, enquanto que o CMK-7 foi obtido com o revestimento das paredes dos poros após a carbonização com o precursor de carbono. Este último exibiu porosidade bimodal como no caso do CMK-5.

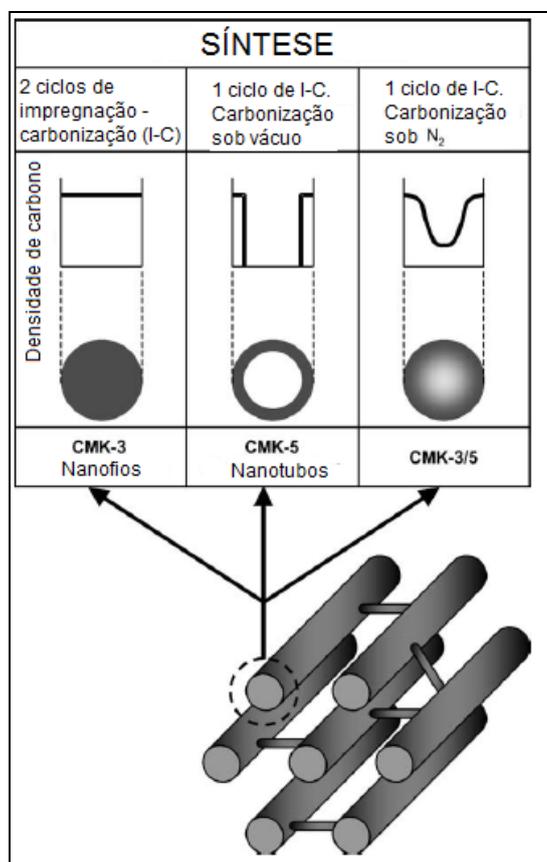


FIGURA 2.17: Modelos estruturais para carbonos mesoporosos sintetizados a partir da sílica mesoporosa SBA-15 como matriz (modificado de FUERTES, 2004).

O carvão CMK-8 é um carvão mesoporoso do tipo fio que é uma réplica negativa fiel de uma sílica mesoporosa de simetria cúbica utilizada como matriz, a sílica KIT-6. Uma das vantagens do método utilizado na síntese deste material é que permite obter poros de 4 a 12 nm por tratamentos hidrotérmicos simples. Este carvão foi obtido usando sacarose como precursor de carbono, enquanto que a utilização de álcool furfurílico seguida de pirólise sob vácuo conduziu a um carvão do tipo tubo, que foi designado como CMK-9 (CHE *et al.*, 2003; KIM *et al.*, 2006).

A TABELA 2.2 resume outros carvões mesoporosos encontrados na literatura, apresentando a nomenclatura usada pelos autores para o carvão sintetizado, a matriz empregada como molde e o precursor.

TABELA 2.2: Outros carvões mesoporosos encontrados na literatura.

Nomenclatura do carvão sintetizado	Matriz empregada como molde rígido	Precursor do carvão	Observações	Referência
SNU - 1 (<i>Seul National University</i>)	Peneira molecular MCM-48	Polímero de resina fenólica	O carvão resultante não era uma réplica negativa da sílica (transformação para uma nova simetria estrutural)	LEE <i>et al.</i> (2000)
SNU – 2 (<i>Seul National University</i>)	HMS (<i>Hexagonal Mesoporous Silica</i>)	Polímero de resina fenólica	Incorporação de centros ácidos de alumínio na estrutura final do carvão	LEE <i>et al.</i> (2000)
NCC-1	SBA – 15	Álcool furfurílico	Estrutura idêntica ao CMK – 5 e distribuição de poros bimodal	LU <i>et al.</i> (2003)
Meso-nano-C C-MSU-H e C-nano-MSU-F	Sílicas mesoporosas MSU-X, MSU-H e MSU-F	Álcool furfurílico	Distribuição de poros bimodal	LEE <i>et al.</i> (2002); KIM <i>et al.</i> (2001)

YING *et al.* (2011) reportaram a síntese de carvões mesoporosos (OMCs) com estrutura semi-grafítica e tamanho de poro regulável empregando SBA-15 como matriz e ácido bórico como agente de expansão de poros. O padrão de difração de raios X da SBA-15 mostrou três picos bem resolvidos, identificados como os planos (100), (110) e (200), característicos de material mesoporoso com estrutura 2-D-hexagonal, indicando que o material possuía estrutura mesoporosa altamente ordenada. Já nas amostras dos carvões, os picos (110) e (200) não foram bem separados e nítidos como para a SBA-15, o que indicou um pouco da perda da estrutura ordenada. As isotermas de adsorção-dessorção de N₂ e a distribuição do tamanho de poros para os materiais sintetizados são apresentadas na FIGURA 2.18.

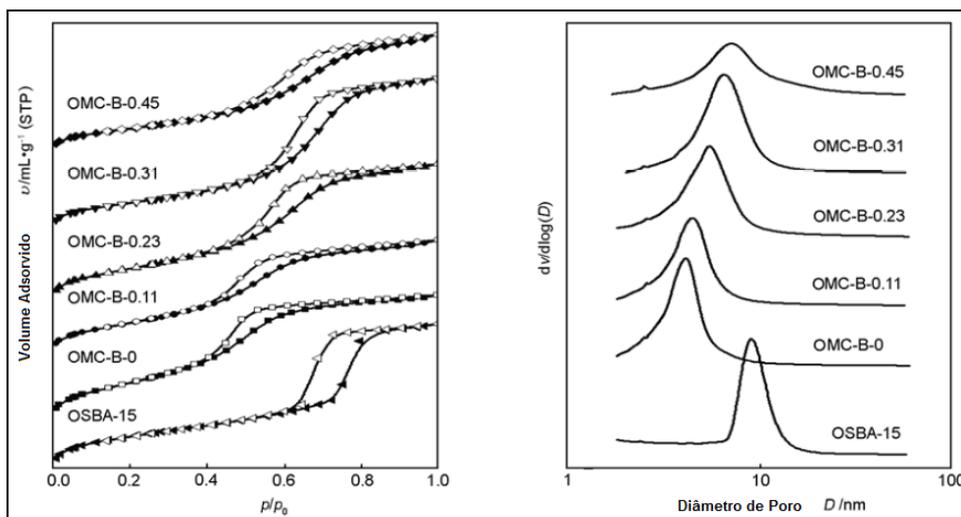


FIGURA 2.18: Isothermas de Adsorção-Dessorção de N_2 e distribuição de tamanho de poros para os carbonos mesoporosos (OMCs) preparados com diferentes concentrações de ácido bórico sintetizados por YING *et al.* (2011).

As isothermas são do tipo IV com histerese H1, típico para materiais mesoporosos que possuem grande tamanho de poros com distribuição de tamanho estreita. A condensação capilar que ocorre à pressão relativa de 0,4-0,6 foi deslocada para pressões relativas mais altas com o aumento da concentração de ácido bórico, indicando que o tamanho de poros aumentou com o aumento da concentração de ácido bórico. O aumento no tamanho dos poros pode ser observado no gráfico de distribuição de tamanho de poros mostrada na FIGURA 2.18. As áreas específicas dos diversos carvões foram superiores a $900 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. O estudo por MET revelou que os materiais consistiam de nanofios finos, e carbono amorfo pode ser também observado. Apesar da presença de carbono amorfo, a estrutura gráfica dos carbonos foi confirmada pelo resultado de Espectroscopia Raman (FIGURA 2.19), com a intensidade da banda G sendo maior do que a intensidade da banda D. A banda G (próxima de 1575 cm^{-1}) está associada ao modo de vibração em materiais gráficos (hibridização sp^2) em que dois átomos na folha de grafeno movem-se tangencialmente um contra o outro. Já a banda D (por volta de 1350 cm^{-1}) é formada por modos vibracionais de estiramento C-C que se tornam ativos por perda de simetria translacional quando da presença de defeitos na rede hexagonal do grafeno. Diz-se então que é uma banda induzida por desordem estrutural, como vacâncias, heteroátomos, pares pentágonos-heptágonos, junções, dobras, hibridização sp^3 , que pode estar presente em qualquer material gráfico (FANTINI *et al.*, 2007).

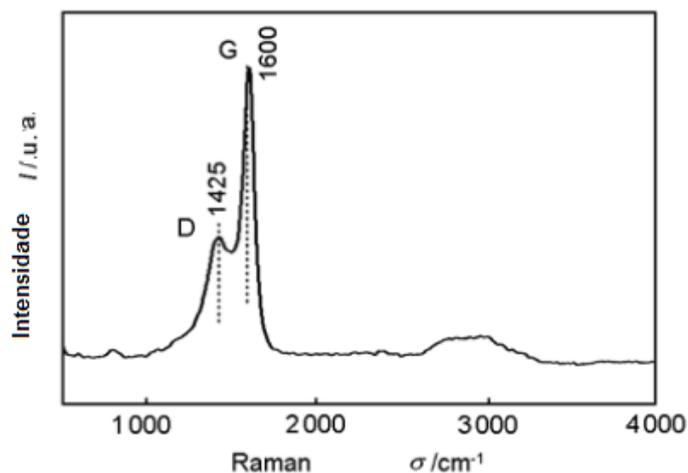


FIGURA 2.19: Espectro Raman da amostra de carbono mesoporoso OMC-B-0,23 de YING *et al.* (2011).

A síntese de carvões mesoporosos nos trabalhos até aqui apresentados é, basicamente, feita por um procedimento cujos passos, resumidamente, são:

- i) síntese da matriz de sílica;
- ii) impregnação da matriz com um precursor de carbono;
- iii) polimerização do precursor;
- iv) carbonização dos nanocompósitos formados e
- v) remoção da matriz.

Tal procedimento possui algumas desvantagens como: demora na síntese, já que a produção da matriz de sílica pode levar de 2 a 3 dias; utilização de uma fonte de sílica cara como o TEOS, assim como agente direcionador de estrutura e surfactantes. Além disso, a maior parte dos materiais de carbono sintetizados, apesar da elevada área específica, apresentou tamanho de poros de tamanho inferior a 10 nm.

Em um trabalho anterior do grupo, SOUSA (2009b) sintetizou carvões mesoporosos segundo uma metodologia simples, conforme esquematizado na FIGURA 2.20.



FIGURA 2.20: Esquema da síntese de carbonos porosos utilizada por SOUSA (2009b) (SOUSA, 2009b).

A sacarose foi a fonte de carbono e as sílicas não porosas Aerosil 200 ou Aerosil 50 foram a fonte de sílica. A temperatura de carbonização foi de 850 °C. Durante a preparação foram estudadas as seguintes variáveis:

- i) razão mássica sacarose/sílica: 2/1; 1/1 e 0,5/1;
- ii) tempo de agitação dos reagentes sílica e solução ácida de sacarose: 1 h; 12,5 h e 24 h;
- iii) quantidade da solução de ácido fluorídrico (48 % m/m) para a completa remoção da sílica: 2; 4 ou 6 vezes acima do valor estequiométrico;
- iv) tamanho da partícula de sílica não porosa: Aerosil 200 (diâmetro de partícula de 12 nm) e Aerosil 50 (diâmetro de partícula de 50 nm) e
- v) temperatura da reação de remoção da sílica pela solução do ácido fluorídrico: temperatura ambiente e temperatura controlada na faixa de -5 a 5 °C.

O autor verificou que o tempo de agitação entre os reagentes e a quantidade da solução de HF para remoção da sílica não influenciaram as propriedades texturais das amostras, o mesmo não ocorrendo com a variação da razão mássica sacarose/sílica. A TABELA 2.3 mostra os resultados obtidos para as diferentes razões mássicas empregadas.

Os resultados mostraram que, diminuindo a quantidade de sacarose na mistura, foi obtido um carvão com maior área específica e com aumentos expressivos na área e volumes de mesoporos (razão sacarose/sílica igual a 0,5/1). Isotermas do tipo IV confirmaram a característica mesoporosa dos materiais obtidos e a distribuição de diâmetro médio de poros foi unimodal, com diâmetro próximo ao da matriz da sílica (12 nm). O material alcançou um grau de mesoporosidade maior quando a temperatura da etapa de remoção da sílica com solução de HF foi de -5 °C. A razão $S_{\text{BJH}}/S_{\text{BET}}$

aumentou de 0,89 para 0,96, quando a temperatura da etapa de remoção foi reduzida da ambiente para -5 °C.

TABELA 2.3. Propriedades texturais obtidas por SOUSA (2009b) para os carvões sintetizados a partir de diferentes razões sacarose/sílica.

Razão mássica sacarose/ sílica	S_{BET}^a ($m^2 g^{-1}$)	S_{Micro}^b ($m^2 g^{-1}$)	S_{BJH}^c ($m^2 g^{-1}$)	V_{total}^d ($cm^3 g^{-1}$)	V_{Micro}^e ($cm^3 g^{-1}$)	V_{BJH}^f ($cm^3 g^{-1}$)	S_{BJH}/S_{BET}^g
2/1	935	286	617	1,44	0,13	1,33	0,66
1/1	1092	284	793	2,41	0,12	2,29	0,73
0,5/1	1206	281	1072	3,63	0,12	3,90	0,89

^a Área específica; ^b Área microporosa; ^c Área mesoporosa; ^d Volume total de poros; ^e Volume microporoso calculado pelo método t-plot; ^f Volume mesoporoso; ^g Grau de mesoporosidade.

Como foi exposto anteriormente, a síntese da γ -valerolactona a partir do ácido levulínico envolve uma etapa de desidratação. Para tal, co-catalisadores ácidos são usados em combinação com o catalisador metálico. O emprego de materiais à base de carvão como suportes para metais permite a obtenção de catalisadores bifuncionais, onde a função hidrogenante é dada pelo metal depositado e a função ácida é dada pelo carvão.

Uma estratégia utilizada para o aumento da acidez de sólidos é a funcionalização de sua superfície, como por exemplo, a geração de grupos sulfônicos ($-SO_3H$) por meio de sulfonação com diferentes agentes. HARA *et al.* (2004) reportaram um procedimento simples para a síntese de sólidos ácidos baseados em carbono com alta densidade de grupos sulfônicos ácidos ($-SO_3H$). O material de carbono foi obtido por aquecimento de compostos aromáticos, como naftaleno, em ácido sulfúrico concentrado a temperaturas na faixa de 200 – 300 °C sob corrente de N_2 por 15 h. O resultado foi um sólido com composição nominal $CH_{0,35}O_{0,35}S_{0,14}$, sendo que os difratogramas de raios X (FIGURA 2.18a) exibiram dois picos largos e pouco

intensos na região de $2\theta = 10-30^\circ$ e $2\theta = 35-50^\circ$, atribuídos a carbono amorfo composto por folhas de carbono aromático dispostos de forma aleatória (FIGURA 2.21b).

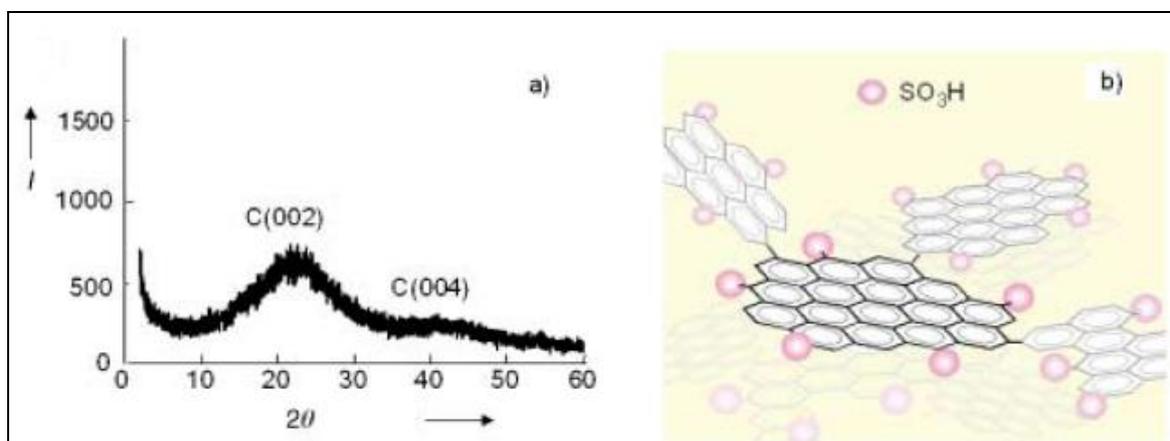


FIGURA 2.21: Difratoograma de raios X (a) e representação esquemática da estrutura do sólido ácido de carbono sintetizado por HARA *et al.* (2004) (b) (modificado de HARA *et al.*, 2004).

A quantificação da acidez deste sólido por titulação de neutralização resultou em uma densidade de $4,9 \text{ mmol g}^{-1}$ de $-\text{SO}_3\text{H}$. A estabilidade térmica foi examinada por Termogravimetria (TG) sob corrente de ar, sendo que os resultados obtidos mostraram perdas de massa em temperaturas nas faixas de $117-147^\circ\text{C}$, $227-277^\circ\text{C}$ e $427-477^\circ\text{C}$, sendo relativas às decomposições dos grupos sulfônicos, perda de água e combustão do carbono, respectivamente. A estabilidade desses materiais ficou abaixo de muitos outros sólidos baseados em carbono encontrados na literatura (com estabilidade acima de 650°C). Os autores verificaram que esses carbonos com grande densidade de grupos sulfônicos podem ser sintetizados também a partir de vários hidrocarbonetos aromáticos policíclicos. No entanto, baixa densidade de sítios ácidos é verificada quando são empregados resinas carbonosas, carbono ativado ou grafite natural.

Seguindo a metodologia do trabalho de HARA *et al.* (2004), OKAMURA *et al.* (2006) também sintetizaram um carbono ácido funcionalizado, porém empregando glicose como fonte de carbono. O material foi preparado por carbonização da D-glicose seguida de sulfonação, como mostra a representação esquemática da FIGURA 2.22. No primeiro estágio da carbonização (A), D-glicose foi pirolizada, acompanhada por desidratação e dissociação das ligações $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$, levando a formação de anéis

aromáticos a temperaturas mais altas e uma estrutura de carbono amorfa, como mostrado em (B). Grupos $-SO_3H$ foram adicionados à estrutura por tratamento com H_2SO_4 (C).

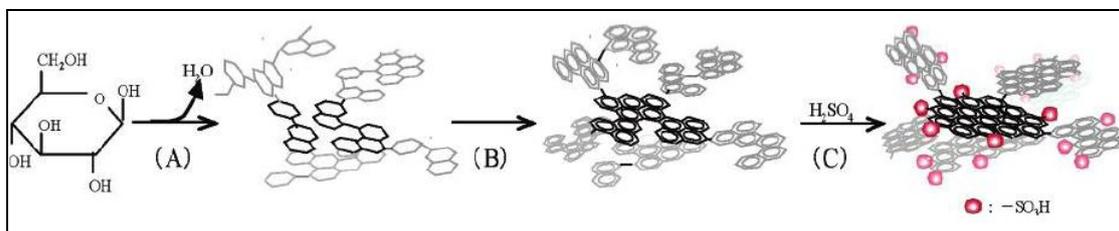


FIGURA 2.22: Síntese de carbono sulfonado. (A) Pirólise, (B) carbonização, e (C) sulfonação (OKAMURA *et al.*, 2006).

Nesse trabalho e no trabalho do grupo de SUGANUMA *et al.* (2008), além do grupo sulfônico incorporado à estrutura, são também encontrados grupos $-OH$ (hidroxilas fenólicas) e grupos $-COOH$ (FIGURA 2.23). Esses materiais apresentaram densidade ácida menor do que para os materiais de HARA *et al.* (2004), na faixa de $0,40 - 1,50 \text{ mmol } -SO_3H \text{ g}^{-1}$, porém talvez esses outros grupos adicionados à estrutura de carbono tragam propriedades interessantes à superfície do sólido, como facilitação da adsorção de determinadas moléculas com modificação do caráter hidrofóbico/hidrofílico da superfície do sólido. Apesar de sítios ácidos fortes presentes nesses materiais, eles apresentaram baixa área específica e baixa estabilidade térmica.

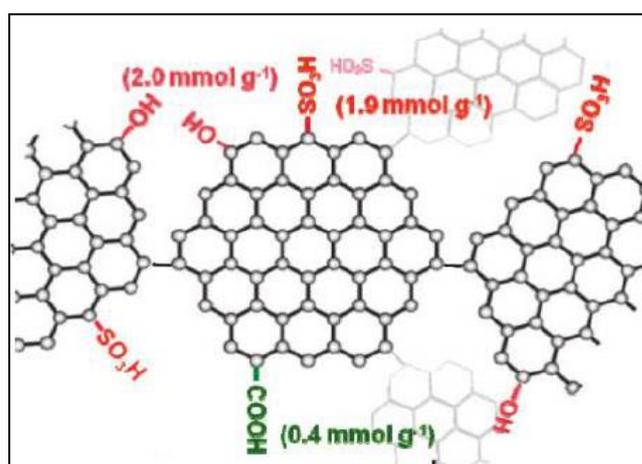


FIGURA 2.23: Representação esquemática da estrutura proposta do material de carbono sintetizado por SUGANUMA *et al.* (2008) (SUGANUMA *et al.*, 2008).

Ante o exposto, sólidos à base de carbono são materiais promissores para o uso na catálise heterogênea. O desafio consiste na obtenção de materiais com estreita distribuição de poros na faixa da mesoporosidade, elevada área específica e elevada estabilidade química e térmica. Aliando-se essas 3 propriedades, surge um suporte de carvão atrativo para a deposição de carbeto de metais de transição, entre os quais, carbeto de molibdênio.

2.4 Carbeto de Molibdênio

Carbetos de metais de transição são produzidos pela introdução de átomos de carbono nas estruturas cristalinas dos metais. Esses materiais têm propriedades químicas e físicas únicas por combinarem as características de três diferentes classes de materiais: sólidos covalentes, cristais iônicos e metais de transição. Apresentam a extrema dureza dos sólidos covalentes; possuem alta temperatura de fusão e estruturas cristalinas simples típicas de cristais iônicos; e têm propriedades eletrônicas similares às dos metais de transição. Por exemplo, alguns carbeto apresentam temperaturas de fusão superiores a 3027 °C e valores de dureza acima de 2000 kg mm⁻², valores estes que estão na faixa dos materiais cerâmicos. Ao mesmo tempo, seus valores de condutividade elétrica, suscetibilidade magnética e capacidade calorífica estão na faixa dos metais (CHEN, 1996).

As técnicas convencionais de síntese dos carbeto foram desenvolvidas no século XIX por H. Moisson empregando métodos metalúrgicos. Tais métodos envolvem a reação de metais, hidretos metálicos ou óxidos metálicos com uma quantidade definida de carbono em atmosfera redutora empregando elevadas temperaturas, por exemplo, 1227 °C para o Mo₂C, as quais conduzem à obtenção de um material com baixa área específica e, portanto, com aplicação limitada em catálise.

A fim de obter carbeto com elevada área específica, possibilitando sua aplicação como catalisadores, o grupo de BOUDART desenvolveu a metodologia de Carburação com Programação de Temperatura (TPC) a qual conduz a materiais mássicos com valores de área convenientes para a catálise (VOLPE e BOUDART, 1985).

LEE *et al.* (1987) sintetizaram o β-Mo₂C mássico a partir do óxido de molibdênio (MoO₃) utilizando a técnica de TPC, que consistiu em promover a passagem de 68 μmols da mistura carburante 20 % (v/v) CH₄/H₂ em 0,5 gramas (5200 μmols) do óxido precursor em reator de quartzo. As amostras foram aquecidas rapidamente a uma taxa não mencionada pelos autores e, após atingirem 277 °C, o aquecimento foi

realizado a uma taxa de $60\text{ }^{\circ}\text{C h}^{-1}$ (FIGURA 2.24). Como comparação, a FIGURA 2.24b mostra o perfil do processo de redução do MoO_3 utilizando H_2 puro como reagente empregando as mesmas condições que as da carburação.

O monitoramento dos gases na saída do reator por meio de um cromatógrafo a gás possibilitou aos autores inferirem sobre a cinética da transformação $\text{MoO}_3 \rightarrow \beta\text{-Mo}_2\text{C}$ durante a carburação. A FIGURA 2.24a mostra que a obtenção do $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ se processou em duas etapas: na primeira houve uma redução do MoO_3 a MoO_2 e, na segunda ocorreu a carburação do MoO_2 a $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$. A primeira etapa é indicada pela formação do primeiro pico correspondente à H_2O . Ao interromperem o processo de carburação após a formação do primeiro pico e analisarem o sólido pela técnica de difratometria de raios X, os autores constataram que o produto formado era MoO_2 . Antes da formação do primeiro pico a reação também foi interrompida e, por DRX, a formação de óxidos não estequiométricos de MoO_3 foi observada.

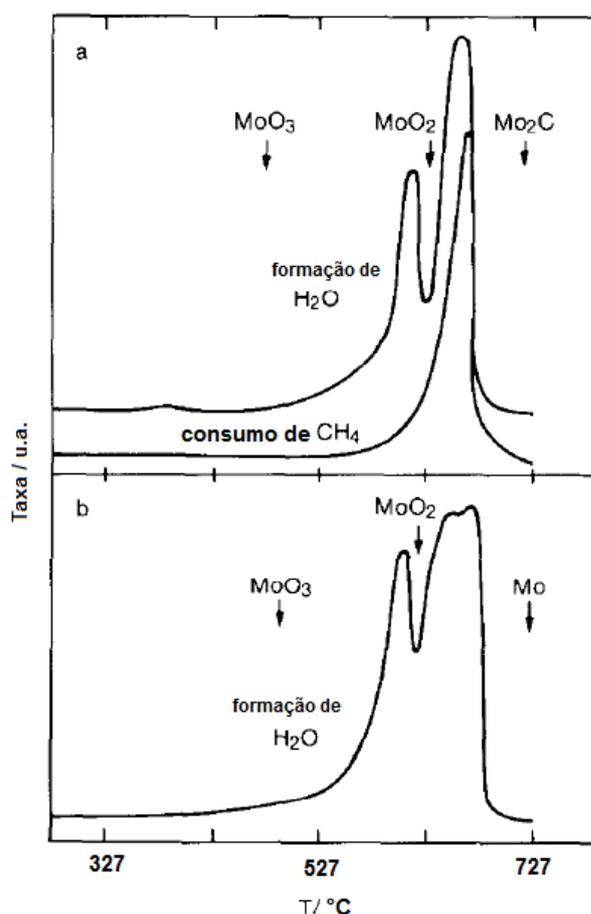


FIGURA 2.24: Perfil de TPR do processo de redução/carburação do MoO_3 . Carburação sob corrente de 20% (v/v) CH_4/H_2 (a) e redução sob corrente de H_2 puro (b). Mesmas condições em ambos os casos: 0,5 g de MoO_3 ; corrente de $68\text{ }\mu\text{mol s}^{-1}$ de gás; taxa de aquecimento de 60 K h^{-1} (modificado de LEE *et al.*, 1987).

Já na segunda etapa os autores observaram que o MoO_2 sofre reações de redução e carburação simultâneas, o que é representado pela formação de um segundo pico referente a H_2O e por um pico de consumo de metano. Pela análise de DRX os autores confirmaram que após a carburação com 20 % (v/v) CH_4/H_2 o produto final obtido foi o $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ com estrutura hexagonal e com uma área específica de $60 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ medida por adsorção de N_2 empregando a fisissorção de N_2 e o método B.E.T.

Quando a reação foi realizada utilizando-se H_2 puro, os autores também observaram duas etapas de transformação e, da mesma forma que na carburação do MoO_3 , o MoO_2 foi encontrado como produto intermediário. Entretanto, observaram como produto final o molibdênio metálico com uma área específica de $3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. De acordo com OYAMA (1992) esse estado metálico precisa ser evitado durante a síntese do carbetos para que seja possível a obtenção de materiais mássicos com elevados valores de área específica.

Na síntese desses materiais mássicos a taxa de aquecimento e a vazão da mistura carburante exercem grande influência sobre as propriedades (área específica e quimissorção de CO) dos carbetos obtidos. A otimização do binômio taxa de aquecimento x velocidade espacial de síntese deve ser sempre buscada na síntese dos carbetos de metais de transição mássicos (OYAMA, 1992).

Uma das aplicações dos carbetos está na catálise heterogênea. As propriedades catalíticas destes materiais têm sido objeto de muitas investigações. A maior parte desses estudos foi inspirada pelo trabalho pioneiro de LEVY *et al.* (1973) que sugeriu que carbetos de tungstênio apresenta comportamento similar ao da platina em várias reações catalíticas. Investigações subsequentes demonstraram que carbetos de metais de transição eram bons catalisadores para diversas reações tipicamente catalisadas por metais nobres. Diversos estudos da literatura mostram que, em muitas reações, como por exemplo, hidrogenação, a atividade catalítica de carbetos de metais de transição é igual ou até mesmo superior à apresentada por metais nobres.

A hidrogenação do benzeno sobre catalisadores à base de carbetos de molibdênio suportado em zeólitas Y, por exemplo, foi bastante estudada por diferentes trabalhos de ROCHA *et al.* (2004, 2006a e 2006b). Eles reportaram que a atividade dos materiais dependia fortemente da acidez da zeólita Y, pois a presença de prótons da zeólita poderiam gerar espécies de oxicarbeto pouco ativas. A natureza da fonte de molibdênio bem como seu teor também interferiam fortemente na atividade dos catalisadores, sendo que materiais contendo 10 % de carbetos na forma de nanopartículas desativava rapidamente devido à forte adsorção do benzeno;

MAMÈDE *et al.* (2002) reportaram a hidrogenação de tolueno empregando carbeto de molibdênio como catalisador. O grupo obteve 100% de conversão do reagente a 200 °C, 1,7h⁻¹ e 3 MPa de H₂.

Os carbetos em sua forma pura ou suportada em diferentes materiais foram largamente investigados em reações de hidrotratamento realizadas com determinada carga de hidrocarboneto visando à remoção de compostos que contêm enxofre (hidrodessulfurização, HDS), nitrogênio (hidrodenitrogenação, HDN), oxigênio (hidrodesoxigenação, HDO), metais (hidrodesmetalização, HDM) e também hidrocarbonetos aromáticos (hidrodesaromatização, HDA). Estes processos são muito importantes na indústria por servirem para melhorar a qualidade de frações do petróleo.

O primeiro trabalho de hidrotratamento utilizando carbetos foi publicado por LEE e BOUDART (1985), sendo que os autores utilizaram a fase alfa do carbeto de molibdênio fcc. Depois deste trabalho, vários outros surgiram, onde foram utilizados carbetos de tungstênio e, principalmente, de molibdênio, na HDS, HDN, HDO, HDA e hidrogenação de diferentes compostos. Em trabalho recente, por exemplo, SOUSA *et al.* (2012) conseguiram obter hidrocarbonetos a partir da reação de HDO de óleo de girassol sobre Mo₂C/Al₂O₃ a elevada temperatura e pressão de H₂, resultado de grande interesse para a indústria de combustíveis.

No entanto, existem poucos estudos que reportam a síntese e uso de carbeto de molibdênio sobre suportes à base de carbono como catalisadores, o que abre a perspectiva para investigações da síntese e utilização deste tipo de materiais em reações de interesse tecnológico.

PANG *et al.* (2012) investigaram o uso de catalisadores contendo 10, 20 e 30 % de molibdênio na forma de carbeto de molibdênio sobre carvão ativado para hidrogenação seletiva de naftaleno a tetralina. Os autores verificaram que, nas condições em que a reação foi realizada em sistema contínuo, todos os catalisadores apresentaram 100 % de seletividade e elevada conversão, sendo que o catalisador contendo 20 % foi o mais ativo, seguido do 30 %. Foi verificado que os catalisadores sofriam desativação, atribuída a recobrimento por coque pelos autores.

O único trabalho que reporta o uso de carbeto de molibdênio sobre materiais de carbono para hidrogenação de ácido levulínico reporta excelente desempenho dos catalisadores investigado (MAI *et al.*, 2014). Os autores utilizaram carbeto de molibdênio suportado em nanotubos de carbono e carvão ativado como referência na

hidrogenação do AL em sistema contínuo, a elevada temperatura e pressão de hidrogênio. Os materiais apresentaram elevada atividade e seletividade a GVL, mas o material à base de carvão ativado desativou após certo tempo de reação, enquanto que sobre os nanotubos de carbono, a atividade permanecia constante por horas. Esta estabilidade foi atribuída a existência de nanopartículas no interior dos nanotubos de carbono.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. MATERIAIS

Os seguintes materiais foram empregados no desenvolvimento deste trabalho:

- Carvão Ativado comercial (90 % de pureza, Merck);
- Sílica Aerosil 200;
- Ácido sulfúrico (95-99 %, Vetec);
- Sacarose - $C_{12}H_{22}O_{11}$ (Sigma-Aldrich);
- Ácido levulínico (98 % de pureza, Sigma-Aldrich);
- Gamavalerolactona (98 % de pureza, Sigma-Aldrich);
- Acetonitrila ($\geq 99,9$ % de pureza, Sigma-Aldrich);
- Heptamolibdato de amônio ($\geq 99,0$ % de pureza, Fluka-Analytical);
- MoO_3 (99.5% de pureza, Aldrich);
- Hélio (99,995 % de pureza, Linde Gases);
- Hidrogênio (99,995 % de pureza, Linde Gases);
- Metano (99,995 % de pureza, Linde Gases);
- Nitrogênio (99,999 % de pureza, Linde Gases);
- Monóxido de carbono (99,995 % de pureza, Linde Gases);
- Mistura 0,5 % (v/v) O_2/He (99,995 % de pureza, Linde Gases);
- Mistura 20,3 % NH_3/He (99,997 % de pureza, Linde Gases);
- Água deionizada e água mili-Q.

3.2. MÉTODOS

3.2.1. Síntese do carvão mesoporoso

O carvão mesoporoso foi sintetizado com base no procedimento empregado por SOUSA (2009a), que fez uso da sacarose como fonte de carbono e sílica Aerosil 200 como molde rígido.

Em um bécher, foram adicionados 5 g de sacarose, 2 g de ácido sulfúrico e 100 g de água deionizada. Após a completa dissolução da sacarose, a solução foi adicionada a um balão de um evaporador rotatório onde haviam sido depositados 10 g de sílica. Após a mistura, obteve-se uma proporção mássica de 1 g de sílica : 0,5 g de sacarose : 0,2 g de ácido sulfúrico : 10 g de água, e a suspensão foi mantida em rotação sem aquecimento para homogeneização por 1 h. Depois deste tempo, o sistema foi aquecido a 110 °C (1 °C min⁻¹), mantido nesta temperatura por 2,5 h e depois submetido a vácuo (650 mm Hg) por 2,5 h. Após esse período, o material foi deixado em estufa a 100 °C por 18 h.

A etapa seguinte foi a carbonização a uma temperatura de 850 °C (3 °C min⁻¹) por 3 h, empregando vazão de hélio de modo que a velocidade espacial fosse de 0,12 g_{material}/(mL_{He} min⁻¹), sendo a vazão de He medida na saída do reator de quartzo em forma de U. Após a carbonização, o reator foi resfriado sob corrente de He. A remoção da sílica foi feita empregando-se uma solução aquosa de 5% (v/v) de HF sob agitação a temperatura ambiente por 12,5 h. Foi calculada a quantidade estequiométrica de HF necessária para a remoção completa da sílica levando-se em conta a reação mostrada na Equação 3.1, sendo que a quantidade de ácido utilizada foi 2 vezes a estequiométrica.



Após esse tempo, o material foi filtrado a vácuo, lavado com água deionizada a 90 °C para eliminar o máximo possível de íons F⁻ e, finalmente, seco em estufa a 110 °C por 12 h.

3.2.2. Sulfonação do carvão mesoporoso e do carvão ativado comercial

O carvão mesoporoso sintetizado segundo metodologia descrita no item anterior e o carvão ativado comercial foram sulfonados com H₂SO₄ a diferentes temperaturas

(150 °C, 180 °C, 200 °C e 250 °C). O procedimento consistiu em deixar a suspensão formada por 100 mL de H₂SO₄ concentrado e 1 g de carvão mesoporoso ou carvão ativado comercial sob agitação por 18 h em cada uma dessas temperaturas. Findo o período de sulfonação, o material foi filtrado a vácuo, lavado com H₂O para eliminação do excesso de ácido sulfúrico não incorporado ao carvão e seco em estufa a 110 °C por 12 h.

Os materiais obtidos foram codificados como CAS-TTT para carvão ativado sulfonado e CMS-TTT para carvão mesoporoso sulfonado, onde TTT representa a temperatura de sulfonação empregada.

3.2.3. Síntese dos catalisadores Mo₂C/CMS-150 e Mo₂C/CAS-150

Para a síntese dos catalisadores 25 % (m/m) de carbeto de molibdênio suportado em carvão mesoporoso sulfonado e carvão ativado sulfonado foram utilizadas as amostras CMS-150 e CAS-150 respectivamente, e estes catalisadores foram codificados como Mo₂C/CMS-150 e Mo₂C/CAS-150. Para estudar a influência dos grupos sulfônicos sobre a atividade e seletividade na reação de hidrogenação do ácido levulínico, foram também sintetizadas amostras de carbeto de molibdênio suportado em carvão mesoporoso e carvão ativado não sulfonados, sendo estas codificadas como Mo₂C/CM e Mo₂C/CA, respectivamente.

A incorporação de molibdênio aos carvões foi feita pelo método da impregnação ao ponto úmido. Inicialmente foi preparada 3 mL de uma solução aquosa contendo 1,5154 g de heptamolibdato de amônio ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O). Esta solução foi gotejada aos poucos a 1 g do suporte. Para evitar a formação de lama, aquecimentos intermediários foram realizados por 30 min a 110 °C em mufla, sendo este procedimento repetido até o término da solução. Ao final do preparo, o material foi seco a 110 °C por 12 h. As amostras obtidas serão daqui por diante referenciados como **precursores dos catalisadores**.

A síntese dos carbetos foi efetuada empregando-se o método da carburação a temperatura programada (TPC) baseando-se no procedimento descrito por VOLPE e BOUDART (1985). SOUSA (2009a) estudou a influência da taxa de aquecimento sobre a temperatura final de carburação na síntese de carbeto de molibdênio suportado em alumina e, com base nos resultados de quimissorção de CO, concluiu que a melhor condição de síntese foi a que empregou uma taxa de aquecimento de 2,5 °C min⁻¹ e temperatura final de 650 °C, quando um mistura 20 % (v/v) CH₄/H₂ é

utilizada como agente carburante. MAI *et al.* (2014) também avaliaram esses parâmetros (taxa de aquecimento e temperatura final de carburação) buscando obter a melhor condição de síntese de carbeto de molibdênio suportado em carvão ativado e nanotubos de carbono, e também concluiu que a taxa de aquecimento de $2,5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e temperatura final de $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ eram os parâmetros que conduziram a materiais com maior área específica e maior número de sítios ativos (verificados pela técnica de quimissorção de CO). Sendo assim, as condições de carburação utilizadas por SOUSA (2009a) e MAI *et al.* (2014) foram adotadas neste trabalho.

Inicialmente 100 mg do precursor do catalisador foram depositados em um reator de quartzo em U que foi aquecido a uma taxa de $2,5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ desde a temperatura ambiente até $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ sob corrente de 100 mL min^{-1} de uma mistura 20 % (v/v) CH_4/H_2 . O sistema permaneceu nesta temperatura por 2 h e ao término foi resfriado sob corrente de He com uma vazão de 100 mL min^{-1} . Como o $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ apresenta natureza pirofórica quando exposto à atmosfera, as amostras destinadas às caracterizações *ex situ* posteriores foram passivadas logo após a sua síntese. Assim, após o resfriamento do sistema até a temperatura ambiente, uma corrente de 0,5 % (v/v) O_2/He com vazão de 50 mL min^{-1} foi passada pelo sistema, mantendo-se esta condição por um período de 12 h.

A carburação foi feita utilizando-se uma unidade de bancada e uma representação esquemática é apresentada na FIGURA 3.1. A unidade é dotada de um controlador de vazão (MKS, modelo 1179A12CS1AV) ligado a um painel de controle (MKS, modelo Type 247). O aquecimento do reator foi feito por um forno, sendo o programa de temperatura realizado por um controlador/programador (Therma, modelo TH 2031P). Os gases efluentes do reator foram analisados continuamente por um espectrômetro de massas (Pfeiffer Vacuum, modelo QME 200) em linha, com aquisição de dados computadorizada.

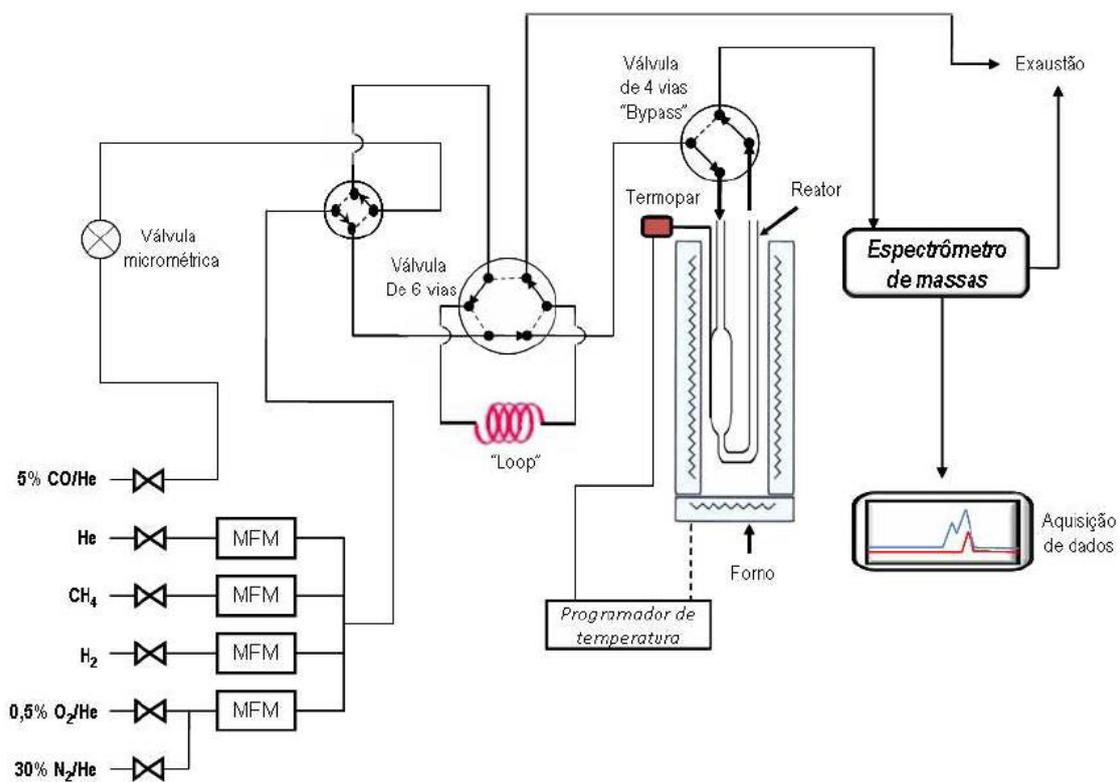


FIGURA 3.1: Esquema da unidade experimental utilizada para a síntese e caracterização *in situ* dos catalisadores.

As amostras de catalisadores destinadas aos testes catalíticos foram preparadas empregando-se a técnica de TPC e em um reator de quartzo que possui uma válvula de três vias no ramo de entrada e outra de duas vias no ramo de saída, como mostra a FIGURA 3.2.



FIGURA 3.2: Reator utilizado para a síntese dos catalisadores empregados nos testes catalíticos.

Durante a carburação, as válvulas de duas e três vias localizadas nos ramos de saída e entrada do reator permaneceram na posição “reator” (FIGURA 3.3-A). Após a síntese de 1 g de catalisador, o reator foi isolado, pela colocação das válvulas na posição “bypass” (FIGURA 3.3-B), permitindo sua retirada da unidade, sem que haja exposição da amostra à atmosfera. Pela válvula de três vias, injetou-se uma solução 5 % (m/m) AL / H₂O para promover a retirada de ar existente nas vias internas da válvula (FIGURA 3.3-C). Em seguida, a válvula de três vias foi girada para a posição “reator” permitindo o escoamento da solução pelo interior de reator até alcançar e recobrir completamente o catalisador (FIGURA 3.3-D). Dessa forma, o catalisador obtido podia ser retirado do reator sem que houvesse qualquer contato com a atmosfera.

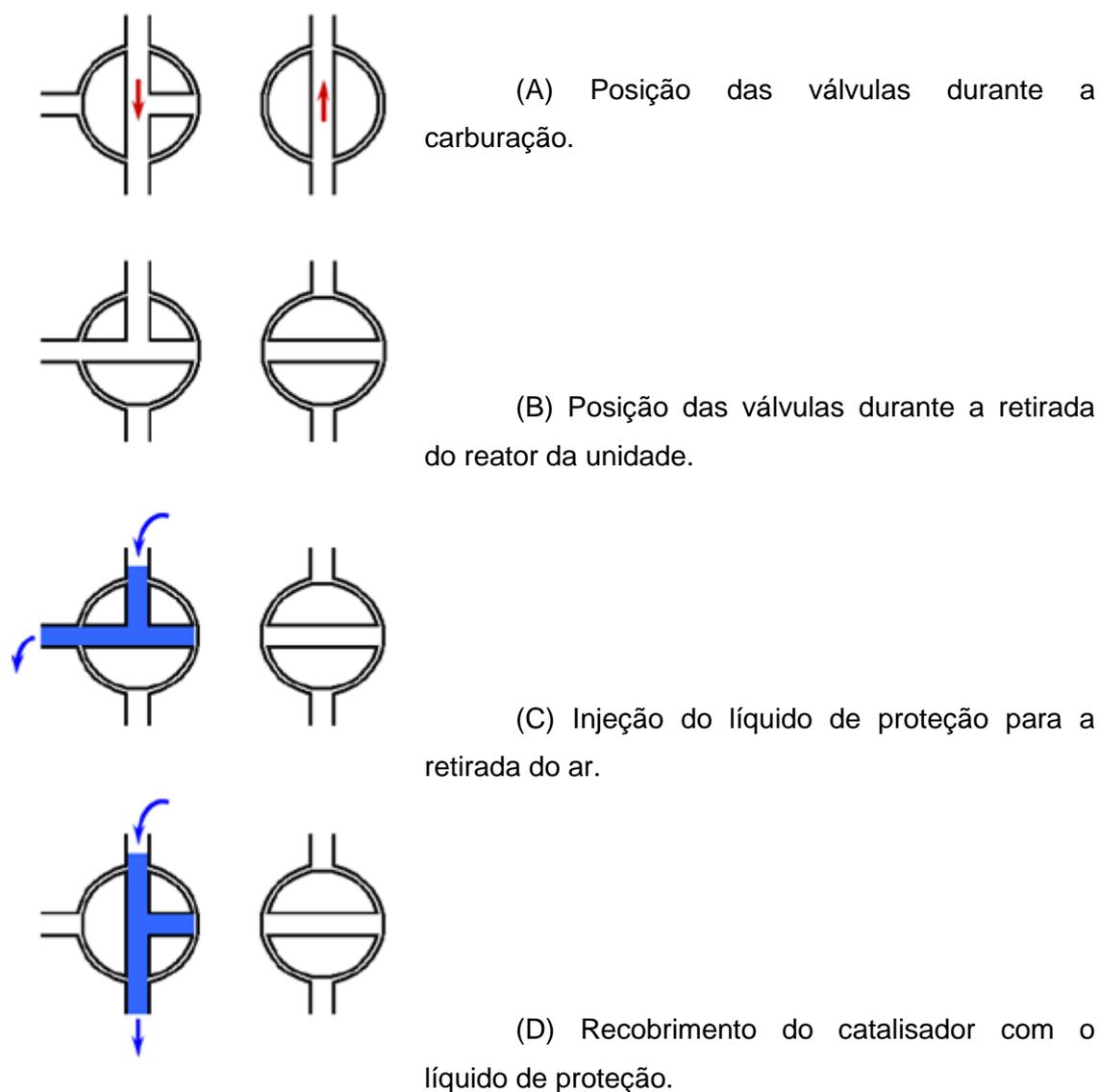


FIGURA 3.3: Representação esquemática das posições das válvulas do reator desde a síntese do catalisador até a proteção com a solução da reação (5 % (m/m) AL em água (SOUSA, 2013).

3.2.4. Avaliação Catalítica das Amostras $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CMS-150}$, $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CM}$, $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CA}$ e $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CAS-150}$

A reação de conversão do ácido levulínico a γ -valerolactona empregando os catalisadores de carbeto suportado em carvão mesoporoso e carvão ativado foi realizada em um sistema em batelada, composto por um reator da marca Berghof ligado a linhas de gases. Na FIGURA 3.4 está mostrado o esquema do reator utilizado (A) e sua foto (B).

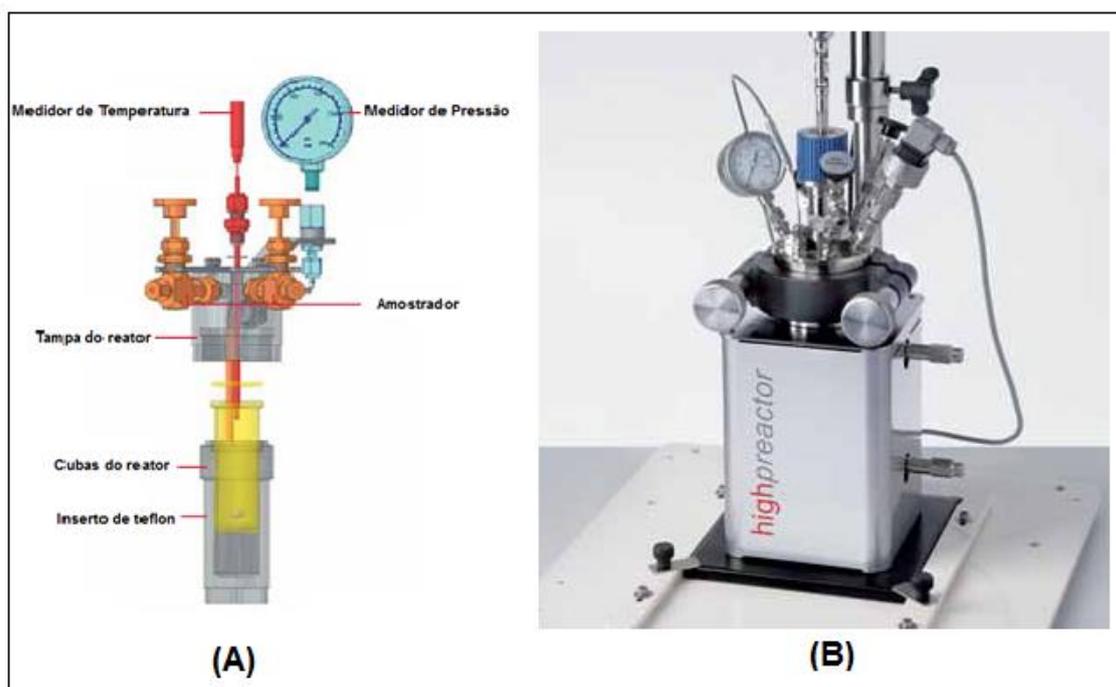


FIGURA 3.4: Esquema (A) e foto do reator Berghof empregado na reação de hidrogenação do ácido levulínico (B).

Este reator tem um copo de Teflon que é inserido em um copo de aço, acessório para inserção de líquido e de sólido independentes, entrada de gás com válvula de controle, “pescador” para amostragem de líquido e sistema magnético de agitação com indicador digital. Este sistema é inserido em um forno dotado de controle digital de temperatura que permite o uso de rampas e é equipado com transdutores digital e analógico para monitoramento de pressão.

Para cada reação, 1 g do catalisador e 200 mL de uma solução 5 % (m/m) AL / H₂O foram colocados no reator. Após o fechamento do reator, foram feitas 8 purgas no sistema com hidrogênio para promover a remoção do ar existente no volume morto. A uma pressão de 0,5 bar de H₂, iniciou-se o aquecimento desde a temperatura ambiente até 180 °C empregando-se uma taxa de 1 °C min⁻¹ e a agitação de 1000 rpm. Ao chegar a temperatura da reação de 180 °C, o sistema foi pressurizado com 30 bar de H₂, sendo esse o tempo zero de reação.

A cada 1, 2, 3, 4, 5 e 30 h de reação, amostras líquidas de 1 mL foram coletadas, filtradas e analisadas por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC,

do inglês *High Performance Liquid Chromatography*), empregando o equipamento Shimadzu modelo LC-20AD equipado com os detectores de índice de refração (modelo RID-10 A) e UV-VIS (modelo SPD-20 AV) e coluna Shim-pack VP-ODS (tamanho de partícula de 4,6 μm , 150 mm de comprimento e 4,6 mm de diâmetro interno). Usou-se como fase móvel uma mistura 50 % (v/v) de acetonitrila em água mili-Q, a uma vazão de 0,4 mL min^{-1} . A temperatura da coluna, o volume de injeção e o tempo de análise foram de 40 °C, 10 μL e 10 min, respectivamente. Na FIGURA 3.5 podem-se observar os cromatogramas típicos para os compostos analisados.

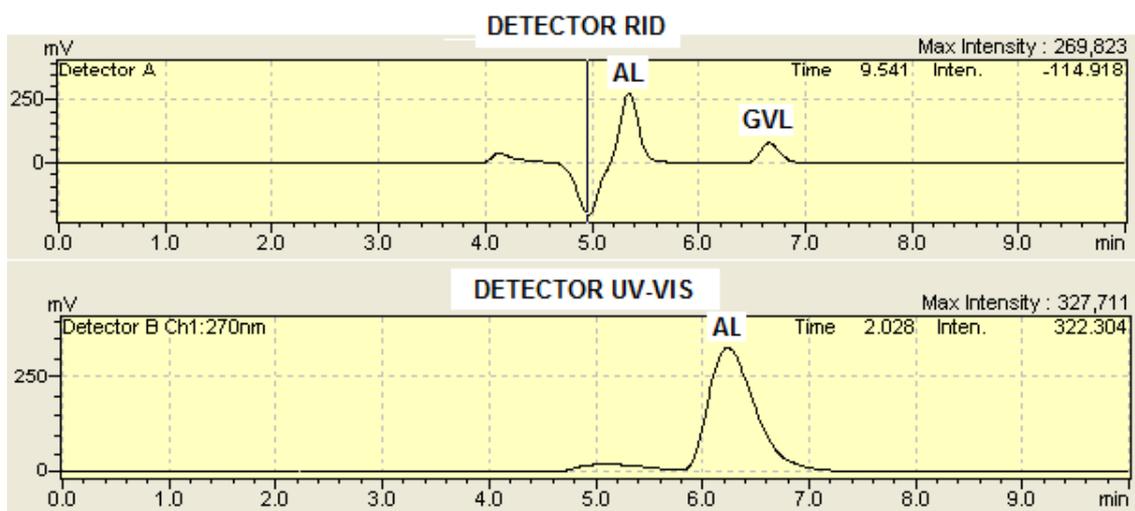


FIGURA 3.5: Cromatogramas típicos obtidos nas análises dos produtos AL e GVL e seus picos correspondentes.

A quantificação dos produtos foi realizada por construção de curvas de calibração empregando soluções de GVL e AL com concentrações conhecidas. Para a análise do ácido levulínico utilizou-se o detector UV-VIS a um comprimento de onda de 270 nm e para a γ -valerolactona, o detector de índice de refração (RID). As curvas de calibração para cada composto são apresentadas no Apêndice A.

A conversão do ácido levulínico (X_{AL} %) foi calculada empregando-se a Equação 3.2:

$$X_{AL}\% = 100 \times \left(\frac{n_{AL_0} - n_{AL_i}}{n_{AL_0}} \right) \quad \text{Equação 3.2}$$

onde, n_{ALi} é o número de mols de AL produzidos em um determinado tempo e n_{AL_0} é o número de mols de AL iniciais. A Seletividade a GVL (S_{GVL} %) foi calculada empregando-se a Equação 3.3.

$$S_{GVL} \% = 100 \times \left(\frac{n_{GVLi}}{n_{AL_0} - n_{ALi}} \right) \quad \text{Equação 3.3}$$

onde, n_{GVLi} é o número de mols de GVL produzidos em um determinado tempo e $(n_{AL_0} - n_{ALi})$ é o número de mols de AL convertidos (número de mols de AL iniciais menos número de mols de AL no meio reacional) em um determinado tempo.

As curvas de conversão do ácido levulínico (X_{AL} %) *versus* tempo foram ajustadas por uma exponencial do tipo $X_{AL} \% (t) = A_1 \exp(-t/x_1) + y_0$, tendo-se encontrado coeficientes de correlação (r^2) na faixa de 0,988 a 0,999. A função obtida foi derivada em função do tempo, calculada para o tempo igual a zero para obter a taxa inicial da conversão (r_0). A taxa de reação r ($\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$) foi calculada empregando-se a Equação 3.4:

$$r = \left(\frac{r_0 \times n_{AL_0}}{m_{cat}} \right) \quad \text{Equação 3.4}$$

onde, r_0 é a taxa inicial da conversão, n_{AL_0} é o número de mols do ácido levulínico inicial e m_{cat} é a massa de catalisador empregada na reação.

A partir da taxa de reação r foi obtido o valor de TOF (*Turnover Frequency*) empregando-se a Equação 3.5:

$$\text{TOF (h}^{-1}\text{)} = \frac{\text{taxa de reação (mol h}^{-1}\text{g}^{-1}\text{)}}{Q_{CO}(\text{mol g}^{-1}\text{)}} \quad \text{Equação 3.5}$$

onde, Q_{CO} é o valor de quimissorção de CO do catalisador (mol g^{-1}).

3.2.5. Caracterizações

3.2.5.1. Fluorescência de Raios X (FRX)

A técnica de FRX baseia-se na emissão de uma radiação com comprimento de onda característico proveniente da excitação dos átomos das amostras, usando uma fonte radioativa e permite uma análise química tanto qualitativa (identificação dos

elementos constituintes da amostra) quanto quantitativa dos catalisadores sintetizados (SKOOG *et al.*, 2009).

A FRX foi utilizada para determinar a composição real dos carbetos suportados. Para a realização das análises, pastilhas foram preparadas e, em seguida, analisadas em um espectrômetro RIGAKU – RIX 3100, cuja radiação usada para excitação das amostras é proveniente de um tubo de ródio (I, Rh K α = 0,6147 Å).

3.2.5.2. Difratomia de Raios X (DRX)

A identificação das fases cristalinas presentes nas amostras foi feita empregando-se a técnica de difratometria de raios X utilizando um difratômetro modelo Miniflex (Rigaku) com radiação CuK α ; λ = 1,5418 Å) num intervalo $2^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$, com passos contínuos de 0,05° e tempo de aquisição de 2 s por passo. As fases foram identificadas utilizando-se o *software* JADE e por comparação dos difratogramas obtidos com as fichas do banco de dados ICDD (*International Center for Diffraction Data*). Além disto, esta técnica permitiu determinar o tamanho do cristalito (L_c) aplicando-se a equação de Scherrer (Equação 3.6):

$$L_c = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{Equação 3.6}$$

onde K é uma constante que depende da forma do cristal (0,89) e do método de medida de largura do pico; λ é o comprimento de onda da radiação utilizada (1,54178 Å); β é a meia largura da linha de difração e θ é o ângulo de Bragg em radianos. A distância interplanar (d_{002}) foi calculada pela Lei de Bragg, sendo para o plano (002) igual à Equação 3.7:

$$d_{002} = \frac{n\lambda}{2 \sin(\theta)_{002}} \quad \text{Equação 3.7}$$

3.2.5.3. Espectroscopia Raman

A técnica de espectroscopia Raman foi utilizada para avaliar o grau de grafitação dos suportes de carbono empregados neste trabalho. Os espectros Raman foram obtidos a temperatura ambiente utilizando um espectrômetro LabRam HR-UV800 / Jobin-Yvon, com resolução de 1 μm^3 , equipado com laser de He-Ne

($\lambda=632$ nm), detector de condutividade térmica ($T = -70$ °C) e microscópio Olympus BX41. Foi utilizado a objetiva de 100x e tamanho de “spot” de 200 μm . O grau de grafitação foi calculado pela média das razões das intensidades das bandas D e G obtidas em cada espectro.

3.2.5.4. Decomposição com Programação de Temperatura (TPDe)

A decomposição com programação de temperatura é bastante utilizada na identificação de grupos oxigenados presentes nas superfícies dos materiais à base de carbono, os quais se decompõem liberando CO e CO₂. Dependendo da temperatura na qual há a liberação dessas moléculas, é possível inferir quais os grupos oxigenados presentes na superfície dos carvões. No entanto, dependendo das condições nas quais o experimento é realizado (taxa de aquecimento, vazão de gás, dimensões do reator e massa de amostra), pode haver deslocamento dos picos para diferentes temperaturas. Dessa forma, é comum definir uma faixa de temperatura para um determinado grupo funcional, como mostrado na FIGURA 3.6:

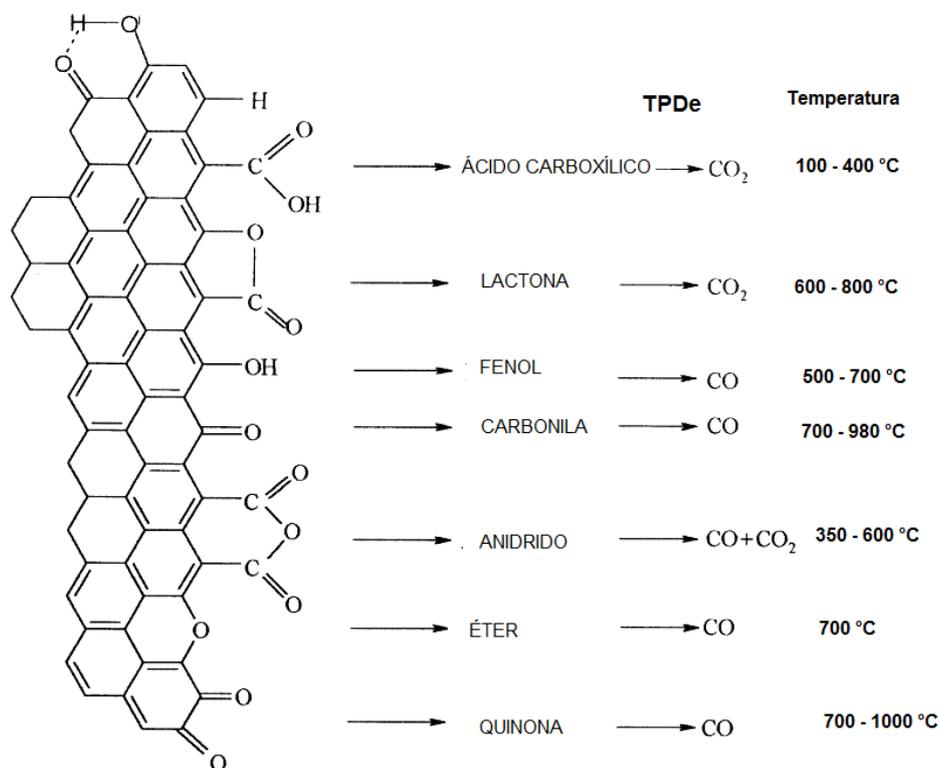


FIGURA 3.6: Grupos funcionais oxigenados presentes na superfície de materiais à base de carbono e faixas de temperatura correspondentes a liberação de CO₂ e CO durante a decomposição desses grupos (modificado de FIGUEIREDO, 1999).

A técnica de TPDe foi empregada para (i) estudar a estabilidade térmica dos carvões, principalmente no que diz respeito à estabilidade térmica dos grupamentos sulfônicos incorporados à superfície dos carvões após a etapa de sulfonação, e (ii) identificar outros grupos funcionais que também pudessem estar presentes na superfície destes materiais à base de carbono, como os grupos oxigenados.

Os experimentos foram realizados na mesma unidade de bancada apresentada na FIGURA 3.1, de modo que sinais dos íons com a razão $m/z = 18$ (referente ao íon molecular H_2O), $m/z = 28$ (referente ao íon molecular CO), $m/z = 44$ (referente ao íon molecular CO_2) e $m/z = 64$ (referente ao íon molecular SO_2) eram monitorados continuamente.

Para a obtenção dos perfis de decomposição 100 mg de carvão foram depositados em um reator de quartzo em U que foi aquecido a uma taxa de $20\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ desde a temperatura ambiente até $900\text{ }^\circ\text{C}$ sob corrente de 60 mL min^{-1} de He. Ao atingir $900\text{ }^\circ\text{C}$, a temperatura era mantida até que os sinais monitorados pelo espectrômetro de massas ($m/z = 18$, $m/z = 28$, $m/z = 44$ e $m/z = 64$) retornassem à linha base.

3.2.5.5. Fisissorção de N_2

A análise textural dos carvões originais, os carvões sulfonados e os catalisadores contendo carbeto de molibdênio foi realizada empregando-se a adsorção de nitrogênio a $-196\text{ }^\circ\text{C}$, numa aparelhagem volumétrica ASAP (do inglês Accelerated Surface Area and Porosity) modelo 2020 da Micromeritics.

Antes das análises, os materiais foram submetidos a pré-tratamento sob vácuo a $200\text{ }^\circ\text{C}$ por 12 h, para eliminação de água e outras substâncias adsorvidas.

As áreas específicas foram calculadas empregando-se o método B.E.T. O volume de microporos foi determinado usando-se o método t-plot e o volume de mesoporos usando-se o método BJH.

3.2.5.6. Quimissorção de CO

As medidas de quimissorção de CO dos quatro catalisadores contendo molibdênio foram realizadas *in situ* e imediatamente após o procedimento de carburação, na unidade de bancada apresentada na FIGURA 3.1.

Desta forma, após o procedimento de carburação, a amostra era resfriada sob vazão de 50 mL min^{-1} de hélio puro até a temperatura de $30\text{ }^\circ\text{C}$. O sinal monitorado

continuamente pelo espectrômetro de massas era o do íon com razão $m/z = 28$, relativo ao íon molecular do CO.

A quimissorção do CO nas amostras carburadas era realizado por meio da introdução de quantidade conhecidas de CO pelo chamado método de pulsos. As quantidades conhecidas de CO eram introduzidas usando-se um loop de volume conhecido no qual passava-se uma mistura padrão 20 % (v/v) CO/He.

Após a estabilização dos sinais do espectrômetro de massas, eram dados pulsos de CO passando pelo reator com o catalisador, até que a intensidade do sinal referente ao íon $m/z=28$ permanecesse constante, indicando a saturação dos sítios da amostra. A FIGURA 3.7 apresenta uma análise típica de quimissorção de CO pelo método de pulsos.

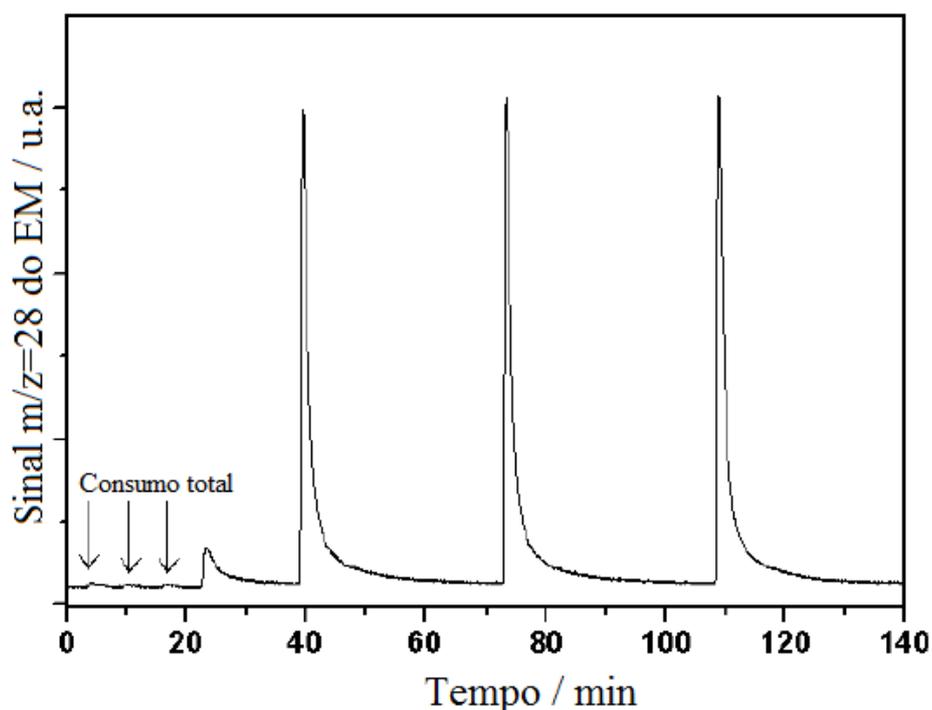


FIGURA 3.7: Sinal típico do íon com razão $m/z = 28$ obtido durante a quimissorção de CO por pulsos. As setas representam os pulsos de CO que foram quase completamente consumidos.

A quantidade de CO quimissorvido em cada catalisador era obtida usando-se seguinte expressão:

$$CO_{Total} = n_{CO} \sum_{i=1}^{N_{inj}} \left(1 - \frac{A_i}{A_{cte}}\right) \quad \text{Equação 3.8}$$

onde, CO total é o número de micromols de CO quimissorvido no catalisador, n_{CO} é o número de micromols de CO em cada pulso, A_i é a área de cada um dos pulsos, A_{cte} é a média das área dos pulsos quando não ocorre mais quimissorção de CO e N_{inj} é o número total de injeções.

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

A medida dos valores de acidez dos carbonos sulfonados e não sulfonados foi realizada empregando-se a técnica de dessorção de uma molécula sonda básica, NH₃, com programação de temperatura.

Os experimentos foram realizados em uma unidade de bancada similar à descrita para carburação, TPDe e quimissorção de CO.

Para realização destas medidas, o suporte de carbono era submetido à secagem sob corrente de He por 1 h a 180 °C, utilizando uma vazão de 60 mL min⁻¹ e uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Ao término desse tratamento, a amostra foi resfriada até 150 °C, temperatura na qual procedia-se a adsorção de NH₃ passando-se uma mistura 20,3 % (v/v) NH₃/He através da amostra, com vazão de 60 mL min⁻¹, condições suficientes para saturar a amostra com amônia adsorvida.

Essa mistura era então substituída por He, com vazão de 60 mL min⁻¹, permanecendo assim por 1,5 h para remoção de excesso de amônia adsorvida fracamente. Então se procedia o aquecimento da amostra sob corrente de He a uma taxa de 20 °C min⁻¹ até 600 °C, o que provoca a dessorção da amônia adsorvida. O sinal m/z =15 característico da amônia era monitorado, tornando possível a construção de perfís de dessorção de amônia.

A quantidade de NH₃ adsorvida nas amostras foi calculada utilizando-se um fator de calibração obtido dividindo-se a área de um pulso de N₂ pela área de um pulso da mistura 20,3 % (v/v) NH₃/He, sabendo-se que cada pulso contém 22,32 μmol de gás. Neste procedimento o nitrogênio é usado como padrão.

Essa calibração foi feita antes do início de cada análise, sendo que ao final do experimento era dado um pulso de N₂.

A acidez total da amostra era obtida integrando-se a área abaixo do perfil de dessorção de amônia em relação à área do pulso de nitrogênio, usando-se a seguinte expressão:

$$Acidez(\mu mol) = \frac{A_{des} \times 22,32 \times 0,203}{A_{N_2 \text{ cal}}} \quad \text{Equação 3.9}$$

onde, A_{des} é a área do pico de dessorção de NH_3 , quantidade de gás em cada pulso é 22,32 μmol , o teor de NH_3 na mistura NH_3/He é 0,203, A_{N_2} é a área do pulso de N_2 dado após a análise e f_{cal} e o fator de calibração.

3.2.5.8. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia dos suportes e catalisadores foi avaliada empregando-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura, utilizando um microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (FEG-SEM) da FEI Company, modelo Quanta 400, com tensão máxima de operação de 30 kV e resolução nominal de 1,2 nm em alto vácuo.

As amostras foram depositadas na forma de pó sobre uma fita adesiva de carbono dupla face afixada em um porta amostra de alumínio e foram analisadas sem recobrimento. Utilizou-se uma tensão de 20 kV e as imagens foram adquiridas utilizando o detector de SE (elétrons secundários).

Detalhes sobre as condições de operação para a aquisição das imagens, tais como tamanho de "spot" e distância de trabalho (WD), bem como sobre as ampliações das regiões observadas estão apresentadas na barra de escala das micrografias nas próprias figuras.

3.2.5.9. Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS)

Quando se incide radiação na faixa dos raios X sobre a matéria, se esta tiver energia característica, ocorre absorção da radiação acompanhada da ejeção de elétrons de camada interna. A faixa de energia em que ocorre absorção é característica de cada átomo, podendo ser usada para fornecer informações a respeito deste átomo absorvedor na amostra em que está presente. Estas informações são obtidas por meio de espectros de absorção de raios X em torno da absorção máxima de energia, característica de cada átomo absorvedor, chamada de borda de absorção.

Os espectros de absorção de raios X exibem oscilações, chamadas de oscilações de estrutura fina, que se estendem a partir da borda de absorção, e estão associados ao espalhamento dos elétrons ejetados por átomos vizinhos. Para uma interpretação mais conveniente, os espectros são separados em duas regiões: XANES, com energia em torno da borda, do inglês *X-ray Absorption Near-Edge Structure* e EXAFS, com energia acima da borda em energias em que ocorrem as oscilações, do inglês *Extended X-ray Absorption Fine Structure* (AKSENOV *et al.*, 2001).

A região do XANES é aquela que se entende até 50 eV depois da borda de absorção, e é determinada pela densidade local de estados nos átomos absorvedores, bem como pelo efeito de espalhamentos múltiplos dos fotoelétrons pelos átomos vizinhos. Por outro lado, a região do EXAFS é dominada pelos processos de espalhamento dos elétrons ejetados e se estendem de 50 a 2000 eV acima da borda de absorção.

A região do XANES fornece informações do estado eletrônico do átomo absorvedor e sobre a estrutura da vizinhança local (densidade de estados de valência), o que inclui estado de oxidação do átomo e simetria. A região do EXAFS é mais útil na determinação das distâncias interatômicas em relação ao átomo absorvedor e número de coordenação das esferas em seu entorno.

A absorção de raios X é proporcional à concentração do absorvedor e obedece à lei de Lambert-Beer, com dependência com o coeficiente de absorção (μ) de cada elemento:

$$I = I_0 e^{-\mu t} \quad \text{Equação 3.10}$$

Sendo, t a espessura do material (caminho ótico).

A absorção pode ser medida diretamente por meio da medida da radiação que passa pela amostra (modo de transmissão):

$$\mu(E).t = \ln\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad \text{Equação 3.11}$$

Neste caso o objetivo é estudar as oscilações da absorção dependentes da energia incidida, isto é, as oscilações de $\mu(E)$, que fornecem as informações desejadas sobre o ambiente químico do absorvedor. O primeiro passo para extrair estas oscilações é retirar o sinal de fundo, que nada mais é do que a absorção do átomo considerando-se que nas suas redondezas não existem átomos espalhadores, como um gás monoatômico, chamado de $\mu_0(E)$. Para normalização, divide-se o sinal restante pelo salto na borda de absorção de energia E_0 . Esta relação é a função ou modulação EXAFS, chamada de $\chi(E)$, dada por:

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu_0(E_0)} \quad \text{Equação 3.12}$$

Geralmente é mais conveniente expressar a função EXAFS em termos do número de onda do fotoelétron ejetado ou módulo do vetor de onda, k , dado por:

$$k = \sqrt{2m(E - E_0)} / \hbar \quad \text{Equação 3.13}$$

sendo, E a energia do fóton incidente que foi absorvido; E_0 a energia limite do fotoelétron emitido, equivalente à energia de ligação do elétron que foi ejetado.

Em geral exprime-se a função EXAFS em função de k :

$$\chi(k) = \frac{\mu(k) - \mu_0(k)}{\Delta\mu_0(k)} \quad \text{Equação 3.14}$$

O uso da dependência com k é importante porque permite a amplificação das oscilações relacionada a átomos mais distantes do absorvente (k maiores), utilizando-se $\chi(k)$ multiplicado por k^2 ou k^3 . Quando $\chi(k)$ é multiplicado por k^2 , diz-se que foi utilizado um fator de ponderação ou amplificação igual a dois, e este fator é chamado de k_{weight} ou k_w , pois de modo simplificado é o “peso” de k na representação final.

Para interpretar as oscilações extraídas é utilizado um modelo representado pela seguinte expressão:

$$\chi(k) = \sum_j \left(\frac{N_j}{k R_j^2} \right) \cdot \text{sen}[2k R_j + \Phi_j(k)] \cdot F_j(k) \cdot e^{-2k^2 \sigma_j^2} \cdot e^{-2R_j/\lambda} \quad \text{Equação 3.15}$$

sendo, $\chi(k)$ o coeficiente de absorção normalizado;

j o índice referente a cada camada de átomos em torno do absorvedor;

N o número de átomos na j -ésima camada de átomos (número de coordenação);

R a distância entre os átomos na j -ésima camada de átomos e o absorvedor;

σ_j o fator de Debye-Waller da j -ésima camada de átomos, associado com a desordem térmica ou estrutural do sistema;

λ o caminho livre médio dos fotoelétrons;

$F(k)$ uma função associada à amplitude de espalhamento dos fotoelétrons;

$\Phi(k)$ uma função associada à defasagem devida ao átomo vizinho.

Os resultados de XANES são em geral analisados apenas qualitativamente. Uma interpretação mais refinada do XANES e a análise de EXAFS são realizadas por meio de simulação, na qual se utiliza modelos de estruturas conhecidas que sejam compatíveis com as amostras estudadas, os padrões. É então realizada uma comparação entre os dados experimentais e os simulados, até que se consiga uma estrutura que represente os dados obtidos experimentalmente com um bom acordo.

Existem alguns programas comerciais ou gratuitos que modelam os dados experimentais fornecendo as informações desejadas. Neste trabalho os dados obtidos foram tratados usando os programas FEFF8.20 e FEFFIT para cálculo das densidades de estado eletrônico e simulação dos espectros EXAFS.

Os programas FEFF e FEFFIT usam uma expansão de caminhos de espalhamentos para descrever a medida $\chi(k)$ (REHR *et al.*, 1991). Estes caminhos são os possíveis percursos de espalhamento dos fotoelétrons pelos vizinhos e pelo próprio átomo absorvedor, no caso de espalhamentos múltiplos.

São calculadas e somadas as contribuições de cada caminho obtendo-se um

$\chi(k)$ relacionado aos resultados, dado por:

$$\chi(k) = \sum_{\Gamma} \chi(k, \Gamma) \quad \text{Equação 3.16}$$

sendo, Γ o índice do caminho de espalhamento.

A contribuição de cada caminho é descrita por uma equação EXAFS similar à mostrada anteriormente, de modo que os fatores que são variados devem estar em determinada faixa como indicação de um bom ajuste:

$$\chi(k, \Gamma) = \text{Im} \left(\frac{N_{\Gamma} S_0^2 F_{\Gamma}}{k \cdot R_{\Gamma}^2} \cdot e^{i(2kR_{\Gamma} + \phi_{\Gamma})} \cdot e^{-2k^2 \sigma_{\Gamma}^2} \cdot e^{-2R_{\Gamma}/\lambda} \right) \quad \text{Equação 3.17}$$

sendo, S_0^2 o efeito multieletrônico que representa o percentual de fotoelétrons ejetados que deixam a amostra. Valores entre 0,9 e 1,0 são aceitáveis, pois indicam que entre 90 e 100% dos fotoelétrons escapam da amostra;

σ^2 é o fator de Debye-Waller, um valor aceitável fica em torno de 10^{-3} ;

R_{Γ} é a distância percorrida pelo fotoelétron no caminho Γ , ajustada pela simulação, dada por: $R_{\Gamma} = R_{0,\Gamma} + \Delta R_{\Gamma}$;

$R_{0,\Gamma}$ é a distância a ser percorrida no mesmo caminho Γ , obtida a partir do modelo estrutural proposto para a simulação (valor teórico);

ΔR_{Γ} é a diferença entre a distância do caminho Γ proposta e a calculada. Quanto menor for, melhor, para o ajuste;

E_0 é a energia da borda, que deve ficar entre + 4 e - 4 eV, pois indica o quanto a energia da borda do átomo absorvedor na amostra analisada se distancia da energia do mesmo átomo como gás monoatômico (átomo isolado). Não aparece diretamente na equação, mas está embutido no valor de k .

O pacote de programas IFEFFIT inclui alguns programas essenciais para a simulação dos dados de XAS. O programa TkAtoms gera um arquivo contendo as posições do átomo absorvedor e dos espalhadores no cristal a partir do grupo espacial do composto. O programa ATOMS usa como entrada este arquivo gerado e cria outro que contém a borda de absorção a ser simulada, a identificação e as coordenadas cartesianas de todos os átomos, além da região a ser estudada, EXAFS ou XANES. A partir destes arquivos, o programa FEFF8.20 gera arquivos equivalentes aos caminhos possíveis de espalhamento para a estrutura e seus respectivos parâmetros, quais sejam: $R_{0,\Gamma}$, σ_{Γ} , λ , $F_{\Gamma}(k)$ e $\Phi_{\Gamma}(k)$.

Os dados experimentais devem ser tratados, para extração das oscilações, e este procedimento foi realizado com o programa ATHENA.

A última etapa é a realização da simulação, realizada ou com o ARTEMIS, que utiliza os dados experimentais tratados no ATHENA e os caminhos gerados pelo FEFF. A partir das simulações são gerados gráficos de energia, oscilações (parte imaginária e real) e a transformada de Fourier, e os parâmetros de ajuste, que devem ser avaliados para verificação da qualidade da simulação.

As medidas de XAS do molibdênio foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncronon (LNLS), Campinas, utilizando-se a linha XDS (X-ray Diffraction Spectroscopy) equipada com monocromador de duplo cristal, no nosso caso usando o Si(111) plano. Utilizou-se a borda K do molibdênio, 20.000 eV, utilizando-se folha de molibdênio metálico para ajuste do feixe e espelho de Rh. O fluxo estimado para as medidas foi de aproximadamente 1×10^10 fótons/100 mA. O tamanho de feixe na amostra foi de aproximadamente 2,5 mm x 0,3 mm.

As medidas foram realizadas sem exposição ao ar, utilizando células de acrílico fechadas com fita Kapton, sendo que toda manipulação foi realizada em atmosfera inerte de nitrogênio, em *glove bag*.

Foram utilizados como padrões MoO_3 , $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ passivado, $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$ passivado, Na_2MoO_4 e Mo metálico. A intensidade dos feixes transmitidos e incidentes eram monitorados por câmaras de ionização preenchidas com argônio.

As medidas de XANES na borda K foram realizadas a partir de três varreduras, na faixa de 19930,0 a 19988,0 eV com passo de 2,0 eV e tempo de 2,0 s; de 19990,0 a 20049,0 eV com passo de 1,0 eV e tempo de 2,0 s; e de 20050,0 a 20200,0 eV com passo de 2,0 eV e tempo de 3,0 s.

As medidas de EXAFS na borda K também foram obtidas com três varreduras diferentes para melhorar a relação sinal/ruído. Estes experimentos foram obtidos nas faixas de 19900,0 a 20148,0 eV um passo de 2,0 eV e tempo de 2,0; e de 20150,0 a 21200,0 eV um passo de 3,0 eV e tempo de 4,0 s. Os espectros de absorção na região do EXAFS eram tratados pelo procedimento padrão, descrito anteriormente usando o pacote de programas IFFEFIT para tratamento de dados e ajuste dos parâmetros de simulação. Os parâmetros estruturais foram obtidos a partir dos melhores ajustes no espaço R (transformada de Fourier), usando funções de fase e amplitude teóricas de padrões, geradas pelo programa FEFF8.20.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterizações dos suportes

4.1.1. Difratometria de Raios X

Os difratogramas do carvão ativado comercial e do carvão mesoporoso são apresentados na FIGURA 4.1. Observa-se que os dois difratogramas apresentam picos em valores em torno de 2θ de 24° , $43,6^\circ$ e $79,5^\circ$ correspondentes, respectivamente, aos planos (002), (100) e (006), característicos de materiais a base de carbono (BELIN, 2005).

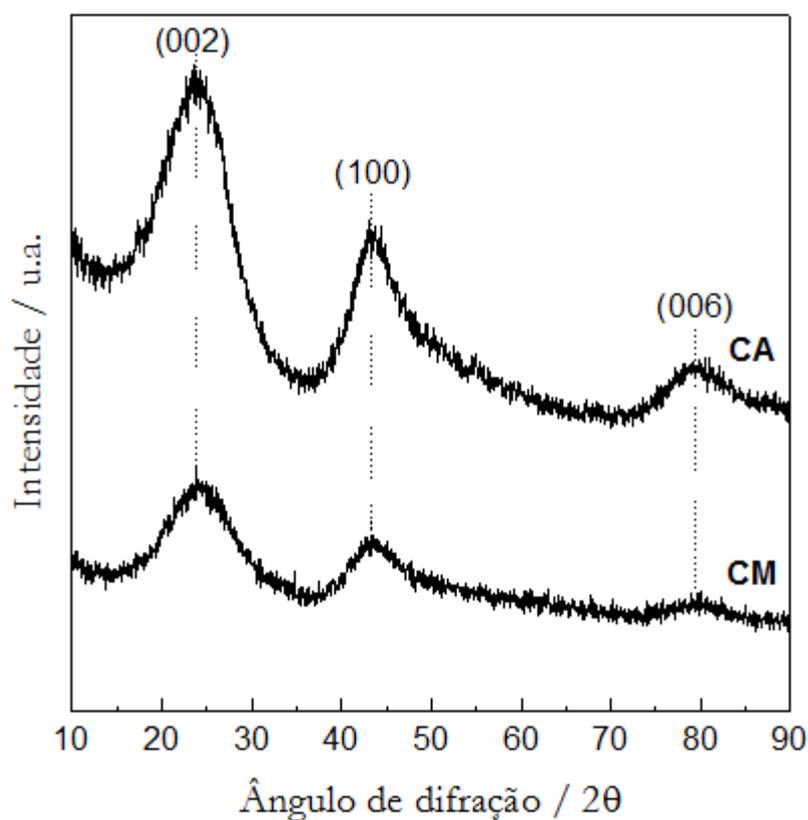


FIGURA 4.1: Difratogramas do carvão mesoporoso e do carvão ativado.

O padrão de difração de raios X de amostras de grafite hexagonal apresenta o mais intenso pico em aproximadamente 26° (para radiação $\text{Cu-K}\alpha$), que equivale a uma distância interplanar de $3,35 \text{ \AA}$, correspondendo à direção perpendicular aos planos basais (índices de Miller 002), como ilustrado na FIGURA 4.2:

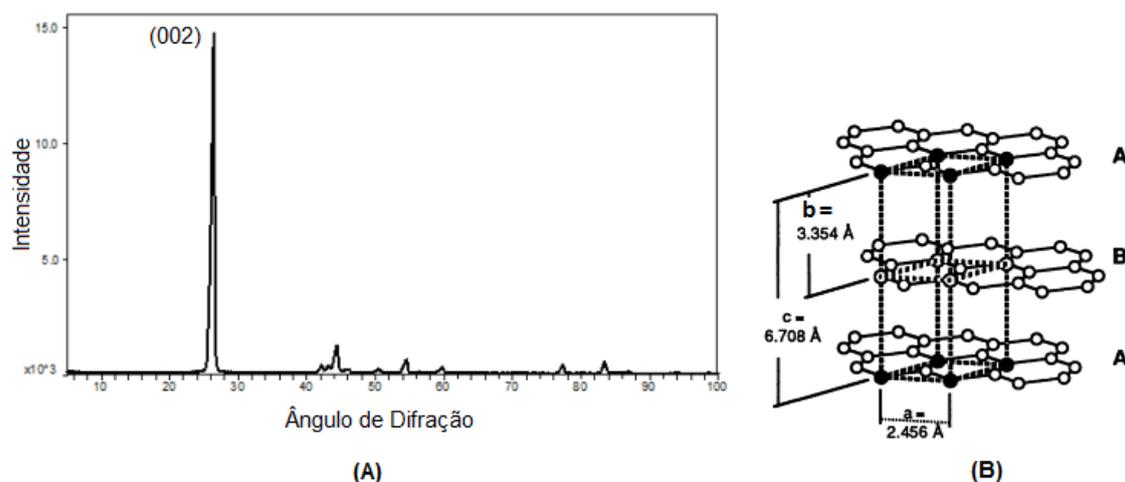


FIGURA 4.2: Difratograma (A) e estrutura hexagonal (B) do grafite, onde **a** é a distância C-C, **b** é a distância interplanar (d_{002}), A e B são folhas de grafeno e **c** é o tamanho do cristalito (modificado de EDWARDS, 1989).

A presença de defeitos na estrutura gráfitica leva a efeitos observáveis por meio da técnica de DRX: quando ocorrem falhas na sequência de empilhamento verifica-se um aumento na distância interplanar, ocasionando uma alteração da posição desta linha de difração relativa ao plano (002). Quando existe desordem estrutural, as camadas gráficas não são empilhadas de forma alinhada, ocorrendo um desajuste e má-orientação angular das camadas uma em relação às outras (EDWARDS, 1989).

Os dois difratogramas dos suportes apresentam um deslocamento do ângulo de difração do pico mais intenso (plano (002)) para um valor menor, em relação aos valores observados para o grafite, o que indica que ambos os suportes têm estruturas desordenadas.

A FIGURA 4.3 apresenta os difratogramas obtidos para as amostras sulfonadas a diferentes temperaturas e, para comparação, os difratogramas dos carvões originais.

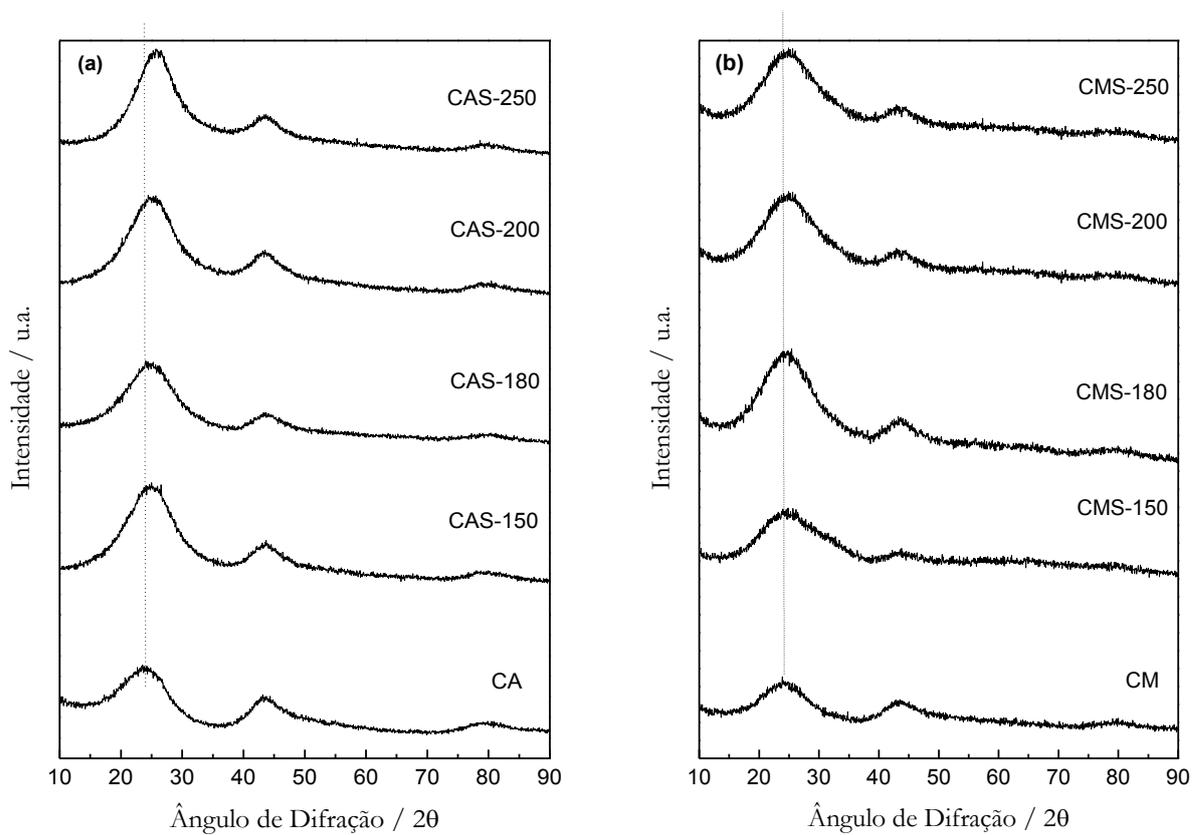


FIGURA 4.3: Difratoogramas dos suportes puros e sulfonados: carvões ativados (a) e carvões mesoporosos (b). Linha tracejada indicando o deslocamento do ângulo de difração.

A TABELA 4.1 apresenta os resultados da análise quantitativa da técnica de DRX para os suportes (ângulo de difração e distância interplanar correspondentes ao plano 002 e tamanho de cristalito) e, para fim de comparação, os parâmetros para o grafite hexagonal.

TABELA 4.1: Análise quantitativa da técnica de DRX para o grafite hexagonal e os suportes: ângulo de difração (2θ) e distância interplanar (d_{002}) correspondentes ao plano 002 e tamanho de cristalito (L_c).

Amostra	2θ (°)	$d_{(002)}$	L_c
Grafite	26°	3,35 Å	6,708 Å
CA	24,69°	3,60 Å	11 Å
CAS-150	24,75°	3,59 Å	9 Å
CAS-180	24,69°	3,60 Å	11 Å
CAS-200	24,91°	3,57 Å	9 Å
CAS-250	25,25°	3,52 Å	10 Å
CM	24,44°	3,64 Å	10 Å
CMS-150	23,95°	3,71 Å	8 Å
CMS-180	24,21°	3,67 Å	9 Å
CMS-200	24,46°	3,63 Å	9 Å
CMS-250	24,46°	3,63 Å	9 Å

Aparentemente, a sulfonação causou um pequeno aumento do arranjo da estrutura gráfitica, notada pelo deslocamento do máximo do ângulo de difração do plano (002) para maior valor. Esse deslocamento foi mais pronunciado para os carvões ativados sulfonados do que para os carvões mesoporosos sulfonados e, à medida que a temperatura de sulfonação foi aumentada, este deslocamento também aumentou discretamente. Outra observação relevante é que a sulfonação nas diferentes temperaturas causou um aumento na intensidade dos picos. Provavelmente, o tratamento térmico é a causa dessa transformação, causando um maior ordenamento da estrutura dos carvões.

Pode-se então concluir que, a partir dos padrões de difração, os suportes de carvão puros e sulfonados são típicos de carvão turboestrático (ou grafite

desordenado), indicando que apenas algumas folhas de grafeno são paralelas. Portanto, pode-se inferir que os suportes sintetizados são compostos por folhas de grafeno orientadas aleatoriamente como relatado por GARCIA *et al.* (2013) e SERP e FIGUEIREDO (2009) (FIGURA 4.4). O alargamento dos picos também sugere que o material apresenta um alto grau de desordem.

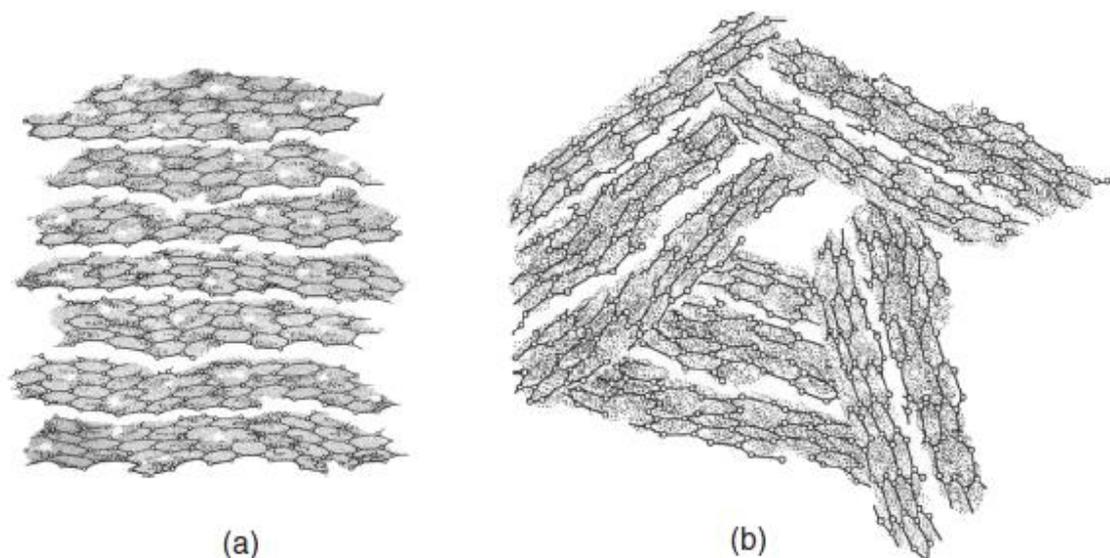


FIGURA 4.4: Arranjo tridimensional das camadas de grafeno na estrutura gráfica ordenada (a) e na estrutura gráfica desordenada (modificado de SERP e FIGUEIREDO, 2009).

4.1.2. Espectroscopia Raman

Os espectros Raman dos suportes puros (CA e CM) e sulfonados (CAS-TTT e CMS-TTT) são apresentados na FIGURA 4.5 e, em todos eles, se observa a presença de duas bandas. A primeira, situada em torno de 1325 cm^{-1} , denominada de banda D, é característica de materiais de carbono com estrutura desordenada e hibridização sp^3 . Já a banda em torno de 1590 cm^{-1} , chamada de banda G, está associada a estruturas gráficas que possuem hibridização sp^2 . A razão entre as intensidades dessas bandas (D/G) para cada suporte foi calculada e está apresentada na TABELA 4.2. Esta razão permite inferir sobre o grau de grafitação do material, sendo possível comparar diferentes amostras de carvão e classificá-las em termos de “qualidade”. Em geral, quanto menor o valor da razão D/G, também chamado de “parâmetro de qualidade”, maior o grau de grafitação do material (LOBO *et al.*, 2005).

A análise dos resultados da TABELA 4.2 revela que as intensidades das bandas D e G não sofreram modificação após os procedimentos de sulfonação a diferentes temperaturas, podendo-se concluir que a qualidade dos suportes não foi alterada após o tratamento com H₂SO₄, mesmo nas temperaturas mais elevadas. Além disso, a maior intensidade da banda D em relação à da banda G indica que os suportes possuem estrutura com certo grau de desordem, o que está de acordo com os resultados obtidos pela técnica de DRX.

TABELA 4.2. Razões entre as intensidades das bandas (I_D/I_G) para as amostras CA, CM, CAS-TTT e CMS-TTT.

Amostra	I_D/I_G
CA	1,08
CAS-150	1,08
CAS-180	1,03
CAS-200	1,03
CAS-250	1,07
CM	1,06
CMS-150	1,15
CMS-180	1,11
CMS-200	1,08
CMS-250	1,06

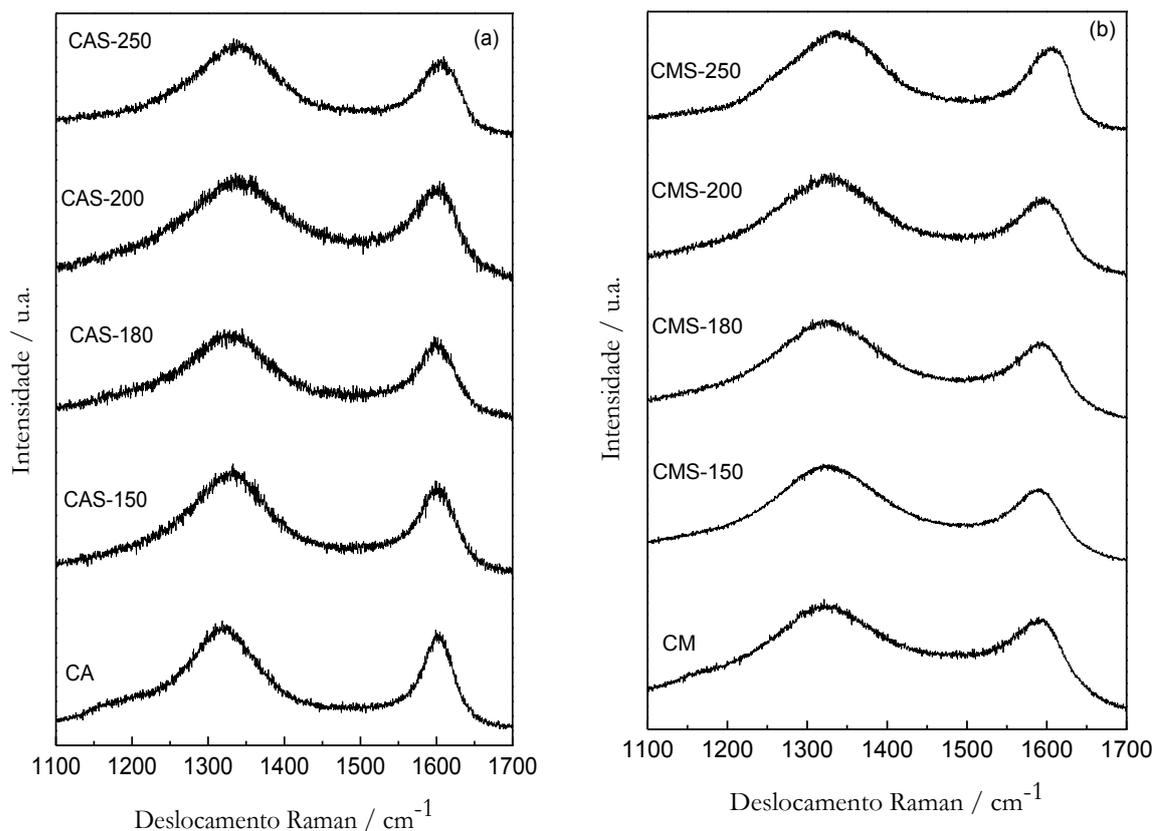


FIGURA 4.5: Espectros Raman dos suportes CA e CAS-TTT (a) e CM e CMS-TTT (b).

4.1.3. Fisissorção de N₂

A FIGURA 4.6 apresenta as isotermas de adsorção / dessorção de N₂ obtidas para os suportes. Todas as amostras exibem uma isoterma do tipo IV, segundo a classificação da IUPAC, característica de materiais formados por micro e mesoporos. Também se pode observar a presença de histereses atribuídas ao fenômeno de condensação capilar nos mesoporos dos materiais.

Comparando-se as isotermas dos carvões de partida, observa-se um deslocamento para pressões relativas mais altas do fenômeno de condensação capilar para o carvão mesoporoso em relação ao carvão ativado, indicando um tamanho de poros maior. De fato, analisando os gráficos de distribuição de tamanho de poros apresentados na FIGURA 4.7, verifica-se uma larga distribuição de tamanho de poros para os carvões mesoporosos (excetuando-se a amostra CMS-250), enquanto que

para os carvões ativados, essa distribuição é estreita e centrada em aproximadamente 34 Å, sendo que a temperatura de sulfonação não causou mudança nesse perfil.

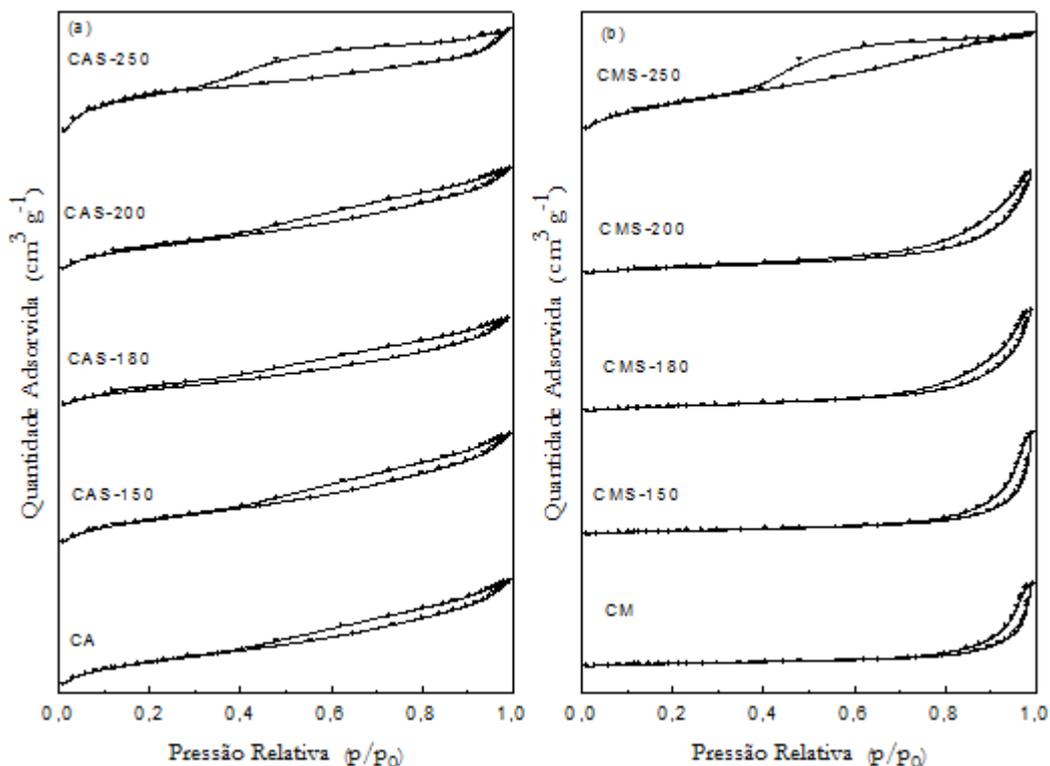


FIGURA 4.6: Isotermas de adsorção / dessorção de N₂ de CA e CAS-TTT (a) e CM e CMS-TTT (b).

Para os carvões mesoporosos, o aumento da temperatura de sulfonação causou um deslocamento do máximo da quantidade de poros para valores de menor de tamanho. Para CMS-180 observa-se a presença de dois máximos, caracterizando uma distribuição bimodal, com um máximo em torno de 120 Å e o outro em torno de 410 Å. Para as amostras CM e CMS-150 distingue-se bem o segundo máximo, o primeiro aparecendo como um ombro, e a amostra CMS-200 tem o comportamento exatamente inverso. Porém, o CM sulfonado 250 °C apresentou uma distribuição bastante diferente e estreita, com máximo em 35 Å, na faixa de mesoporos pequenos, muito semelhante aos resultados dos materiais de carvão ativado. É provável que esta temperatura tenha sido demasiada alta, causando o colapso da estrutura de mesoporos maiores.

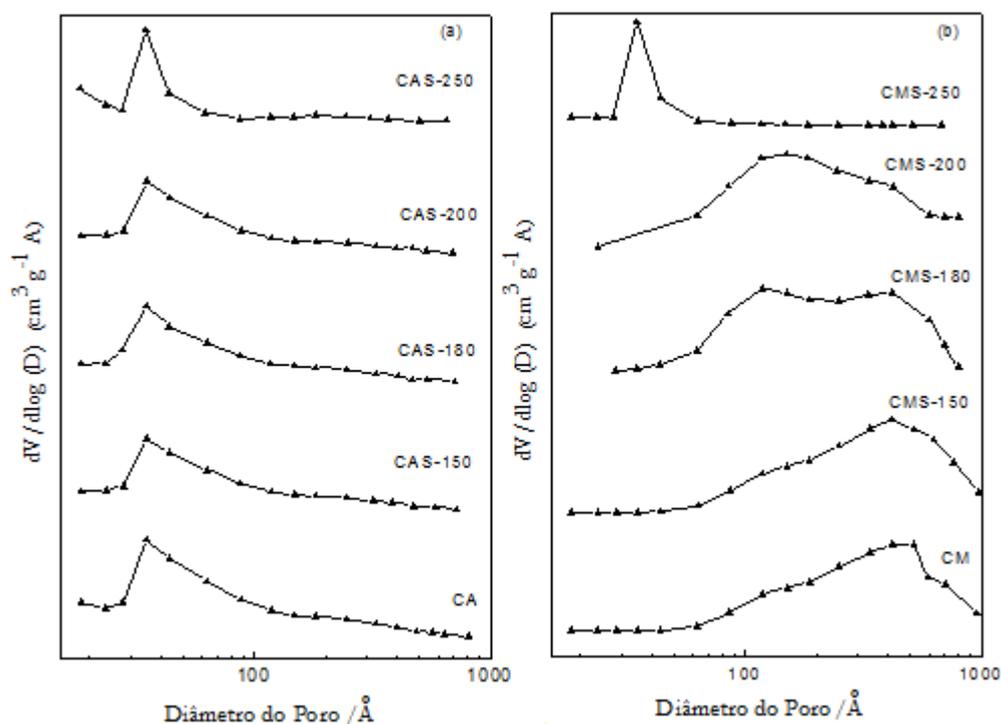


FIGURA 4.7: Distribuição do tamanho de poros de CA e CAS-TTT (a) e CM e CMS-TTT (b).

Os valores de área específica dos diversos materiais foram obtidas usando-se o modelo B.E.T., enquanto que, o modelo B.J.H forneceu informações sobre a distribuição de área e volume de poros na faixa de mesoporosidade (20 a 500 Å). Já o modelo t-plot forneceu informações acerca do volume de microporos. Estes resultados estão apresentados na TABELA 4.3. A razão de mesoporos foi determinada dividindo-se a área de mesoporos (BJH) pela área total (BET), sendo que esta informação é útil para verificar se o método de síntese foi eficiente para obtenção de materiais com mesoporosidade, sobretudo no caso dos materiais CM.

O valor de 0,44 de razão de mesoporos obtido para o carvão ativado indica que nesse material há uma ligeira predominância de microporos em relação aos mesoporos. Já o valor mais alto (0,79) encontrado para o carvão mesoporoso indica que o material é formado principalmente por mesoporos, ou seja, aproximadamente 79 % da área total do carvão é devido à contribuição da área de seus mesoporos. Desta forma, apesar de se usar o termo “carvão mesoporoso”, é necessário ter em mente que esse material é na verdade, majoritariamente mesoporoso, já que sua microporosidade não é desprezível.

TABELA 4.3: Características texturais dos suportes.

Suporte	Área específica (m ² g ⁻¹) ^a	Área de mesoporos (m ² g ⁻¹) ^b	Razão de mesoporos ^c	Volume de microporos (cm ³ g ⁻¹)	Volume de mesoporos (cm ³ g ⁻¹)
CA	745	328	0,44	0,18	0,40
CAS-150	442	185	0,42	0,09	0,25
CAS-180	370	191	0,52	0,07	0,25
CAS-200	444	174	0,39	0,12	0,23
CAS-250	341	85	0,25	0,07	0,10
CM	1106	877	0,79	0,11	3,34
CMS-150	948	704	0,74	0,09	3,24
CMS-180	959	735	0,77	0,10	2,55
CMS-200	871	673	0,77	0,09	2,04
CMS-250	404	263	0,65	0,05	0,25

^a Área específica determinada pelo método B.E.T.

^b Área de mesoporos determinada pelo método B.J.H

^c Razão de mesoporos determinada pela razão Área de mesoporos / Área específica.

Quanto à sulfonação, esse procedimento causou mudanças nas propriedades texturais dos materiais, com diminuição da área específica, porém de extensões diferentes dependendo do tipo de carvão. Para o carvão ativado, o tratamento ácido a 150 °C já foi suficiente para causar uma acentuada diminuição da área específica de aproximadamente 40 %. O tratamento nessa mesma temperatura, para o carvão mesoporoso, causou um decréscimo de apenas aproximadamente 15 %. Para o carvão mesoporoso, o tratamento ácido a maior temperatura (250 °C) causou um

maior decréscimo da área específica (de aproximadamente 63 %). Pela análise dos resultados obtidos, parece que as temperaturas de 150, 180 e 200 °C afetam os micro e mesoporos das estruturas dos dois carvões de maneira similar, pois as razões de mesoporos para esses materiais não são drasticamente alteradas. Por outro lado, o tratamento ácido a 250 °C foi demasiado drástico, já que conduziu a uma acentuada diminuição de área dos dois carvões, bem como diminuição da mesoporosidade, sendo essa diminuição maior para o CM do que para o CA, o que indica que o primeiro é mais reativo que o segundo.

Vale ressaltar aqui o elevado volume de mesoporos para as amostras CMS, CMS-150, CMS-180 e CMS-200 em relação às amostras de carvão ativado e demais materiais à base de carvão encontrados na literatura (VINU *et al.*, 2007).

4.1.4. Dessorção de NH₃ com Programação de Temperatura

Os valores de área específica, acidez e densidade de sítios dos carvões sulfonados a diferentes temperaturas são apresentados na TABELA 4.4. Observa-se, que o carvão ativado comercial e o carvão mesoporoso sintetizado apresentam uma acidez significativa antes mesmo do tratamento de sulfonação. Esse fato pode estar associado à presença de grupos funcionais na superfície destes sólidos, principalmente grupamentos oxigenados, como por exemplo, carboxilas. No caso do carvão ativado comercial, esses grupos poder ser decorrentes do processo de ativação que o carvão original sofre com a finalidade de aumentar a sua porosidade. Já o carvão mesoporoso, a fonte de carbono empregada na sua síntese foi a sacarose, uma molécula bastante oxigenada, e, mesmo com a carbonização a 850 °C, certa quantidade de oxigênio pode ter permanecido na sua estrutura final.

O tratamento de sulfonação aumentou sobremaneira acidez do carvão ativado, sendo que as amostras CAS-150 e CAS-180 foram as que apresentaram maiores valores de acidez dentre todas as amostras. Houve um máximo de acidez para a temperatura de sulfonação de 180 °C, o que foi seguido de crescente diminuição do valor da acidez total. OLIVEIRA (2013) estudou o tratamento com ácido H₂SO₄ a diferentes temperaturas (150, 180, 210, 230, 250 e 280 °C) de nanotubos de carbono, e observou que o valor de acidez maior foi dos nanotubos sulfonados a 150 °C, ou seja, a menor temperatura, resultado semelhante ao observado com o CA neste trabalho.

TABELA 4.4: Valores de área específica, acidez e densidade de sítios ácidos dos carvões sulfonados a diferentes temperaturas.

Amostra	Área específica (m ² g ⁻¹)	Acidez (μmol _{NH3} g ⁻¹)	Densidade de sítios ácidos (μmol m ⁻²)
CA	745	246	0,33
CAS-150	442	915	2,1
CAS-180	370	923	2,5
CAS-200	444	861	1,9
CAS-250	341	830	2,4
CM	1106	282	0,25
CMS-150	948	247	0,26
CMS-180	959	294	0,31
CMS-200	871	380	0,44
CMS-250	404	877	2,2

Os suportes de carvão mesoporoso apresentaram comportamento diferente em relação à temperatura de sulfonação quando comparados aos carvões ativados. O tratamento ácido a 150 °C e a 180 °C não aumentou a acidez das amostras. Um pequeno aumento da acidez só ocorreu com tratamento a 200 °C seguido de um grande aumento da acidez quando o tratamento com H₂SO₄ foi realizado a 250 °C. HOU *et al.* (2012) reportaram a síntese de carvão mesoporoso ordenado empregando diferentes temperaturas de pirólise (400, 600, 700 e 850 °C) sob atmosfera de N₂ seguida de sulfonação a 200 °C e obtiveram valores de acidez decrescentes com o aumento da temperatura de carbonização. Com a amostra pirolisada a 700 °C, o grupo realizou o tratamento com H₂SO₄ também a 170 °C e 230 °C, obtendo a seguinte ordem de acidez: 170 °C < 200 °C < 230 °C, portanto maior acidez para o material

sulfonada a maior temperatura. Os autores concluíram que a maior temperatura de pirólise gera amostras com mesoestrutura mais estável e maior grau de carbonização que, conseqüentemente, são mais resistentes à sulfonação nas condições realizadas (200 °C), gerando materiais menos funcionalizados e, portanto, com menor acidez.

O comportamento do carvão mesoporoso sintetizado é similar ao obtido por HOU *et al.* (2012). Trata-se de um carvão com elevado grau de carbonização, já que se empregou uma temperatura alta de carbonização, 850 °C, portanto, pode-se dizer que o carvão mesoporoso apresenta uma resistência à funcionalização maior do o carvão ativado, sendo necessária uma temperatura alta de 250 °C para um aumento significativo de acidez.

Outra forma de analisar a acidez de materiais é pela densidade de sítios ácidos na superfície das amostras, valor obtido dividindo-se o valor de acidez pelo da área específica. Os valores apresentados na TABELA 4.4 mostram que os carvões ativados sulfonados a temperaturas inferiores a 250 °C possuem densidades de sítios ácidos similares entre si, independentemente da temperatura de sulfonação. Enquanto os materiais derivados do carvão mesoporoso apresentam valores de acidez uma ordem de grandeza inferiores à dos materiais originados do carvão ativado. Dentre os materiais originados do CM, o que apresentou maior densidade de sítios ácidos foi o CMS-250, semelhante aos materiais derivados do CA.

Os perfis de dessorção de NH₃ dos suportes puros e sulfonados são apresentados na FIGURA 4.8. Nota-se que o CA possui um único pico com máximo de dessorção a uma temperatura de aproximadamente 600 °C, enquanto que o CM apresenta comportamento distinto, com um máximo de dessorção em torno de 475 °C e um ombro em 575 °C.

Por outro lado, todas as amostras sulfonadas apresentam dessorção predominante a baixa temperatura, em torno de 150 °C. As amostras CAS-150 e CAS-180 ainda possuem outro pico a temperatura mais elevada, em torno de 550 °C e 450 °C, respectivamente. Estas duas amostras também apresentam um ombro na vertente de mais alta temperatura do pico com máximo em torno de 150 °C, que podem indicar a existência de outro tipo de sítio com força ácida maior que os sítios responsáveis pela dessorção à temperatura mais baixa.

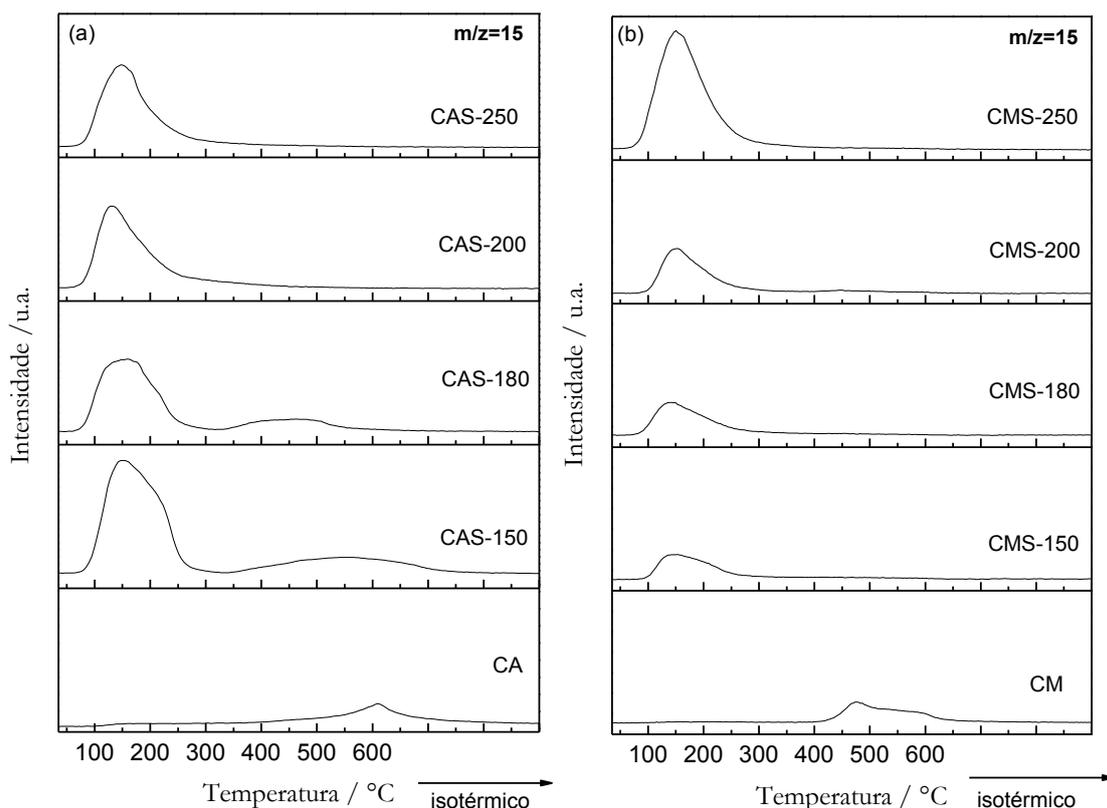


FIGURA 4.8: Perfis de dessorção de NH_3 para as amostras CA e CAS-TTT (a) e CM e CMS-TTT (b).

Os sítios ácidos, com relação a sua força, são normalmente classificados como fracos, intermediários e fortes, em função de faixas de temperatura pré-estabelecidas para dessorção de amônia, que são: (i) < 200 °C, (ii) $200 - 400$ °C e (iii) > 400 °C, respectivamente (BERTEAU e DELMON, 1989). Seguindo essa classificação, pode-se dizer que, apesar dos suportes puros apresentarem menores valores de acidez que as amostras sulfonadas, estes apresentam sítios ácidos fortes. Estes sítios ácidos fortes foram completamente eliminados com o tratamento de sulfonação a temperaturas mais elevadas (de 200 °C e 250 °C) no caso do CA, enquanto que para o CM, a temperatura de sulfonação de 150 °C já foi suficiente para eliminar o sítio ácido mais forte, que gerou novos sítios com força ácida completamente distinta destes originais.

Os carvões mesoporosos sulfonados nas diferentes temperaturas apresentam apenas um tipo de sítio fraco com máximo em 150 °C, que dessorvem toda amônia quimissorvida até 300 °C. Por outro lado, os carvões ativados sulfonados a 150 e 180 °C aparentemente apresentam sítios ácidos fracos com um máximo de dessorção

em 150 °C e de força intermediária por causa do ombro em torno de 230 °C, além de sítios fortes com dessorção de amônia a 550 e 450 °C, respectivamente. As amostras CAS-200 e CAS-250 apresentam apenas sítios fracos.

4.1.5. Decomposição com Programação de Temperatura (TPDe)

Com o objetivo então de identificar grupos funcionais oxigenados presentes na superfície dos suportes de carbono, foram realizados experimentos de TPDe aquecendo-se as amostras sob corrente de hélio. A seguir, são mostrados os perfis de TPDe referentes à liberação de CO (sinal $m/z = 28$) e CO₂ (sinal $m/z = 44$) dos suportes puros e sulfonados (FIGURA 4.9).

Nota-se que os perfis para as amostras de carvão ativado e carvão mesoporoso submetidas aos mesmos tratamentos são muito semelhantes entre si. Os perfis de formação CO das amostras sulfonadas são muito semelhantes, indicando que os mesmos grupos funcionais foram incorporados à superfície dos dois carvões com a sulfonação, sendo que a intensidade deles aumenta com o aumento da temperatura de sulfonação. Já nos perfis de formação de CO₂, verifica-se a liberação desta molécula a elevada temperatura para as amostras sulfonadas a condições mais drásticas de temperatura. Em comparação com as amostras sulfonadas, os carvões puros possuem muito poucos grupos funcionais oxigenados na superfície.

Analisando a FIGURA 4.9, poder-se-ia inferir que não existem grupos funcionais oxigenados na superfície dos carvões puros, mas como os perfis estão na mesma escala e os carbonos sulfonados geram quantidades grandes de CO e CO₂, torna-se difícil identificar alterações significativas da linha base. Para facilitar este estudo, analisando individualmente os perfis dos suportes puros, percebe-se que há sim decomposição de grupos oxigenados, como mostra a FIGURA 4.10.

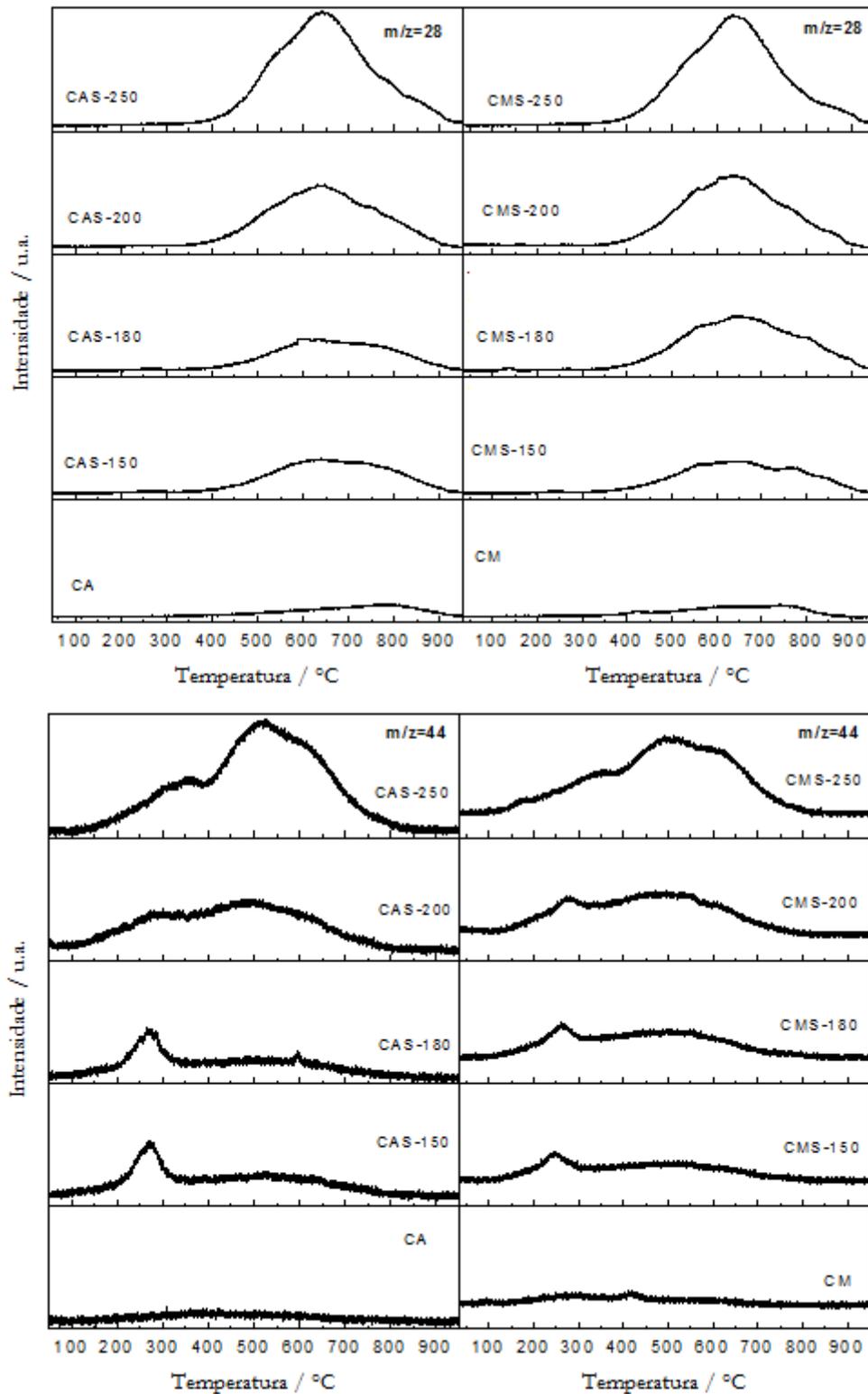


FIGURA 4.9: Perfis de formação de CO e CO₂ obtidos durante TPDe das amostras: CA, CAS-TTT, CM e CMS-TTT. Sinais $m/z=28$ na parte superior e $m/z=44$ na parte inferior.

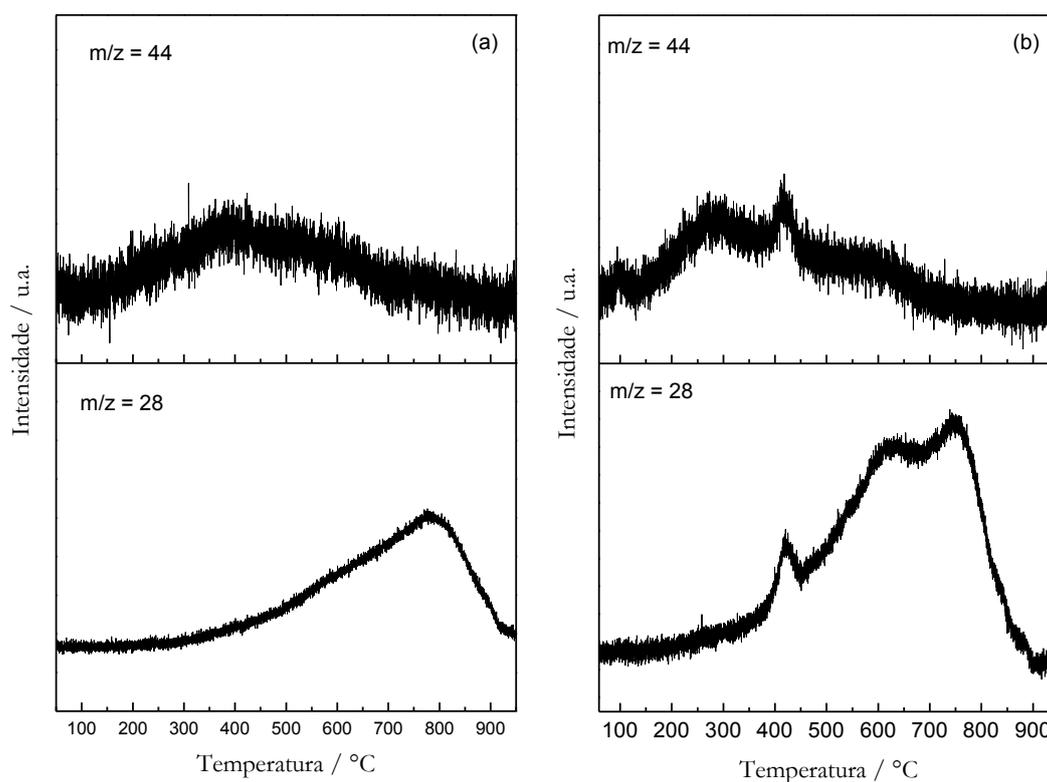


FIGURA 4.10: Perfis de formação de CO e CO₂ obtidos durante TPDe para as amostras CA (a) e CM (b).

Com base nos perfis de liberação de CO e CO₂ reportados na literatura para diferentes materiais carbonosos e nos resultados obtidos, é possível propor que o carvão ativado puro apresenta pequena quantidade de grupamentos superficiais do tipo ácido carboxílico, caracterizado pela elevação do sinal de $m/z = 44$ em 400 °C, e uma quantidade maior de grupos fenólicos e carbolínicos ($m/z = 28$ na faixa de 600 a 750 °C). Para o carvão mesoporoso, é possível observar a presença de grupos anidrido (mesmo pico em $m/z = 28$ e $m/z = 44$ em aproximadamente 420 °C), ácido carboxílico, fenol, carbonilas e quinonas.

Todos os carvões sulfonados apresentam sinais $m/z = 28$ e $m/z = 44$ de intensidade crescente com o aumento da temperatura de sulfonação, sugerindo que ocorre oxidação superficial por causa do tratamento com H₂SO₄.

A estabilidade térmica dos grupos sulfônicos incorporados à superfície dos carvões foi também avaliada pela técnica de decomposição com programação de

temperatura. Isso foi feito monitorando-se o sinal do íon $m/z = 64$, correspondente à liberação de SO_2 devido à decomposição dos grupamentos sulfônicos ($\text{C-SO}_3\text{H} \rightarrow \text{C} + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) por meio do aquecimento das amostras. Estas medidas foram realizadas até $600\text{ }^\circ\text{C}$ durante o TPD de NH_3 por causa de limitações experimentais do sistema em que se realizou o TPD em hélio (ausência da variação do sinal do íon $m/z = 64$). Os perfis de formação de SO_2 são apresentados na FIGURA 4.11 (CA e CAS-TTT) e na FIGURA 4.12 (CM e CMS-TTT):

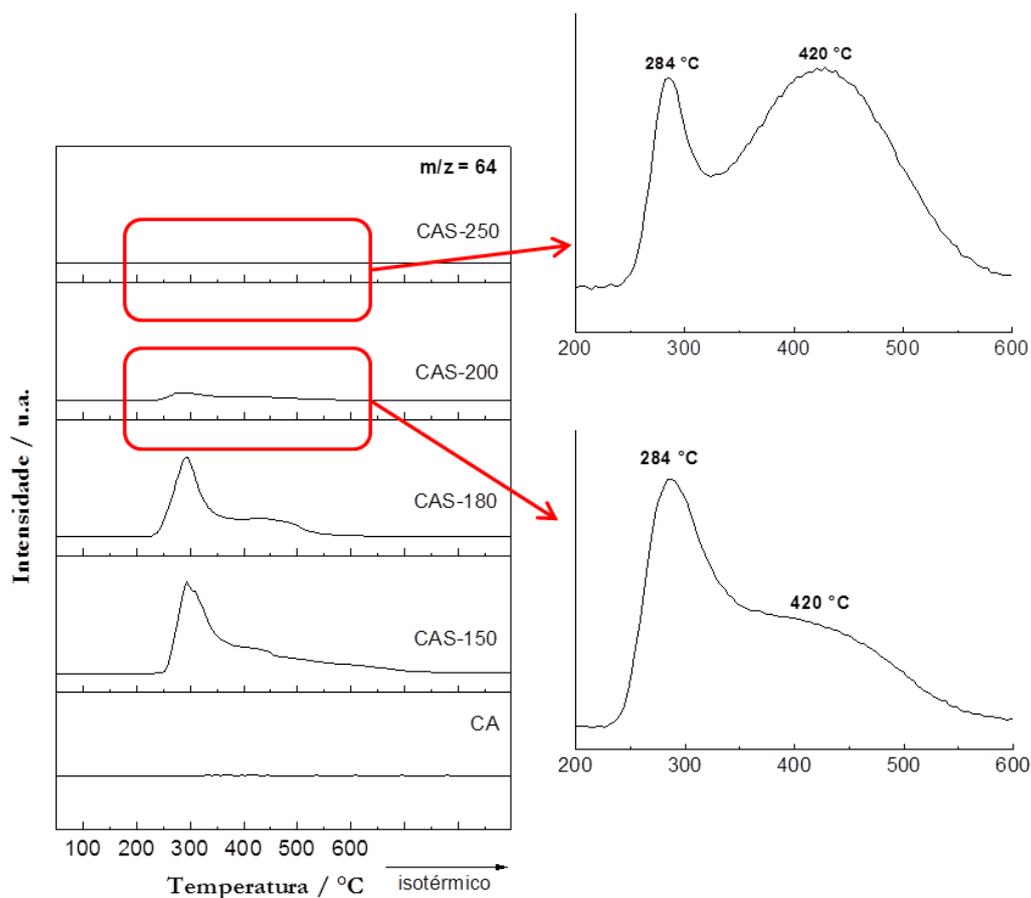


FIGURA 4.11: Perfis de formação de SO_2 das amostras CA e CAS-TTT.

Para as amostras CA e CAS-TTT, verifica-se que o carvão original não possui grupos sulfônicos incorporados a sua superfície e que, o tratamento ácido, além da incorporação de grupos oxigenados, como foi visto anteriormente, também incorporou grupos sulfônicos de duas forças distintas: um grupo que se decompõe em aproximadamente $282\text{ }^\circ\text{C}$, e outro que aparece como um ombro em torno de $410\text{ }^\circ\text{C}$.

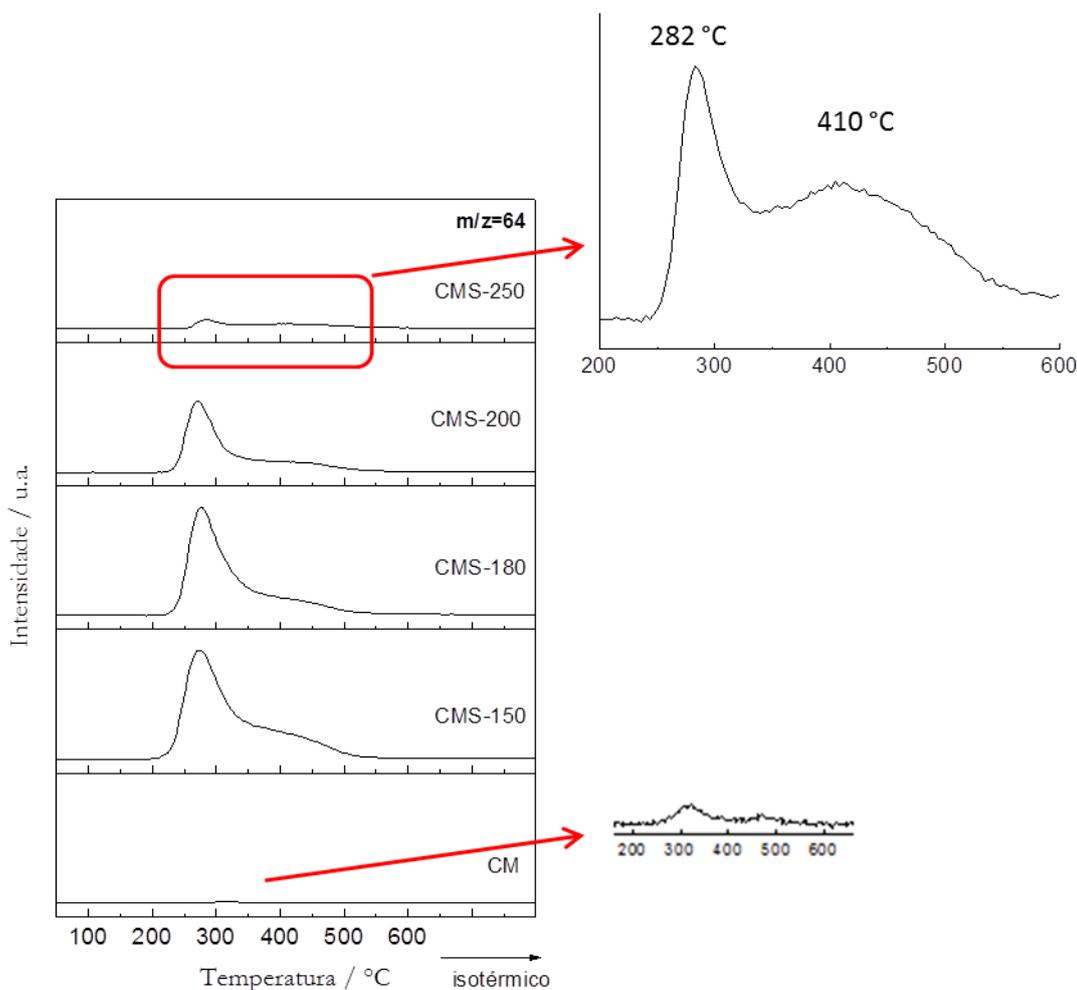


FIGURA 4.12: Perfis de formação de SO_2 das amostras CM e CMS-TTT.

Claramente, a intensidade deste pico é menor para os materiais sulfonados sob condições mais drásticas, portanto quanto maior a temperatura de sulfonação, menos intensos são os picos relativos a formação de SO_2 devido à decomposição dos grupos sulfônicos. Segundo estes resultados, parece evidente que a menor temperatura de sulfonação gera uma maior incorporação dos grupos sulfônicos à superfície dos carbonos, pois os gráficos se encontram normalizados para que seja possível a comparação.

Os resultados de TPD de NH_3 revelaram que a amostra CAS-250 apresentou uma menor acidez em relação às amostras sulfonadas em temperaturas inferiores, corroborando estes resultados. Os experimentos de TPDe mostraram que a decomposição dos grupos sulfônicos ocorre em temperatura próxima à de sulfonação da amostra. Assim, propõe-se que durante o tratamento dessa amostra, ao mesmo

tempo em que ocorre a incorporação de grupos sulfônicos à superfície do carvão, também pode ocorrer a decomposição de outros grupos já incorporados. A acidez dessas amostras resulta então do equilíbrio entre a taxa de incorporação e a taxa de decomposição dos grupamentos sulfônicos.

Analisando os resultados das amostras CM e CMS-TTT, verifica-se que o carvão mesoporoso puro possui grupos sulfônicos incorporados à superfície, e que, apesar de serem em menor quantidade em relação aos carvões sulfonados, estes se decompõem a temperaturas ligeiramente mais elevadas. Provavelmente algum enxofre residual proveniente do ácido sulfúrico utilizado na polimerização da sacarose deve ter permanecido no carvão mesoporoso sintetizado, justificando este resultado. Comparando estes resultados com os de acidez, observa-se que a amostra CM apresentou valor de acidez próximo aos das amostras CMS-150 e CMS-180, o que pode ser explicado por esses grupos sulfônicos de maior força além da pequena quantidade de grupos de ácido carboxílicos. Já para a amostra CMS-250, era esperado que apresentasse quantidade maior de grupos sulfônicos incorporados, porém, não foi verificado tal aumento. O elevado valor de acidez dessa amostra talvez possa ser explicado pela contribuição dos grupos oxigenados no aumento da acidez. Outra proposta pode ser que os grupos sulfônicos gerados pela sulfonação à elevada temperatura sejam mais estáveis e não se decomponham na temperatura em que os experimentos foram realizados, isto é, até 600 °C.

4.1.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Micrografias de microscopia eletrônica de varredura das amostras CA e CAS-TTT apresentadas na FIGURA 4.13 e das amostras CM e CM-TT apresentadas na FIGURA 4.14 mostram materiais extremamente porosos, formados por partículas de diferentes tamanhos e superfícies irregulares. Aparentemente, analisando as imagens de mesma magnificação, o aumento da temperatura de sulfonação causou uma pequena diminuição da porosidade, apesar dos materiais continuarem com elevada porosidade.

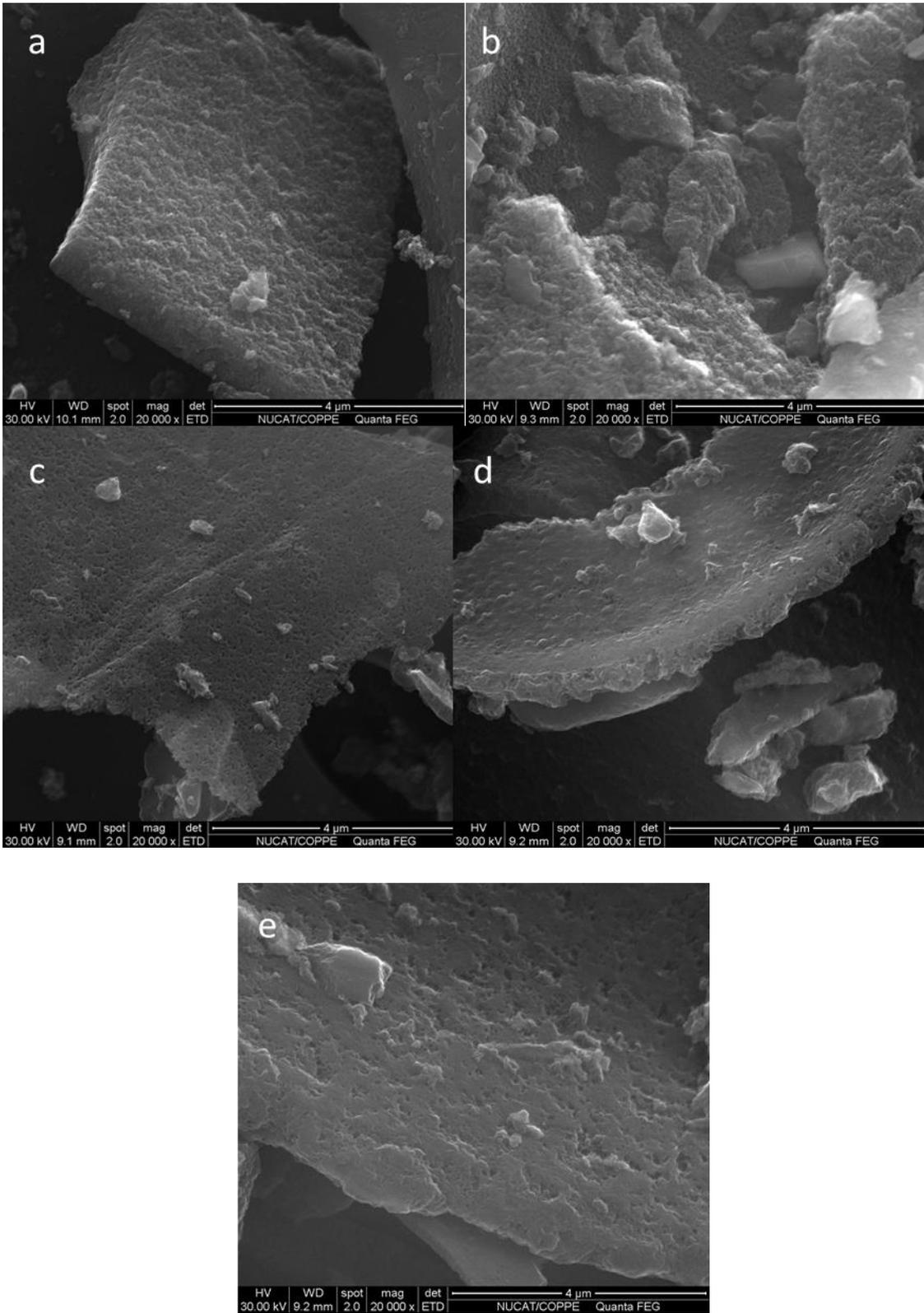


FIGURA 4.13: Micrografias das amostras CA (a), CAS-150 (b), CAS-180 (c), CAS-200 (d) e CAS-250 (e), magnificação de 20000 x.

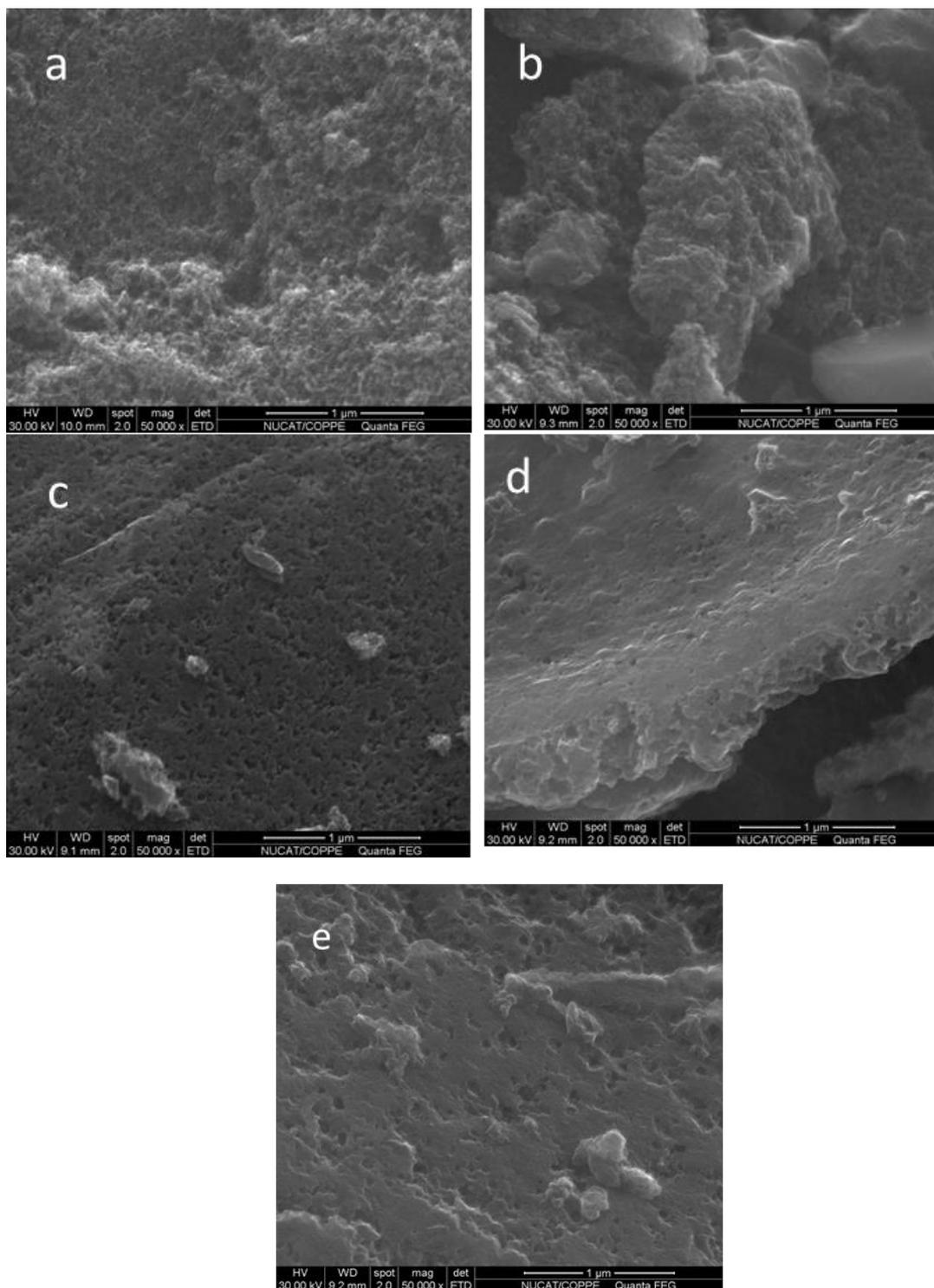


FIGURA 4.14: Micrografias das amostras CM (a), CMS-150 (b), CMS-180 (c), CMS-200 (d) e CMS-250 (e), magnificação de 50000 x.

Os mapeamentos de oxigênio e enxofre por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) das amostras CA e CAS-TTT estão apresentados na

FIGURA 4.15 e indicam que esses elementos estão distribuídos de forma homogênea sobre a superfície dos materiais.

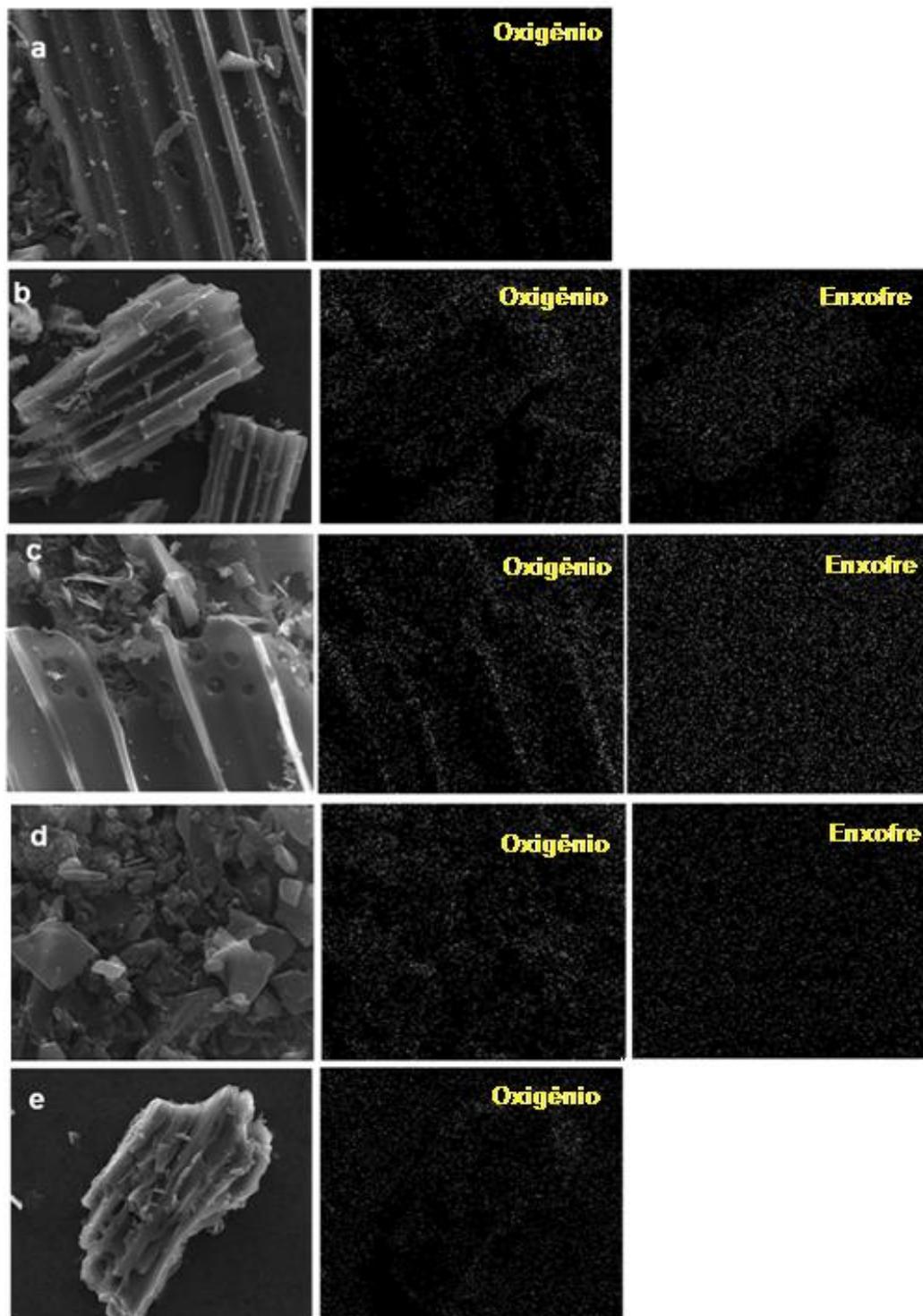


FIGURA 4.15: Mapeamento por EDS de oxigênio e enxofre das amostras CA (a), CAS-150 (b), CAS-180 (c), CAS-200 (d) e CAS-250 (e). A região da amostra onde foi feito o mapeamento é apresentada à esquerda dos seus mapas.

Os resultados de EDS também dos elementos oxigênio e enxofre das amostras CM e CMS-TTT estão apresentados na FIGURA 4.16 e também indicam que esses elementos estão distribuídos de forma homogênea sobre a superfície dos materiais.

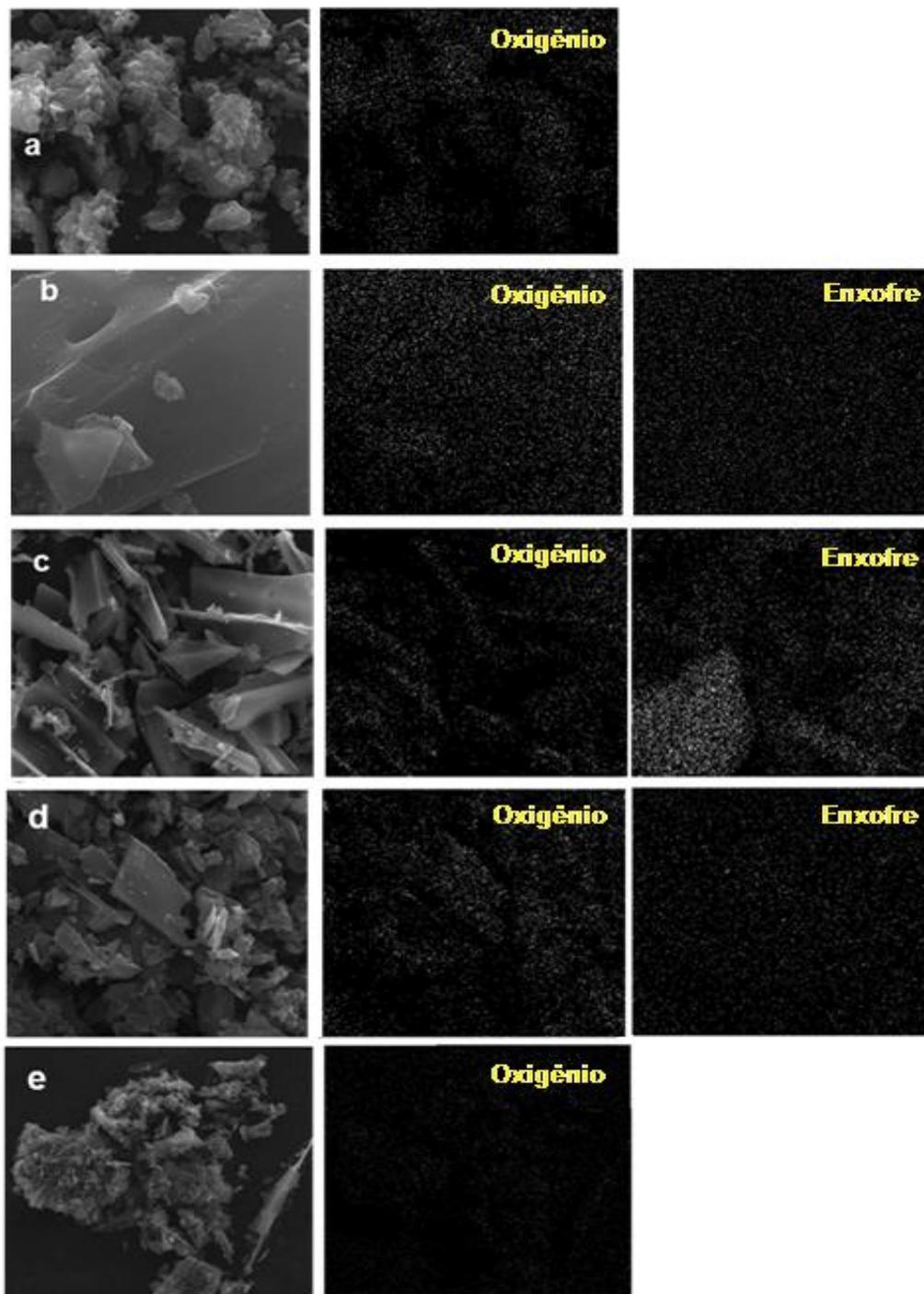


FIGURA 4.16: Mapeamento por EDS de oxigênio e enxofre das amostras CM (a), CMS-150 (b), CMS-180 (c), CMS-200 (d) e CMS-250 (e). A região da amostra onde foi feito o mapeamento é apresentada à esquerda dos seus mapas.

Escolheu-se um carvão ativado sulfonado e um carvão mesoporoso sulfonado para serem usados como suporte da fase carbeto de molibdênio, além dos carvões de partida. Como critérios de escolha, visou-se a materiais com elevada área específica, elevada acidez e que fossem obtidos em condições as mais suaves possíveis.

Dentre os carvões ativados sulfonados, o CAS-150 foi o que apresentou a área específica mais elevada, enquanto que, para os carvões mesoporosos a variação de área não foi muito significativa, a não ser o CMS-250 que de fato apresentou área menor. Em relação à acidez, os carvões ativados CAS-150 e CAS-180 são os que apresentaram maior acidez, com valores semelhantes entre si, enquanto os carvões mesoporosos sulfonados a 150 e 180 °C, apresentaram valores de acidez semelhantes entre si.

O uso de condições mais severas de síntese, isto é, temperatura mais elevada sempre acarreta em custo na síntese de catalisadores e, segundo os resultados apresentados, não justificou o uso dos carvões sulfonados nas temperaturas maiores. Portanto, como suportes de carbono foram usados os carvões sulfonados CAS-150 e CMS-150 e os carvões puros, CA e CM para efeito de comparação.

A seguir serão apresentados os resultados obtidos nas caracterizações dos catalisadores de carbeto sobre os quatro carvões.

4.2. Síntese e Caracterização dos catalisadores Mo₂C/CA, Mo₂C/CAS-150, Mo₂C/CM e Mo₂C/CMS-150.

4.2.1. Carburização dos precursores catalíticos

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

A FIGURA 4.17 apresenta os perfis de formação de H₂O (m/z = 18) e a FIGURA 4.18 os perfis de formação de CO (m/z = 28) durante a carburação dos precursores dos catalisadores.

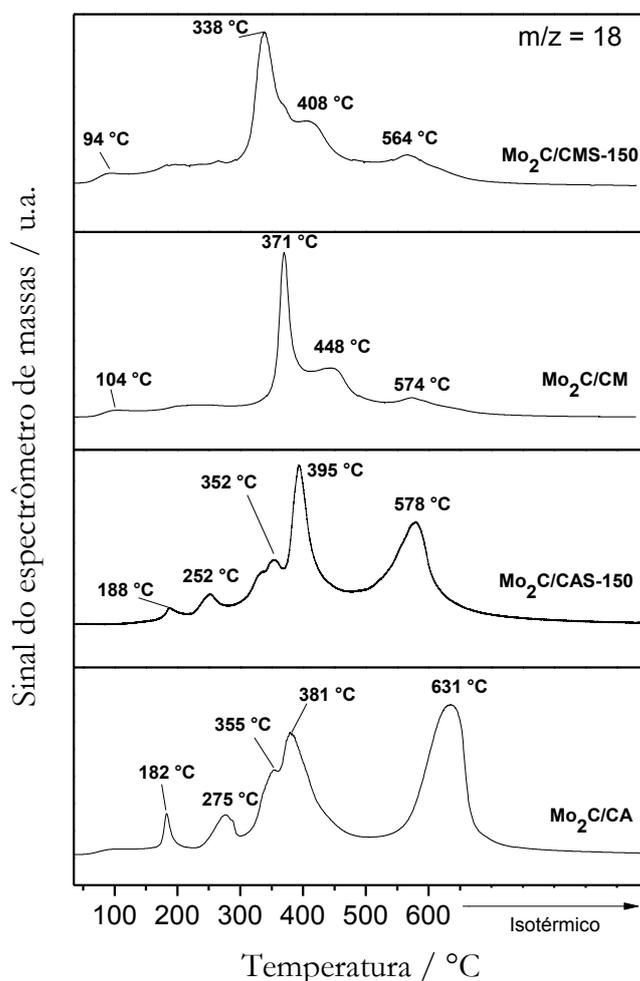


FIGURA 4.17: Perfis de formação de H₂O (m/z = 18) observados durante a carburação dos precursores para formação dos catalisadores indicados.

Analisando as FIGURAS 4.17 e 4.18, pode-se verificar que a síntese do catalisador Mo₂C/CMS-150 apresentou, de um modo geral, um perfil de carburação semelhante ao obtido para o catalisador Mo₂C/CM. Verifica-se, no perfil de formação de H₂O, a existência de um pico em torno de 94 °C (Mo₂C/CMS-150) e 104 °C (Mo₂C/CM) relacionado à desidratação do sal precursor, o heptamolibdato de amônio, um pico intenso em 338 °C (Mo₂C/CMS-150) e 371 °C (Mo₂C/CM), relacionado à decomposição do sal precursor e formação do MoO₃, um ombro na vertente de maior

temperatura deste anterior em torno de 408 °C ($\text{Mo}_2\text{C}/\text{CMS-150}$) e 448 °C ($\text{Mo}_2\text{C}/\text{CM}$) relacionado à redução do MoO_3 e formação do MoO_2 , e, por último, um pico em 564 °C ($\text{Mo}_2\text{C}/\text{CMS-150}$) e 574 °C ($\text{Mo}_2\text{C}/\text{CM}$), relacionado à transformação do MoO_2 em carbetos.

Os perfis de formação de CO observados durante a carburação dos dois precursores sobre CM e CMS apresentam um pico intenso em 630 °C também associado à formação do carbetos. Nota-se que uma alteração da linha base em aproximadamente 332 °C ($\text{Mo}_2\text{C}/\text{CMS-150}$) e 342 °C ($\text{Mo}_2\text{C}/\text{CM}$), que pode estar relacionado à decomposição de grupos oxigenados presentes na superfície dos suportes.

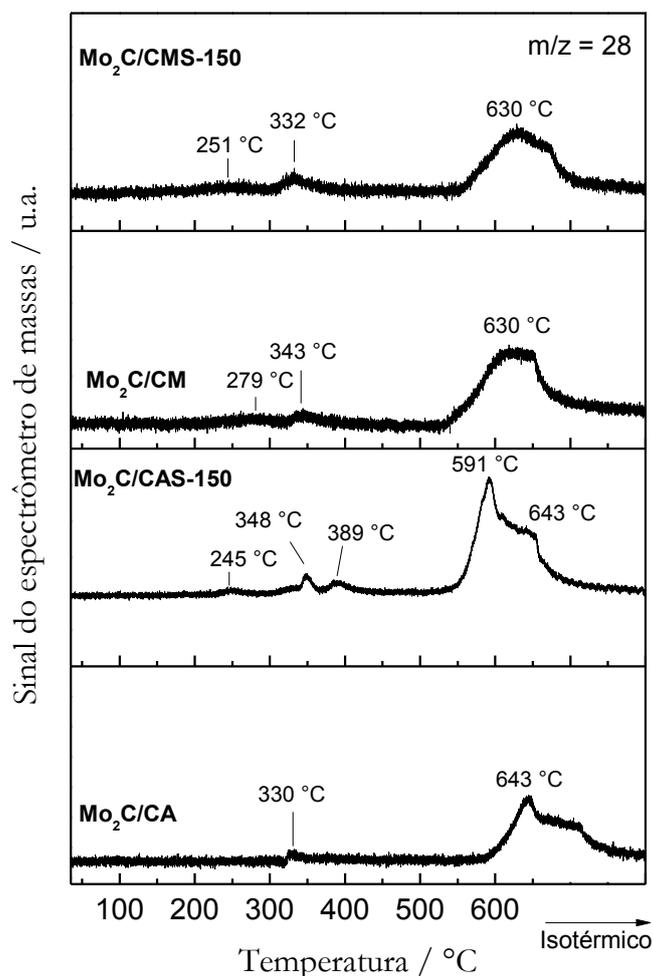
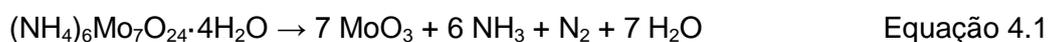


FIGURA 4.18: Perfis de formação de CO ($m/z = 28$) observados durante a carburação dos precursores para formação dos catalisadores indicados.

Os perfis de carburação dos precursores dos catalisadores Mo₂C/CAS e Mo₂C/CAS-150 também apresentam semelhanças entre si, como pode ser observado nas FIGURAS 4.17 e 4.18. Verifica-se no perfil de formação de H₂O a formação de um pico em torno de 188 °C (Mo₂C/CAS-150) e 182 °C (Mo₂C/CA) relacionado à desidratação do sal precursor, o heptamolibdato de amônio tetra hidratado, um pico em 352 °C (Mo₂C/CAS-150) e 355 °C (Mo₂C/CA), relacionado à decomposição do sal precursor e formação do MoO₃, um pico sobreposto ao anterior em aproximadamente 395 °C (Mo₂C/CAS-150) e 381 °C (Mo₂C/CA) relacionado à redução do MoO₃ e formação do MoO₂, e, por último, um pico em 578 °C (Mo₂C/CAS-150) e 631 °C (Mo₂C/CA), relacionado à transformação do MoO₂ em carbetto. Os perfis de formação de CO durante a carburação dos precursores apresentam um pico intenso em 591 °C (Mo₂C/CAS-150) e 643 °C (Mo₂C/CA) também associado à formação do carbetto. Nota-se que picos de baixa intensidade ocorrem em temperaturas menores, que podem também estar relacionados à decomposição de grupos oxigenados presentes na superfície desses suportes.

A decomposição do heptamolibdato de amônia leva à formação de óxido de molibdênio, amônia, nitrogênio e água quando aquecido, conforme a Equação 4.1.



Então, além do sinal do íon de razão m/z = 18 referente à molécula de H₂O, os sinais dos íons de razão m/z = 15 (referente à amônia) e de razão m/z = 28 (referente ao N₂) também podem ser monitorados para verificar a decomposição do sal. Como pode ser visto na estequiometria da reação representada na Equação 4.1, a quantidade de H₂O formada é superior à observada para os demais compostos, talvez, por essa razão, não foi possível observar o sinal do íon de razão m/z = 28 que caracteriza a formação de N₂ durante a carburação de todos os precursores dos catalisadores e o sinal do íon de razão m/z = 15 que caracteriza a formação de NH₃ durante a carburação de quase todos os precursores dos catalisadores, exceto para o precursor do catalisador Mo₂C/CA. Os perfis de formação de amônia (m/z = 15) e de H₂O (m/z = 18) durante a carburação do precursor do catalisador Mo₂C/CA é apresentado na FIGURA 4.19. Na figura, pode-se observar a existência de dois picos no perfil de formação de NH₃ que ocorrem simultaneamente com os dois picos

existentes no perfil de formação da H₂O, indicando que esses picos a 182 °C e 275 °C referem-se, de fato, à decomposição do heptamolibdato de molibdênio.

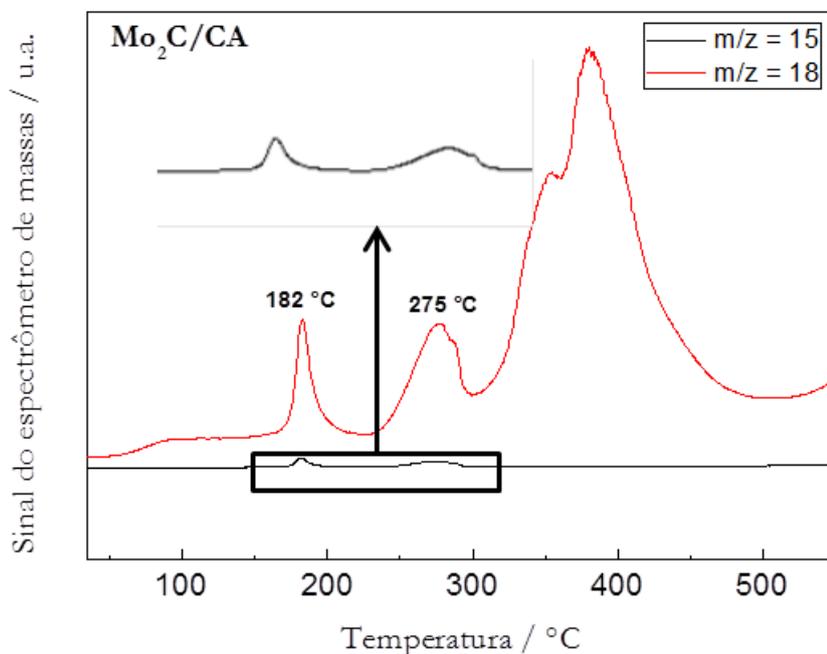


FIGURA 4.19: Perfis de formação de H₂O (m/z = 18) e de NH₃ (m/z = 15) observados durante a carburação do precursor do catalisador Mo₂C/CA.

Os perfis de formação de CO (m/z= 28) observados durante a carburação de todos os precursores dos catalisadores apresentaram picos pouco intensos localizados em temperaturas menores do que 400 °C que foram associados à decomposição dos grupos oxigenados superficiais. Porém, esses picos também podem estar associados à formação de N₂ devido à decomposição da molécula de NH₃ (NH₃ → H₂ + N₂). Para excluir essa possibilidade, foi monitorado o sinal de íon de razão m/z = 44 referente à molécula de CO₂ durante a carburação dos precursores dos catalisadores, onde se verificou a existência de picos que ocorrem simultaneamente com os picos existentes nos perfis do sinal do íon com razão m/z = 28. Essa ocorrência simultânea indica que os picos localizados em temperaturas menores do que 400 °C nos perfis dos sinais de íon de razão m/z = 28 e m/z = 44 estão relacionados à decomposição de grupos oxigenados superficiais, o que leva à formação das moléculas de CO e CO₂. Os perfis de formação de CO (m/z = 28) e CO₂

($m/z = 44$) observados durante a carburação dos precursores para formação dos catalisadores são mostrados na FIGURA 4.20.

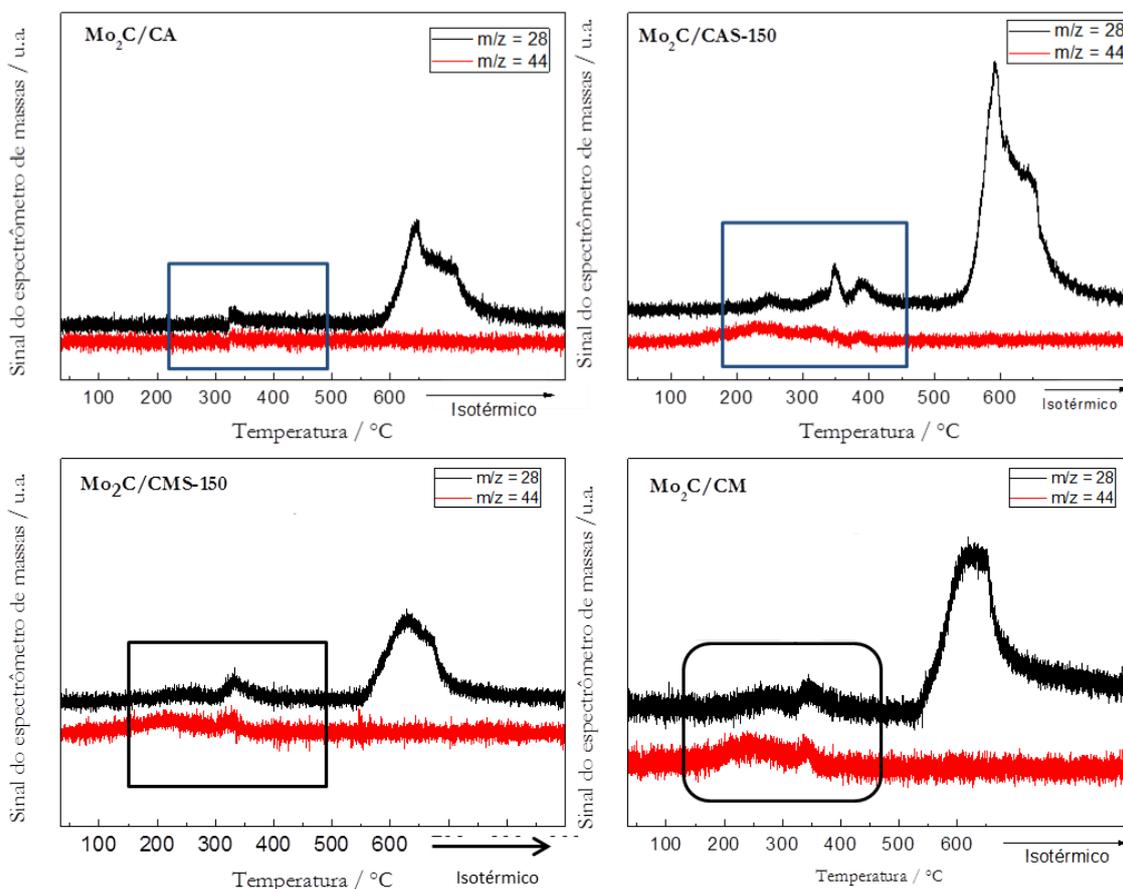


FIGURA 4.20: Perfis de formação de CO ($m/z = 28$) e de CO_2 ($m/z = 44$) observados durante a carburação dos precursores dos catalisadores.

Como visto anteriormente, grupos oxigenados sofrem decomposição em temperaturas inferiores à de carburação (650 °C) quando em atmosfera inerte. Assim, de forma a estudar o comportamento desses grupamentos na atmosfera de carburação (20 % CH_4/H_2), uma programação de temperatura idêntica à adotada na síntese dos catalisadores foi realizada com os suportes puros, experimentos que estão sendo chamados de TPCs em branco. A FIGURA 4.21 apresenta o perfil de formação de CO ($m/z = 28$) durante o experimento de carburação dessas amostras (colocadas no gráfico como CA, CAS-150, CM e CMS-150) e, para fins de comparação, os perfis de carburação dos precursores dos catalisadores (colocados como $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CA}$, $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CAS-150}$, $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CM}$ e $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CMS-150}$).

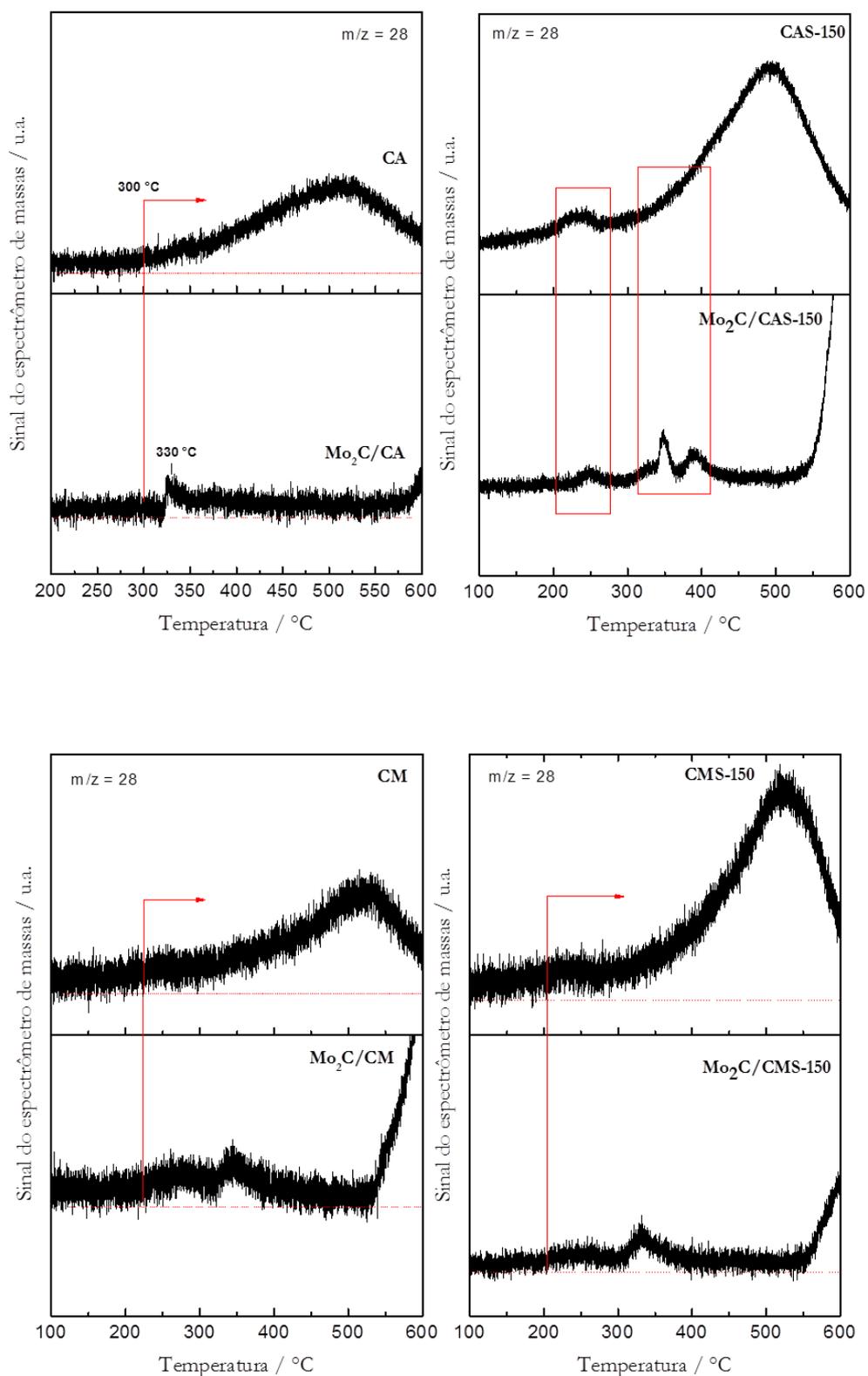


FIGURA 4.21: Comparação dos perfis de formação de CO ($m/z = 28$) durante a carburação dos precursores e dos suportes.

Analisando a FIGURA 4.21, o pico observado em 245 °C no perfil de carburação do precursor do catalisador Mo₂C/CAS-150 também é observado no perfil de carburação do seu respectivo suporte, porém os picos observados em 348 °C e 389 °C não estão explicitamente no perfil de carburação do suporte. O que ocorreu neste caso e também para os outros catalisadores, é que os picos referentes à formação de CO nos perfis dos suportes são mais largos e intensos e, portanto, se sobrepõem aos picos observados para os respectivos precursores. Esse comportamento está de acordo com os resultados discutidos anteriormente e que mostraram que há decomposição dos grupamentos oxigenados durante a síntese dos catalisadores.

Como os picos referentes à formação de CO durante a carburação dos suportes são mais largos e intensos do que os picos observados para os respectivos precursores, pode-se sugerir que alguns grupamentos oxigenados superficiais estejam agindo como sítios de “ancoramento” para o heptamolibdato de amônio durante a impregnação, caracterizando uma deposição preferencial do sal precursor nestes pontos da superfície dos carvões. Este recobrimento dos grupamentos oxigenados poderia torná-los mais estáveis e, dessa forma, não se decomporiam até a temperatura em que os experimentos foram realizados.

Usando a mesma linha de ideias, pode supor que os precursores sulfonados apresentam grupamentos sulfônicos que podem se decompor durante o procedimento de carburação, já que isto ocorre a temperaturas menores que 650 °C em atmosfera inerte, como observado no item de TPDe dos carvões puros. Para identificar se esses grupos sulfônicos também se decompõem durante a carburação dos precursores, o sinal $m/z = 64$, referente à formação de SO₂, também foi monitorado durante os experimentos de TPC. Verificou-se que apenas a amostra do precursor suportado em CAS-150 teve um pequeno pico em torno de 285 °C, caracterizando perda de grupos sulfônicos durante a carburação. No entanto, essa perda foi desprezível frente à quantidade total desses grupamentos no precursor, pois, como se pode verificar na FIGURA 4.22, apenas após ampliação foi possível identificar variação da linha base do sinal do íon $m/z = 64$.

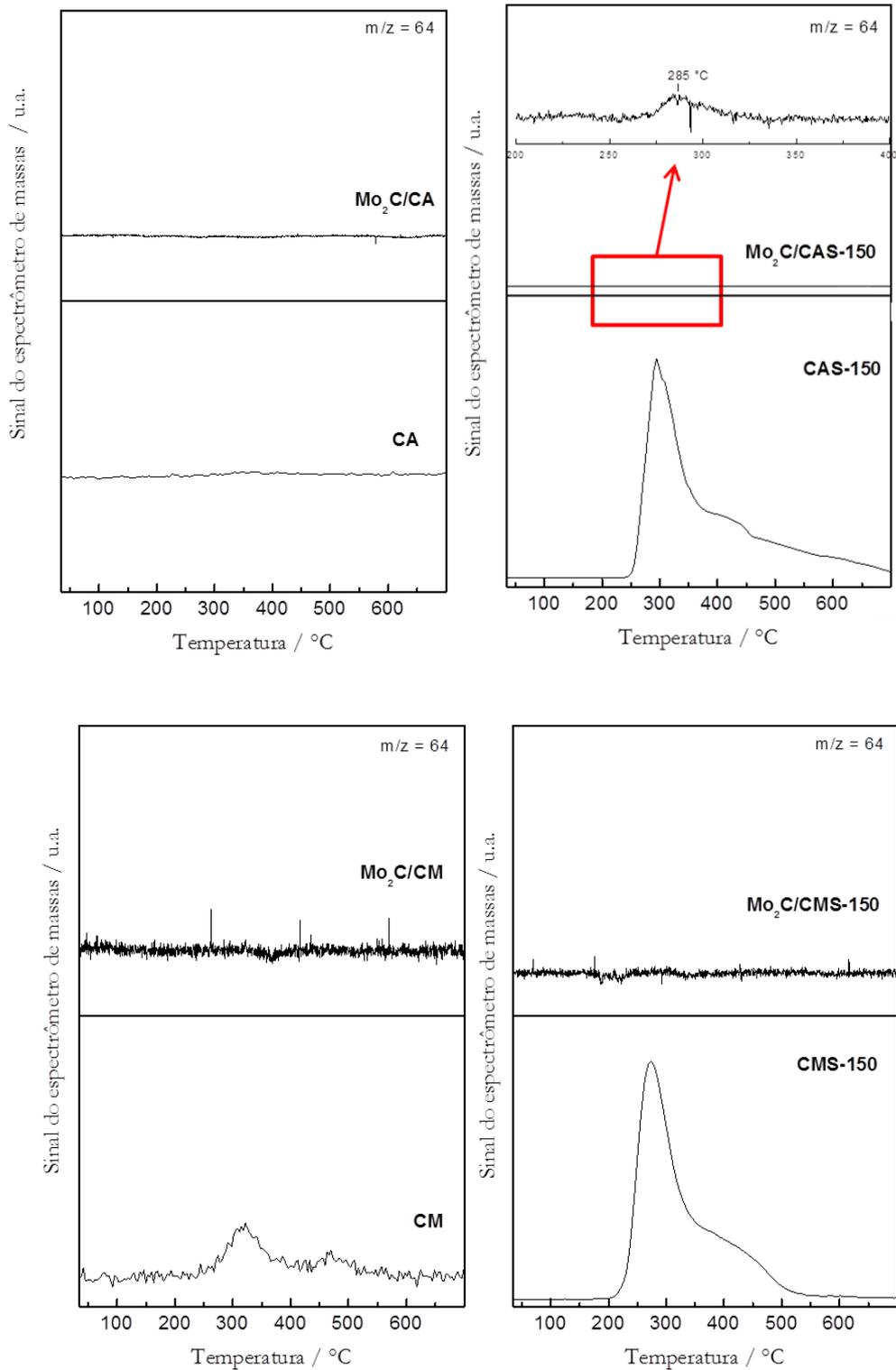


FIGURA 4.22: Comparação dos perfis de formação de SO₂ (m/z = 64) durante a carburação dos precursores e respectiva decomposição dos suportes sob atmosfera inerte ou carburante.

Como conclusão é possível inferir que os grupos sulfônicos dos suportes são termicamente estáveis sob atmosfera de carburação nas condições utilizadas.

4.2.2. Fluorescência de Raios X (FRX)

A TABELA 4.5 apresenta os resultados de análise química por FRX dos catalisadores, na qual são exibidos os teores de molibdênio obtidos e os respectivos teores carbeto de molibdênio, supondo que todo metal esteja na forma de Mo₂C. Observa-se que os valores são todos próximos do teor nominal de 25 % em massa de carbeto de molibdênio.

TABELA 4.5: Análise química: teores molibdênio dos catalisadores.

Catalisador	Mo (% m/m)	Mo ₂ C (% m/m)
Mo ₂ C/CA	23,4	24,9
Mo ₂ C/CAS-150	21,6	23,0
Mo ₂ C/CM	26,2	27,8
Mo ₂ C/CMS-150	24,8	26,4

Como os precursores foram preparados por impregnação, é de se esperar que a quantidade de molibdênio adicionada (teor nominal) seja próxima do analisado, pois não há perdas durante a deposição. No entanto, dois fatores discrepantes entre si podem influenciar o teor de metal: (i) o suporte à base de carbono pode ser metanado, pois a atmosfera carburante é rica em hidrogênio, o que acarretaria perda de carbono e, conseqüentemente catalisadores com maior teor de molibdênio e (ii) perda de molibdênio durante sua redução/carburação pelo fato do molibdênio metálico ser volátil. Estes dois fatores são opostos, mas o importante é que todos os catalisadores apresentam teor de carbeto de molibdênio próximo de 25 % em massa.

4.2.3. Difractometria de Raios X

Os catalisadores na forma passivada foram analisados por difração de raios X e os difratogramas destas amostras estão apresentados na FIGURA 4.23.

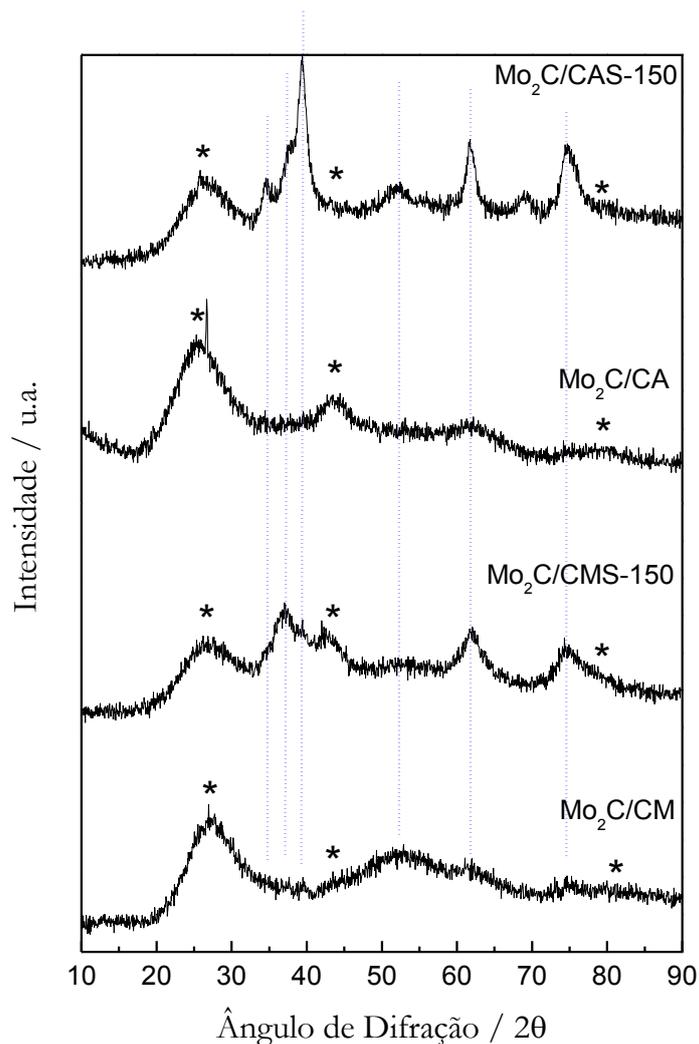


FIGURA 4.23: Difrátogramas de raios X dos catalisadores carburados. Estão marcadas as linhas do carbono gráfico (*) e do β - Mo_2C (---).

Os padrões de difração do $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CA}$ e do $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CM}$ são muito semelhantes aos dos carvões originais (CA e CM), apresentando linhas de difração relativas ao carbono gráfico. Entretanto, ao analisar os perfis de TPC destas amostras (FIGURAS 4.17 e 4.18), pode-se inferir que o carbeto de molibdênio foi formado, já que a liberação de CO está associada a reações de carburação. Desta maneira, se existem partículas de Mo_2C nestas duas amostras, ou elas têm dimensões menores que o limite de detecção da técnica ou são amorfas. Empregando o mesmo carvão como suporte, MAI *et al.* (2014) verificaram, por microscopia eletrônica de transmissão, que para um teor nominal de 20 % de Mo_2C as partículas de carbeto apresentaram um

diâmetro médio de 1,0 nm. Assim, é possível que as partículas de Mo₂C nas amostras deste trabalho apresentem um tamanho inferior ao limite de detecção do equipamento.

Já para os catalisadores Mo₂C/CAS-150 e Mo₂C/CMS-150, é possível observar, além das linhas de difração dos suportes, linhas de difração características do β-Mo₂C que estão marcadas na FIGURA 4.23 como linhas pontilhadas. Pela aplicação da Equação de Scherrer mostrada no item 3.2.5.2 (Equação 3.6), calculou-se o tamanho das partículas de carbeto de molibdênio nestes catalisadores, tendo sido obtido o valor de 6 nm para o catalisador Mo₂C/CAS-150 e o valor de 4 nm para o catalisador Mo₂C/CMS-150.

4.2.4. Fisissorção de N₂ e Quimissorção de CO

Os valores de área específica dos catalisadores são apresentados na TABELA 4.6. Para facilitar a comparação, são apresentados também os valores de área específica dos respectivos suportes.

A incorporação do carbeto de molibdênio aos suportes causou uma acentuada diminuição do valor de área específica. Esta diminuição pode ter sido causada ou pelo bloqueio dos poros ou por destruição parcial da estrutura de poros durante a etapa de carburação. A liberação de CO durante o TPC dos precursores mostrou que grupos oxigenados presentes na superfície dos carvões se decompõem durante a carburação. Este resultado pode ser um indício de que parte do suporte se decompõe durante a carburação. Vale lembrar que os valores de área específica mostrados na TABELA 4.6 são dos suportes que não foram carburados. A análise de fisissorção de N₂ para os suportes carburados não foi feita. Tal resultado poderia confirmar a hipótese de que a etapa de carburação causa destruição parcial da estrutura de poros destes materiais.

É importante ter em mente que os catalisadores têm uma percentagem de carbeto elevada, em torno de 25 % em massa, teor alto o suficiente para conduzir a um excessivo bloqueio e/ou entupimento dos poros dos suportes.

A TABELA 4.6 também apresenta os valores de quimissorção de CO dos catalisadores e dos seus suportes, que, desta vez, também foram carburados para realização da medida. Os suportes carburados não quimissorvem CO à temperatura ambiente, enquanto que os catalisadores quimissorvem. Contudo, a capacidade de quimissorção de CO demonstrou ser muito sensível ao carvão usado como suporte, o que provavelmente está relacionado à dispersão das partículas de Mo₂C formadas.

A capacidade de quimissorção de monóxido de carbono de catalisadores contendo carbeto de molibdênio em geral é utilizada para fornecer o número de átomos de molibdênio na superfície das partículas de carbeto, pois a adsorção de CO ocorre na proporção de uma molécula de CO por átomo de Mo (adsorção linear). Então, considerar uma estequiometria de um CO por átomo de Mo é uma boa aproximação e certamente representa a forma mais recorrente (SAJKOWSK *et al.*, 1996 e DHANDAPANI *et al.*, 1998).

TABELA 4.6: Valores de área específica e de quimissorção de CO dos suportes e dos catalisadores.

Amostra	Área Específica (m ² g ⁻¹)	Quimissorção de CO (μmol g ⁻¹)
CA	745	0
Mo ₂ C/CA	272	377
CAS-150	442	0
Mo ₂ C/CAS-150	95	127
CM	1106	0
Mo ₂ C/CM	125	231
CMS-150	948	0
Mo ₂ C/CMS-150	157	139

Observando então os resultados, verifica-se que os dois catalisadores de Mo₂C sobre os suportes de carvão puros quimissorvem mais CO que os dois respectivos catalisadores sobre os carvões sulfonados. Observa-se também que o Mo₂C/CA apresenta a maior capacidade de quimissorção dentre os materiais estudados, seguido do Mo₂C/CM, enquanto que o Mo₂C/CAS-150 e Mo₂C/CMS-150 quimissorvem aproximadamente a mesma quantidade de CO por massa de material.

Considerando que uma molécula de CO quimissorve em um átomo de molibdênio localizado na superfície das partículas de carbeto, então a capacidade de quimissorção de CO representa o número de átomos de Mo na superfície de cada catalisador estudado. Levando em consideração que todos os catalisadores apresentam teores de Mo semelhantes, a maior capacidade de quimissorção indica que as partículas de carbeto estão distribuídas na forma de pequenas partículas, que apresentam elevada razão área/volume, portanto uma fração significativa dos átomos está na superfície e não no volume do sólido. Deste modo, uma elevada capacidade de quimissorção de CO pode indicar elevada dispersão. Por outro lado, se partículas de carbeto pequenas estiverem em um local em que ocorra impedimento estérico, como por exemplo, oclusa no suporte de carbono ou dentro de poros pequenos, a superfície também não está disponível para quimissorção.

Os valores de capacidade de quimissorção de CO estão em acordo com os resultados de DRX pois, aparentemente, as partículas de carbeto nos catalisadores Mo₂C/CA e Mo₂C/CM têm menores dimensões que nos catalisadores Mo₂C/CAS-150 e Mo₂C/CMS-150, pois não são detectáveis por DRX e quimissorvem mais CO. O que explica a formação de partículas maiores de carbeto de molibdênio sobre os suportes sulfonados é que o tratamento de sulfonação causou uma acentuada perda de área específica, o que significa uma menor área para a deposição de um mesmo teor de molibdênio.

4.2.5. Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS)

A espectroscopia de absorção de raios X na borda K do molibdênio é amplamente utilizada para estudos do ambiente químico no qual os átomos de Mo se apresentam nos mais diversos materiais.

Como se trata de uma técnica de volume (bulk) e não de superfície, os resultados apresentam o ambiente químico da média dos átomos de molibdênio da amostra. As análises foram realizadas com as amostras em célula seladas com fita Kapton que é impermeável ao ar.

A análise de resultados de XAS sempre começa pelos espectros de XANES e existem muitos estudos de XANES na borda K do molibdênio, apesar da baixa resolução intrínseca, da ordem de 5 eV, sendo que a energia de transição utilizada para mostrar a simetria em torno do átomo de molibdênio é a 1s → 4p.

Os espectros XANES na borda K do molibdênio foram obtidos para alguns padrões de interesse e para as amostras carburadas, e estão apresentados na FIGURA 4.24. Os padrões selecionados nas medidas de XAS devem ter o átomo absorvedor em ambiente químico semelhante do que se espera nas amostras desconhecidas. Deste modo, escolheu-se dois padrões nos quais o Mo está oxidado e em ambiente octaédrico (MoO_3) e tetraédrico (Na_2MoO_4), e três padrões em que está reduzido; o Mo metálico e nas formas alfa e beta do carbetos de molibdênio.

A borda de absorção é a energia na qual a variação de absorção é mais acentuada no espectro de absorção, podendo ser obtida de forma precisa pela derivada primeira do espectro de absorção, tendo, portanto o valor no ponto onde a ordenada é igual a zero. Espera-se que, quanto mais oxidado um átomo estiver, maior seja a carga nuclear efetiva sentida por seus elétrons, portanto, que seja energeticamente mais difícil arrancar um elétron de qualquer de suas camadas. Sendo assim, quanto mais oxidado um átomo, maior a energia necessária para arrancar um elétron de camada interna, portanto maior será a energia da borda.

Então materiais nos quais o molibdênio está oxidado exibirão bordas de absorção em energia mais elevadas do que materiais nos quais o molibdênio estiver reduzido.

Comparando os espectros de absorção dos padrões analisados, como esperado, verifica-se que as bordas de absorção no MoO_3 (Mo^{6+} octaédrico) e Na_2MoO_4 (Mo^{6+} tetraédrico) são maiores do que nos carbetos e no Mo metálico.

Outra informação relevante é a existência de um pico na região da pré-borda, que aparece com frequência nos espectros de amostras nas quais o molibdênio está oxidado, e que diz respeito à simetria dos átomos de molibdênio. Este pico pode ser atribuído à transição $1s \rightarrow 3d$ e apresenta elevada intensidade quando o molibdênio está em ambiente tetraédrico, como no caso do Na_2MoO_4 . Quando o átomo de molibdênio tem coordenação octaédrica perfeita, este pico pré-borda praticamente não aparece, enquanto que se o ambiente octaédrico estiver distorcido, a transição é permitida e o pico tem intensidade significativa, como no caso do MoO_3 . Por conseguinte, uma maneira de identificar molibdênio oxidado, é pela presença de picos na região da pré-borda.

Claramente também se observa que os espectros do alfa e beta carbetos de molibdênio são muito semelhantes entre si e muito semelhantes aos espectros das

amostras dos catalisadores. Como conclusão deste resultado pode-se confirmar a presença de partículas de carbeto de molibdênio em todos os catalisadores.

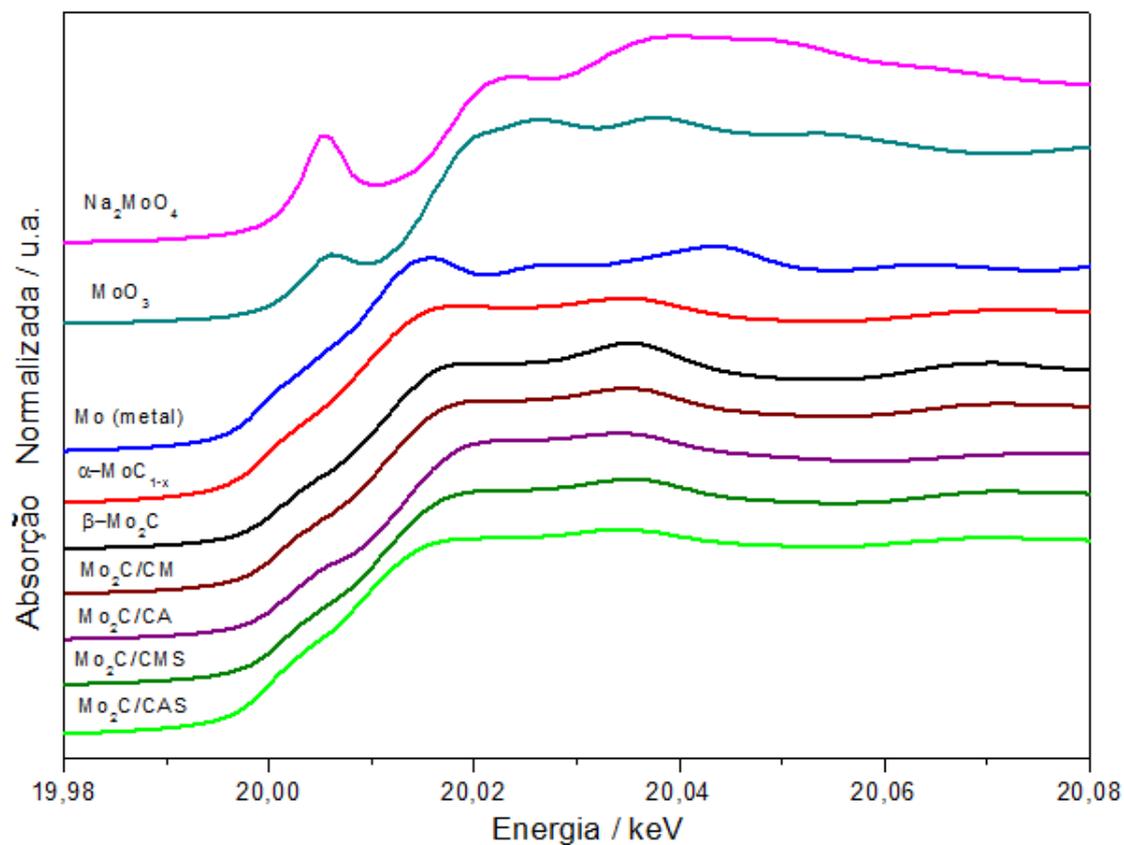


FIGURA 4.24: Espectros XANES na borda K do molibdênio dos padrões e catalisadores.

Para realizar uma análise mais detalhada dos espectros de absorção de raios X, os espectros completos incluindo a região de EXAFS foram obtidos. Os espectros de absorção de todas as amostras estão apresentados na FIGURA 4.25, que inclui a região do XANES apresentada anteriormente e é possível observar as oscilações devido a existência de átomos nas redondezas dos átomos de molibdênio em todas as amostras.

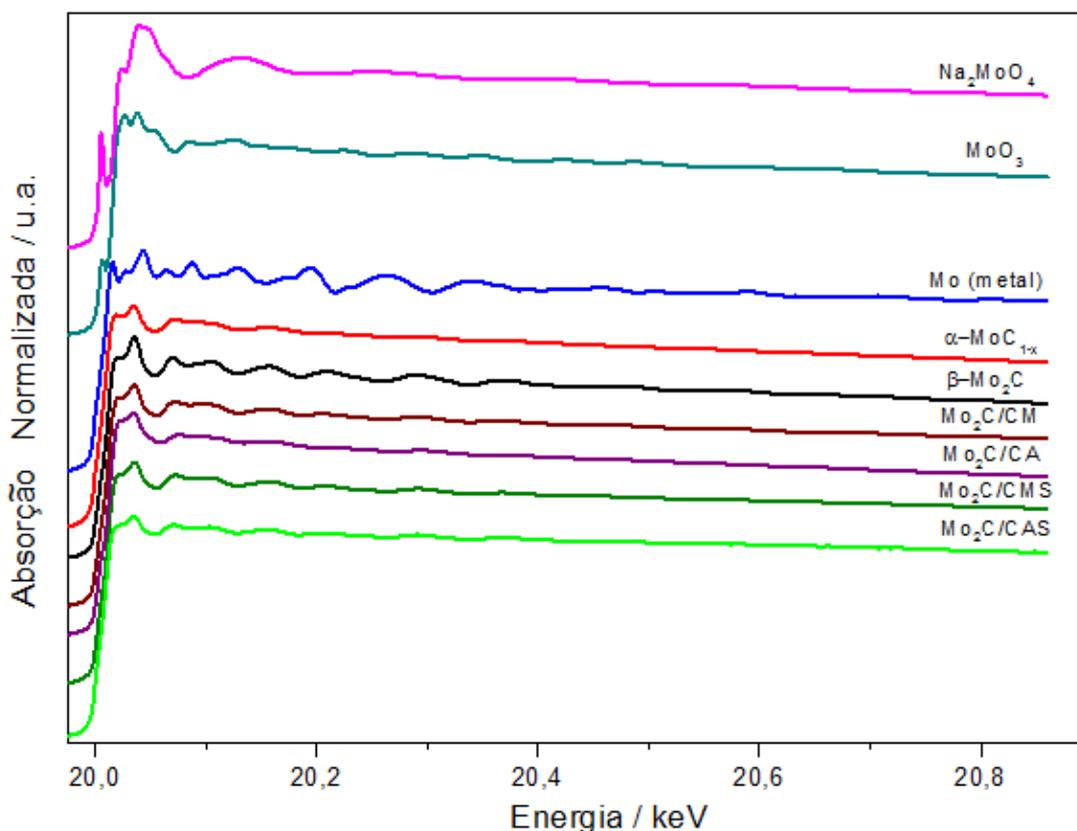


FIGURA 4.25: Espectros EXAFS na borda K do molibdênio dos padrões e catalisadores.

Interpretação Preliminar

Antes de realizar simulações EXAFS, é necessário realizar uma análise preliminar dos dados de EXAFS, que consta da extração das oscilações EXAFS e na determinação das transformadas de Fourier (TF). Os resultados das transformadas para os padrões de interesse na faixa de 0 a 6 Å estão apresentados na FIGURA 4.26.

Para remoção do background de todos os espectros foi utilizado um fator de ponderação, $k\omega$, igual a três, a energia da borda em torno de 20.005 eV, e faixa de k de 2 a 12. As transformadas apresentadas também foram obtidas com um fator de ponderação igual a três, para uma faixa de k de 2 a 12. Apenas a energia da borda foi um pouco diferente a depender da natureza da amostra, visando à extração das oscilações EXAFS com melhor relação sinal/ruído, sem perder resolução e intensidade dos picos nas transformadas.

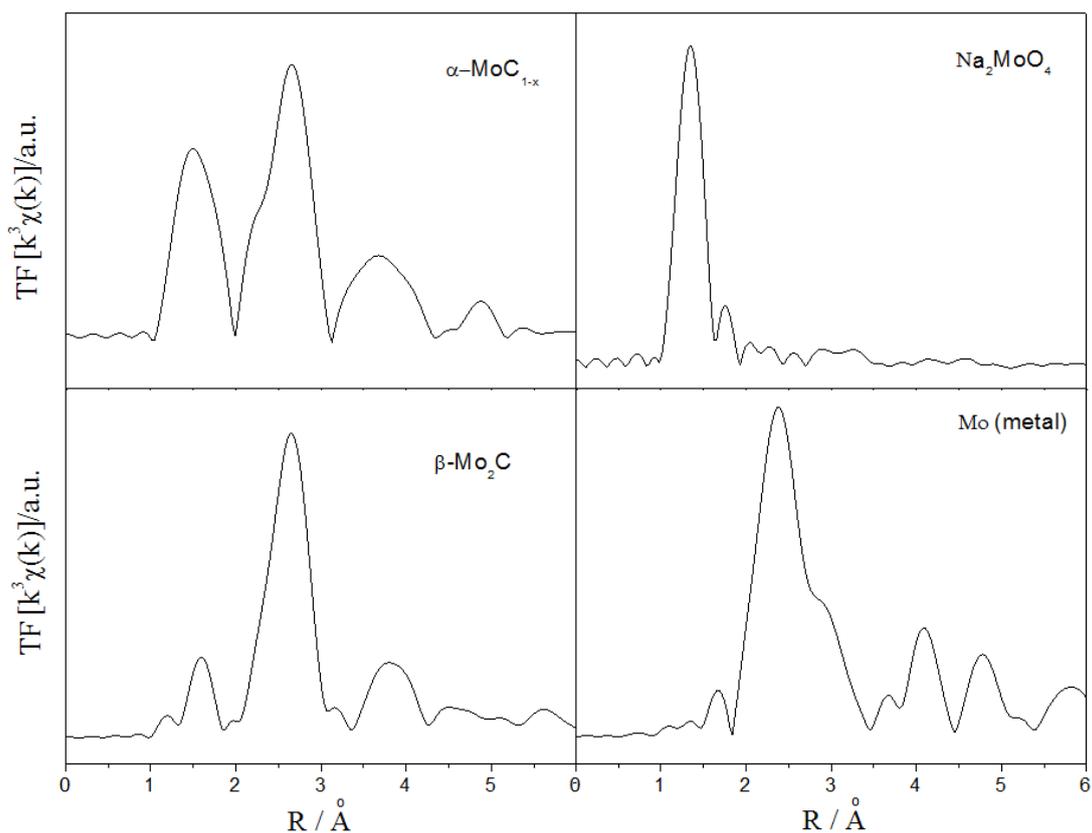


FIGURA 4.26: Transformada de Fourier dos espectros EXAFS dos padrões.

Os resultados de todas as amostras estão em pleno acordo com os dados encontrados na literatura, para estes compostos utilizados como padrões.

No espectro do molibdato de sódio observa-se apenas um pico bastante intenso que equivale à primeira esfera de coordenação do molibdênio formada por quatro átomos de oxigênio que, no gráfico aparece em torno de 1,4 Å, mas segundo a literatura, situa-se a uma distância de 1,76 Å. Na distribuição radial apresentada, essa distância parece ser menor do que o valor da literatura, mas na verdade os gráficos sempre são gerados com um deslocamento, sendo que a distância corrigida pode ser obtida por meio de simulação. A segunda esfera de coordenação é formada por átomos de sódio que, por ser um elemento leve, é um mau espalhador e por isto não é possível observar outro pico bem definido.

A diferença entre os espectros dos carbetos na forma beta e alfa fica bastante evidente nesta figura, contrariamente ao que ocorre nos espectros de absorção. Em ambos os casos, o pico em torno de 1,6 Å (que aparece em 2,10 Å segundo a literatura) equivale aos átomos de carbono na primeira esfera de coordenação do molibdênio e o segundo pico um pouco abaixo de 2,8 Å, equivale a uma superposição

de átomos de molibdênio na faixa de 2,94 a 3,01 Å em relação ao átomo absorvedor, que formam a segunda esfera de coordenação. Para os dois carbeto podem ser observados pelo menos cinco picos relativos às esferas de coordenação bem definidas.

Para os dois carbeto estudados, estes caminhos de espalhamento, Mo-C e Mo-Mo têm distâncias semelhantes para as duas amostras, mas as intensidades são muito distintas. As intensidades estão relacionadas tanto com a distribuição destes átomos vizinhos, distância e ordenamento, quanto com a quantidade de espalhadores, isto é, número de coordenação, que é diferente no carbeto alfa do beta.

Analisando o resultado do molibdênio metálico que tem estrutura bcc, observa-se um pico bastante intenso formando a primeira esfera de coordenação, formada por oito átomos do metal a 2,5 Å (2,78 Å segundo a literatura), e o segundo que aparece quase como um ombro do anterior equivale à segunda camada a 3 Å.

As transformadas de Fourier dos catalisadores suportados nos carvões estão apresentadas na FIGURA 4.27. Analisando as distribuições radiais dos catalisadores, verifica-se que todos os materiais apresentam resultados semelhantes aos dois carbeto usados como padrões. Os gráficos apresentam um pico em torno de 1,6 Å, provavelmente relativo a átomos de carbono formando a primeira esfera de coordenação e um segundo pico em torno de 2,8 Å, relativo a átomos de molibdênio formando a segunda esfera de coordenação, assim como os dois padrões carbeto de molibdênio.

As intensidades dos picos nos espectros dos catalisadores são menores do que nos padrões. Como a intensidade está relacionada com o número de coordenação de cada esfera de coordenação em torno do absorvedor, este resultado indica que as partículas carbídicas têm pequenas dimensões, existindo uma grande contribuição de átomos com coordenação interrompida, isto é, átomos na superfície das partículas.

Os espectros dos catalisadores Mo₂C/CM, Mo₂C/CMS-150 e Mo₂C/CAS-150 são extremamente semelhantes ao do beta-carbeto de molibdênio enquanto que o espectro do Mo₂C/CA parece mais com o do alfa-carbeto.

Para a identificação mais precisa a respeito das esferas de coordenação do molibdênio nos catalisadores estudados, se faz necessária a realização de simulações.

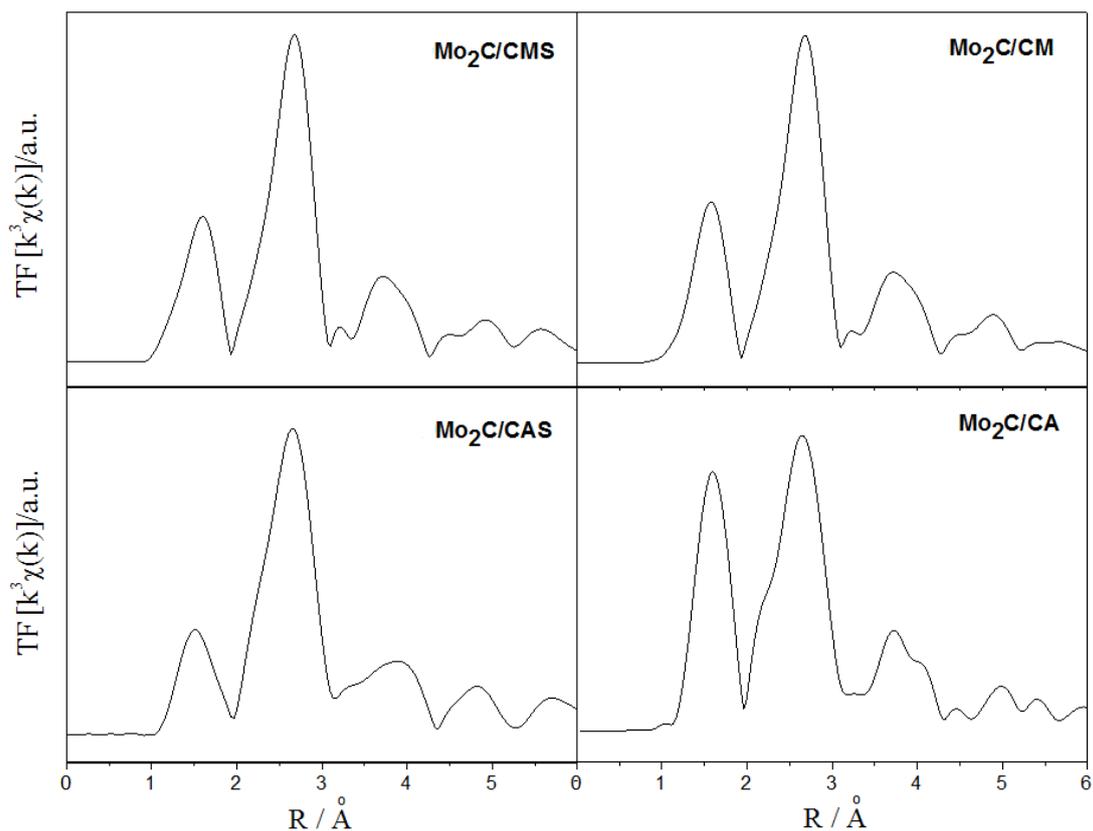


FIGURA 4.27: Transformada de Fourier dos espectros EXAFS dos catalisadores.

Simulações EXAFS dos padrões

A sequência normalmente realizada no tratamento de dados de EXAFS é: (i) extração do sinal; (ii) obtenção da transformada de Fourier do sinal e (iii) simulação dos dados usando caminhos de espalhamento de estruturas similares conhecidas. O objetivo é sempre obter o número de vizinhos e suas distâncias em relação ao átomo absorvedor, no nosso caso, o molibdênio.

Pelo tamanho do pico obtém-se o número de vizinhos que estão a uma determinada distância, sendo considerado que este tamanho, ou intensidade, depende da natureza dos átomos e da distância que estão do absorvedor. Quanto maior o número de vizinhos e mais perto estão do absorvedor, maior o pico. Átomos leves são maus espalhadores e geram picos pequenos, como o carbono, enquanto átomos pesados são bons espalhadores e geram picos grandes, como o molibdênio.

A intensidade do pico na expressão que descreve o fenômeno EXAFS, além de ser diretamente proporcional ao número de vizinhos, também é diretamente proporcional ao efeito multieletrônico, S_0^2 , que está relacionado ao percentual de

fotoelétrons que deixam a amostra. Este valor pode ser determinado para certo número de medidas realizadas num dia. Deste modo é essencial determinar o valor de S_0^2 das medidas efetuadas, para um cálculo preciso do número de vizinhos. O programa FEFF fornece os valores de S_0^2 para um absorvedor em certa substância, sendo que, para as amostras de beta e alfa carbeto, o valor obtido foi 0,92.

Para realizar a simulação das oscilações EXAFS de uma amostra, é necessário conhecer pelo menos a estrutura local em torno do absorvedor. Numa amostra de estrutura desconhecida isto é feito por comparação com padrões de estrutura conhecida. Como todas as amostras estudadas apresentaram clara semelhança com os padrões de carbeto de molibdênio, apenas os padrões alfa e beta carbeto foram tratados para uso na simulação dos catalisadores.

Os dados cristalográficos dos padrões utilizados nas análises EXAFS estão apresentados na TABELA 4.7. A partir destes dados constrói-se o arquivo de entrada para o FEFF8.20, que gera os caminhos de espalhamento, utilizando o programa ATOMS, que são usados na simulação da amostra, usando o ARTEMIS.

TABELA 4.7: Dados cristalográficos dos padrões de molibdênio que serão usados.

Padrão	Grupo Espacial	Parâmetros de Célula / Å	Coordenadas dos Átomos
α -MoC _{1-x}	Fm - 3m	a = 4,266	C (0, 0, 0) Mo (1/2, 1/2, 1/2)
β -Mo ₂ C	P6₃/mmc	a = 3,0124 c = 4,7352	C (0, 0, 0) Mo (1/3, 2/3, 1/4)

O β -Mo₂C tem estrutura hexagonal compacta (hcp), formada pelos átomos de molibdênio, com átomos de carbono nos interstícios. Esta estrutura é construída com um fator de povoamento dos átomos de carbono igual a meio, para que a proporção seja de 2 átomos de molibdênio para cada átomo de carbono. Desta forma, o átomo de molibdênio apresenta 3 átomos de carbono na primeira esfera e 12 de molibdênio na segunda esfera de coordenação. A FIGURA 4.28 apresenta esta estrutura, sendo que metade das posições indicadas como sendo átomos de carbono é na verdade

vacâncias aleatoriamente distribuídas pelo cristal. A representação da direita foi utilizada apenas para facilitar a identificação da estrutura hcp.

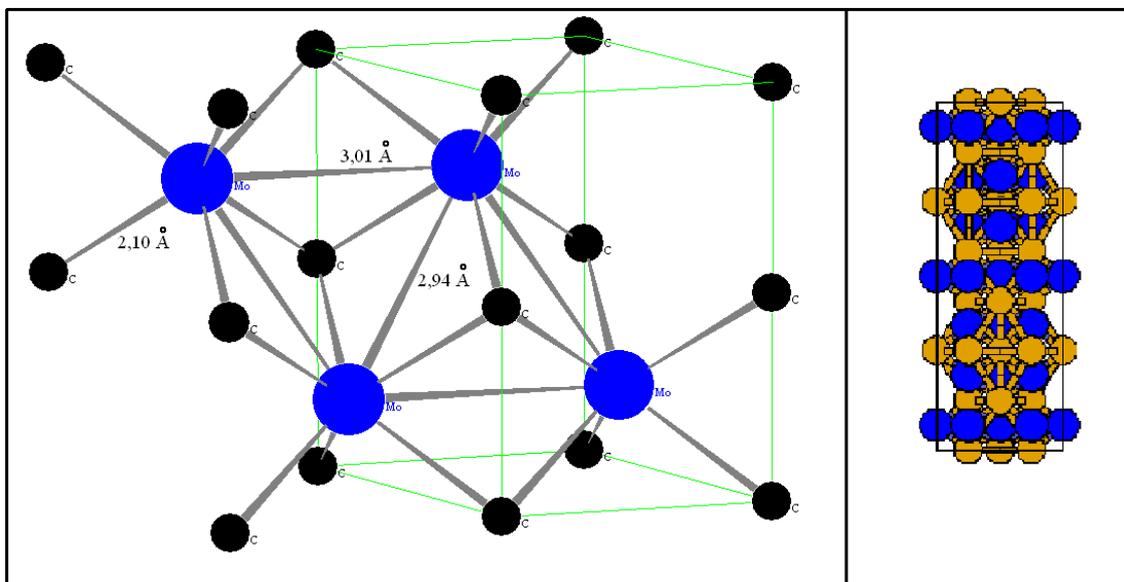


FIGURA 4.28: Estrutura do β - Mo_2C . Círculo azul: átomos de molibdênio. Círculos pretos ou marrons: átomos de carbono.

O difratograma de raio X desta amostra padrão foi obtido para confirmar que se tratava mesmo da fase beta do carbeto de molibdênio. O resultado apresentado na FIGURA 4.29 está em acordo com o padrão encontrado na literatura, confirmando a estrutura hcp típica da fase beta.

Já o α - MoC_{1-x} apresenta estrutura cúbica centrada na face, e se caracteriza por apresentar quantidade de carbono variável formando a primeira esfera de coordenação e 12 átomos de molibdênio formando a segunda. Dependendo das condições de síntese, a quantidade de carbono da fase alfa pode ser variada.

A FIGURA 4.30 apresenta esta estrutura, sendo necessário considerar que as esferas que representam os átomos de carbono, na prática, são posições parcialmente incompletas, representando vacâncias na rede. A quantidade de carbono presente neste tipo de carbeto depende fortemente das condições.

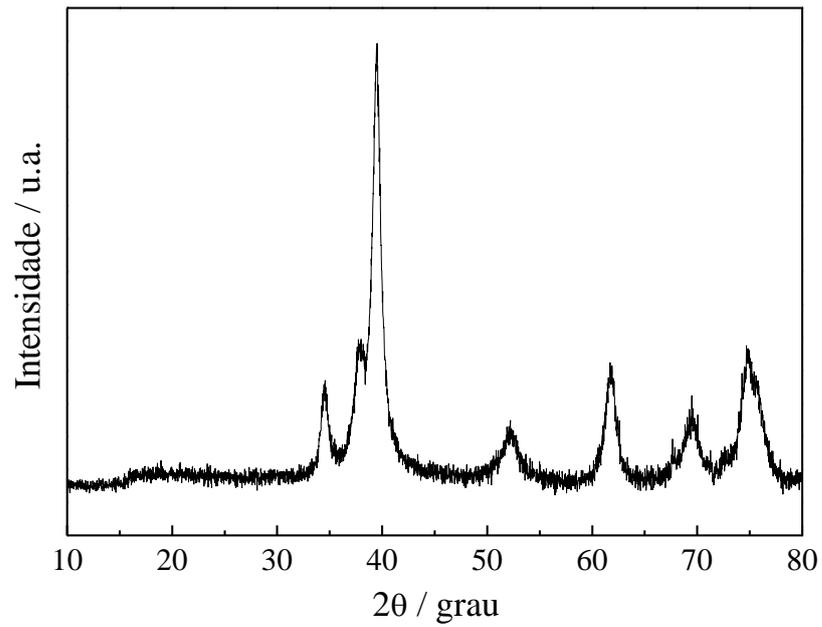


FIGURA 4.29: Difratograma da amostra β - Mo_2C .

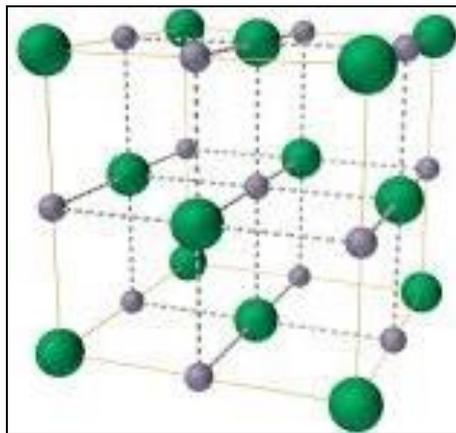


FIGURA 4.30: Estrutura do α - MoC_{1-x} . Círculos verdes: átomos de molibdênio. Círculos cinza: átomos de carbono.

O difratograma obtido para a amostra padrão α - MoC_{1-x} está apresentada na FIGURA 4.31, sendo típico da estrutura fcc da fase alfa.

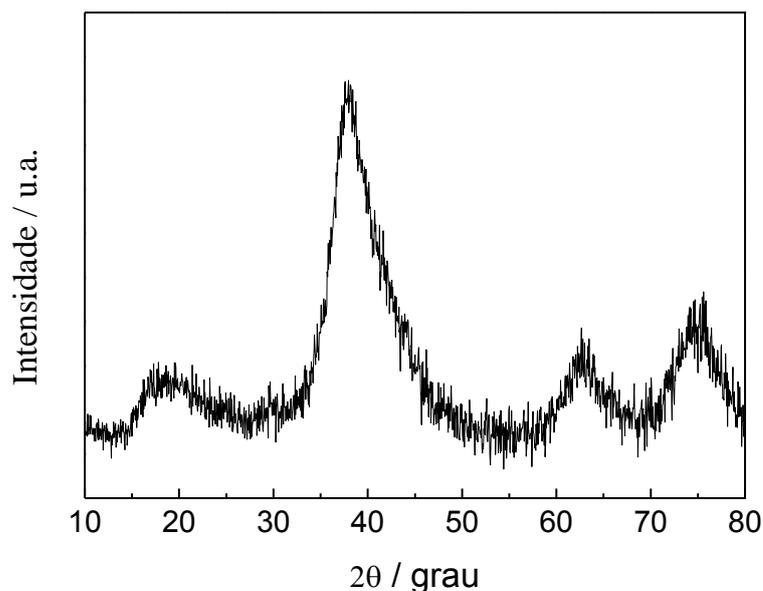


FIGURA 4.31: Difratoograma da amostra $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$.

Os resultados dos parâmetros obtidos nas simulações dos padrões estão mostrados na TABELA 4.8. Os ajustes foram realizados para clusters de 3,5 Å, o que equivale a considerar apenas caminhos que estão a uma distância máxima de 3,5 Å do molibdênio. Utilizou-se um fator de ponderação igual a 3 ($k_w = 3$), que tende a amplificar os caminhos de espalhamento pequenos, isto é, a primeira esfera de coordenação é aumentada. Este procedimento foi escolhido para melhorar a qualidade da simulação da primeira esfera, por ser formada por átomos de carbono que é um mau espalhador.

TABELA 4.8: Parâmetros da simulação EXAFS para os padrões, com S_0^2 0,92.

Amostra	Caminho	NC	$R_{\text{calc}} / \text{Å}$	$\sigma^2 / \text{Å}^2$	$R_{\text{fator}} / \%$	E_0 / eV
$\beta\text{-Mo}_2\text{C}$	Mo - C	3	2,099 +/- 0,004	0,0035 +/- 0,001	1,0	-0,23 +/- 0,86
	Mo - Mo	12	2,976 +/- 0,076	0,0077 +/- 0,0002		
$\alpha\text{-MoC}_{1-x}$	Mo - C	1,9 ^a ±1,7	2,122 +/- 0,008	0,0018 +/- 0,0080	4,9	2,81 +/- 3,96
	Mo - Mo	12	2,990 +/- 0,003	0,0190 +/- 0,0025		

^a Número de coordenação variado na simulação.

A qualidade do ajuste de uma simulação aos dados experimentais geralmente é expresso em termos do parâmetro chamado de R_{fator} , dado pela seguinte expressão:

$$R_{\text{fator}} = \frac{\sum \left(k^3 \chi(k)_{\text{exp}} - k^3 \chi(k)_{\text{teo}} \right)^2}{\sum \left(k^3 \chi(k)_{\text{exp}} \right)^2} \times 100$$

onde, $\chi(k)_{\text{exp}}$ é a função obtida experimentalmente, $\chi(k)_{\text{teo}}$ é a função obtida pela simulação, e foi usado um fator de ponderação 3, por isto a expressão aparece multiplicada por k^3 . Quanto menor o R_{fator} , expresso em termos percentual, melhor o ajuste.

Os resultados de simulação estão dentro das faixas aceitáveis pelos desenvolvedores do FEFF, indicando bom acordo com as medidas experimentais. Vale a pena ressaltar que, apesar dos valores de R_{fator} e E_0 obtidos na simulação do alfa-carbeto de molibdênio serem baixos, os mesmos foram maiores que para a fase beta, o que pode estar associado a uma maior desordem nesta amostra em relação à fase beta.

A magnitude e a parte imaginária das transformadas de Fourier obtidas experimentalmente e pelas simulações dos padrões relativos aos resultados desta TABELA 4.8 estão apresentadas na FIGURA 4.32. Pode-se verificar que de fato o acordo entre os dados simulados e experimentais é muito maior para o carbeto beta que para o alfa.

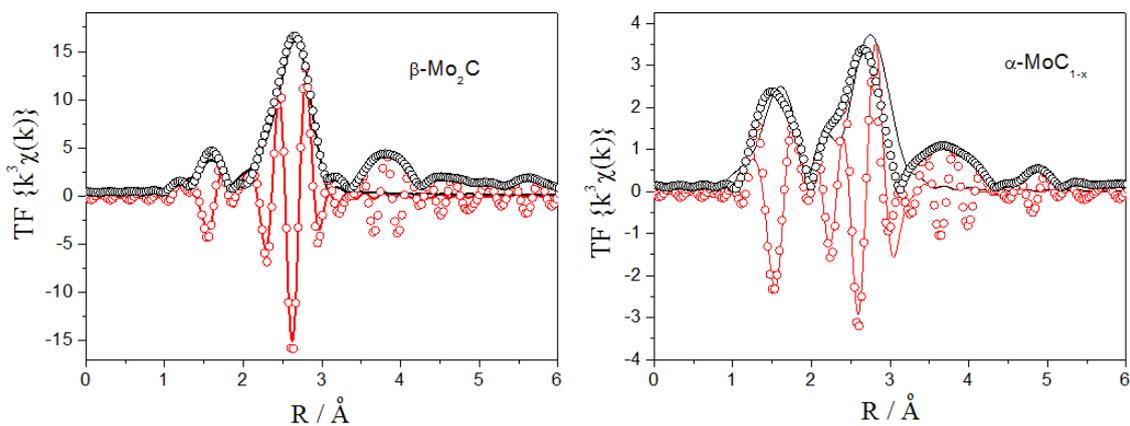


FIGURA 4.32: Parte imaginária e magnitude das transformadas de Fourier obtidos experimentalmente (O) e por simulações (—) dos espectros EXAFS dos padrões de carbeto de molibdênio.

Simulações EXAFS dos catalisadores suportados

Pelas interpretações preliminares dos catalisadores suportados, pôde-se concluir que os átomos de molibdênio estavam em ambientes químicos muito semelhantes ao dos padrões de carbeto de molibdênio, cuja primeira esfera de coordenação é composta por átomos de carbono e a segunda por outros átomos de molibdênio.

Desta forma, as simulações das amostras foram realizadas utilizando os caminhos de espalhamento do beta carbeto mássico, apenas para a primeira e para a segunda esferas de coordenação. A amostra Mo₂C/CA também foi tratada usando-se os caminhos de espalhamento do alfa carbeto de molibdênio. Os resultados destas simulações estão apresentados na TABELA 4.9.

Todos os parâmetros de simulação estão dentro das faixas indicadas, isto é, baixos valores de ΔE , Δr e σ^2 ($\Delta E < 10$ eV, $\Delta r < 0,5$ Å, $\sigma^2 < 0,020$ Å²), mas o valor de R_{fator} da amostra Mo₂C/CA, que tem que ser o mais baixo possível, apresenta valor elevado, 8,4 %. Por outro lado, a simulação da mesma amostra usando os caminhos do alfa carbeto apresenta um R_{fator} significativamente menor, 5,1 %. Este resultado seria um indício da presença de partículas de alfa carbeto de molibdênio na amostra Mo₂C/CA, enquanto que nas outras três amostras é provável que as partículas carbídicas sejam da fase beta.

A qualidade das simulações também pode ser avaliada a partir dos gráficos de transformada de Fourier, parte imaginária e magnitude, dos catalisadores suportados nos carvões analisados (FIGURA 4.33). Pela figura observa-se que as simulações dos catalisadores Mo₂C/CM, Mo₂C/CMS-150 e Mo₂C/CAS-150 apresentam um ajuste com os dados experimentais muito melhor do que na amostra Mo₂C/CA. Este resultado reflete um baixo ordenamento dos átomos nas partículas carbídicas na amostra sobre o CA, mesmo que seja uma estrutura aproximadamente semelhante à do alfa carbeto.

TABELA 4.9: Parâmetros da simulação EXAFS dos catalisadores suportados nos carbonos, com S_0^2 0,92.

Amostra	Caminho	N	$R_{\text{calc}} / \text{Å}$	σ^2 ^b / Å^2	$R_{\text{fator}} / \%$	E_0 / eV
Mo ₂ C/CA	Mo - C	2,0 ± 0,4	2,11 ± 0,02	0.004	8,4	2,2 ± 2,6
	Mo - Mo	2,4 ± 0,2	2,94 ± 0,10	0.008		
Mo ₂ C/CAS-150	Mo - C	1,6 ± 0,5	2,11 ± 0,12	0.004	4,5	0,32 ± 2,3
	Mo - Mo	4,6 ± 1,4	2,97 ± 0,90	0.008		
Mo ₂ C/CM	Mo - C	2,7 ± 0,3	2,10 ± 0,01	0.004	1,4	1,60 ± 1,06
	Mo - Mo	5,4 ± 0,1	2,98 ± 0,12	0.008		
Mo ₂ C/CMS-150	Mo - C	2,4 ± 0,2	2,11 ± 0,01-	0.004	0,9	1,7 ± 0,9
	Mo - Mo	5,0 ± 0,1	2,11 ± 0,02	0.008		
Mo ₂ C/CA ^a	Mo - C	1,8 ± 0,5	2,112 ± 0,023	0,002	5,1	2,2 ± 3,1
	Mo - Mo	9,3 ± 2,3	3, 017 ± 0,030	0,019		

^a Usando apenas caminhos do $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$.

^b Valores fixados.

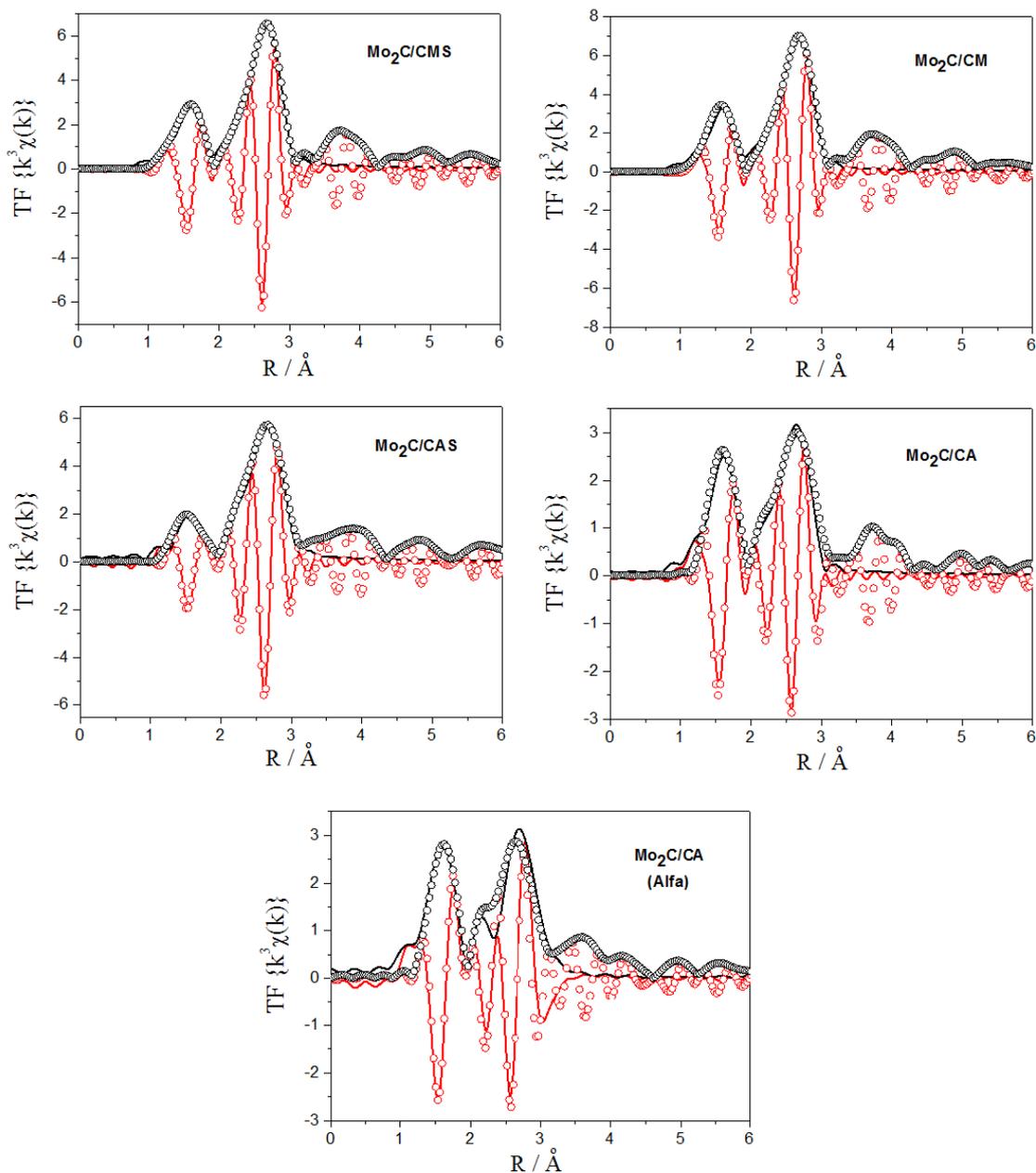


FIGURA 4.33: Parte imaginária e magnitude das transformadas de Fourier obtidos experimentalmente (O) e por simulações (—) dos espectros EXAFS dos catalisadores suportados nos carbonos. Mo₂C/CA (Alfa) foi a simulação realizada utilizando os caminhos do carbeto alfa.

Analisando os resultados de número de coordenação obtido nas simulações dos dados dos catalisadores (TABELA 4.9), é possível obter a proporção Mo:C nas partículas carbídicas e também uma estimativa do tamanho destas partículas.

Em relação à proporção entre átomos de molibdênio e carbono nas partículas carbídicas, as duas amostras sobre CA e CAS-150 apresentam menor proporção de carbono que as CM e CMS-150, mas a diferença é pequena e todas apresentam em

torno de 2 átomos de carbono em torno do absorvedor. Este resultado é menor que o esperado, 3 átomos na primeira esfera de coordenação. Este resultado pode refletir de fato um menor teor de carbono que o esperado para a fase beta, mas também pode estar relacionada à presença de pequenas partículas carbeto com coordenação incompleta ou que se trata de oxicarbeto.

Para estimativa do tamanho de partículas, utiliza-se o número de coordenação da segunda esfera de coordenação, composta por átomos de molibdênio, que, por serem bons espalhadores, fornecem resultados mais confiáveis para esta finalidade.

O menor número de átomos de molibdênio como segundo vizinhos em comparação com o beta carbeto mássico, para todas as amostras, é um indício da presença de partículas carbídicas de pequenas dimensões. A interrupção da estrutura cristalina pela formação da superfície gera átomos de molibdênio cujas esferas de coordenação são incompletas, o que se reflete em um número de coordenação menor do que no material mássico.

Este resultado está em pleno acordo com o fato das amostras Mo₂C/CA e Mo₂C/CM não terem apresentado padrões de difração, compatível com ausência de fase carbídica cristalina ou formação de grãos muito pequenos (menor que 5 nm). Por outro lado, as amostras Mo₂C/CAS-150 e Mo₂C/CMS-150 apresentaram linhas de difração de raios X de baixa intensidade, mas facilmente distinguíveis. Uma explicação possível para esta aparente discrepância seria o fato da técnica de absorção de raios X ser uma técnica que fornece informações média, então nestas duas amostras as partículas carbídicas podem ter tamanhos diferentes, tendo-se uma distribuição larga de partículas com tamanhos muito distintos.

Um modelo simplificado foi desenvolvido anteriormente para cálculo estimado do tamanho da partícula de carbeto a partir do número de átomos de molibdênio como segundos vizinhos de outro molibdênio (ROCHA *et al.*, 2006a).

Neste modelo para o beta carbeto de molibdênio, levou-se em consideração que a partícula do carbeto crescia igualmente em todas as direções, a partir de um prisma triangular ou hexagonal, mas como os resultados ficaram muito semelhantes independentemente de qual dos dois modelos foi utilizado, optou-se pelo modelo do prisma hexagonal que é uma estrutura com formato mais arredondado do que o prisma triangular.

Supõe-se então, que a partícula de β -Mo₂C cresce igualmente em todas as direções, formando prismas regulares de base hexagonal, apenas considerando-se os

átomos de molibdênio. O menor prisma possível que representa esta estrutura está mostrado na FIGURA 4.34 como H1. Nele tem-se um átomo de Mo em cada vértice, um no centro de cada base, e três átomos de Mo representados por círculos que estão situados entre as duas camadas alinhadas de modo a formar a estrutura empacotada. O prisma H2 foi obtido aumentando-se o H1 de uma unidade em todas as direções no plano x e y e acrescentando uma camada no eixo z. O prisma H3 foi obtido fazendo-se o mesmo tratamento com o H2.

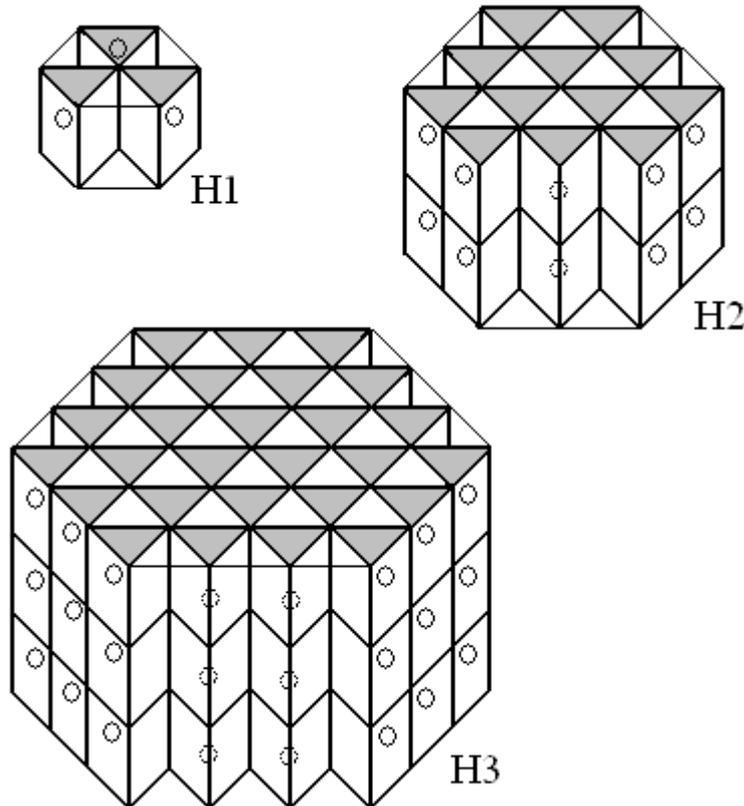


FIGURA 4.34: Esquema de partículas com estrutura hcp formada por prismas hexagonais, usados para estimativa de número de coordenação de todos os átomos de molibdênio e tamanho de partículas carbídicas.

Para obter o número de coordenação médio dos átomos de molibdênio em partículas com estruturas do tipo H1, H2 ou H3, é necessário determinar quantos vizinhos cada átomo de Mo em cada estrutura apresenta e então obter a média. Para tal, os tipos de átomos de molibdênio nestas estruturas serão classificados dependendo de sua posição no prisma, com seu respectivo número de coordenação.

Os átomos localizados na superfície do prisma têm número de coordenação menor, enquanto que aqueles no interior do elemento de volume apresentam a esfera de coordenação mais completa.

A TABELA 4.10 mostra os valores de número de coordenação para cada tipo de posição possível para os prismas de diferentes tamanhos: H1, H2, H3 e H4. Não é necessário determinar os valores de número de coordenação para prismas maiores, bastando determinar o padrão de aumento de número de coordenação como aumento do número de átomos.

TABELA 4.10: Valores de número de coordenação para átomos nas diferentes posições dos hexágonos H1, H2, H3 e H4 considerados no modelo, e os respectivos valores de NC médio e a dispersão.

Posição	H1	H2	H3	H4
NC = 4 (canto)	12	12	12	12
NC = 5 (aresta)	0	6	12	18
NC = 6 (arestas ou face)	0	15	36	63
NC = 8 (face)	0	3	12	27
NC = 9 (centro)	5	26	56	98
NC = 10 (centro)	0	6	27	60
NC = 12 (centro)	0	13	74	219
NA_{limite}	14	50	110	194
NA_{volume}^a	3	31	119	303
NA_{total}	17	81	229	497
$NC_{\text{médio}}$	5,5	7,9	9,1	9,7
Dispersão	82,4	61,7	48,0	39,0

^a Número de átomos de molibdênio no interior do prisma

Esta tabela também apresenta os números de coordenação médios, $NA_{\text{médio}}$, obtido pela média aritmética do número de vizinhos de todos os átomos no prisma nas diferentes posições:

$$NC_{\text{médio}} = \frac{\sum_i NC_i \times NA_i}{\sum_i NA_i}$$

sendo: NC o número de coordenação de primeiros vizinhos para átomos de Mo numa determinada posição i;

NA o número de átomos de molibdênio que estão na posição i

A dispersão foi obtida pela seguinte expressão:

$$\text{Dispersão}(\%) = \frac{NA_{\text{limite}}}{NA_{\text{total}}} \times 100$$

sendo: NA_{limite} o número de átomos de molibdênio que está na superfície do prisma;

NA_{total} o número total de átomos de molibdênio no prisma.

Com base neste modelo, podemos concluir que as amostras Mo₂C/CAS-150, Mo₂C/CM e Mo₂C/CMS-150 apresentam em média pequenas partículas de beta carbeto de molibdênio contendo no máximo 17 átomos de carbono que, segundo o modelo trata-se do prisma H1, cujo diâmetro é de 0,7 nm. Deste modo, os resultados obtidos são compatíveis com a presença de nanopartículas de carbeto de molibdênio nestas 3 amostras com tamanhos similares e dispersão na faixa de 80 %, considerando que todos os átomos das arestas e faces estão na superfície da partícula, mas sabendo que trata-se de uma aproximação.

Comparando estes resultados com os dados de quimissorção de CO, verificou-se que a amostra Mo₂C/CM quimissorveu quase o dobro da quantidade de CO que as amostras Mo₂C/CAS-150 e Mo₂C/CMS-150, o que não parece em acordo com estes tamanhos de partículas estimados. No entanto, estas partículas de tamanhos similares podem não estar igualmente acessíveis para quimissorção, podendo estar parcialmente encoberta por carbono do suporte, por exemplo.

A amostra Mo₂C/CA é bastante distinta das outras três. Analisando-se o resultado da simulação usando os caminhos do beta carbeto, observa-se um NC médio de 2,4 +/- 0,2 átomos de molibdênio, o que caracteriza pequenos aglomerados de 3 ou quatro átomos de Mo compartilhando dois átomos de carbono. Este resultado de partículas tão pequenas estaria em acordo com a elevada capacidade de quimissorção e com o fato de não apresentarem linhas de difração de raios X.

Por outro lado, utilizando o resultado de simulação da amostra Mo₂C/CA usando os caminhos de espalhamento do alfa carbeto, verificou-se um número de coordenação de Mo, como segunda esfera de coordenação, muito mais elevado; 9,3

+/- 2,3. Propôs-se um modelo para estimativa de tamanho de partículas de carbeto de molibdênio com estrutura fcc como a fase alfa, de forma semelhante à realizada para a fase beta. Neste caso, a menor partícula é composta por um cubo de aresta igual ao parâmetro de rede a , com átomos em cada face, totalizando 14 átomos, chamado de C1. A partícula C2 foi obtida juntando-se outro cubo igual ao C1, mas compartilhando uma face. O C4 foi obtido contendo 4 cubos e, a partir de então obteve-se a partícula C8 com 8 cubos e foram adicionadas unidades C4 para obter as estruturas C12, C16 e C20, como mostra a FIGURA 4.35, até a estrutura C12. Cada tipo de átomo de molibdênio com o número de coordenação específico foi cotado para cada uma destas estruturas e o número de coordenação médio foi determinado.

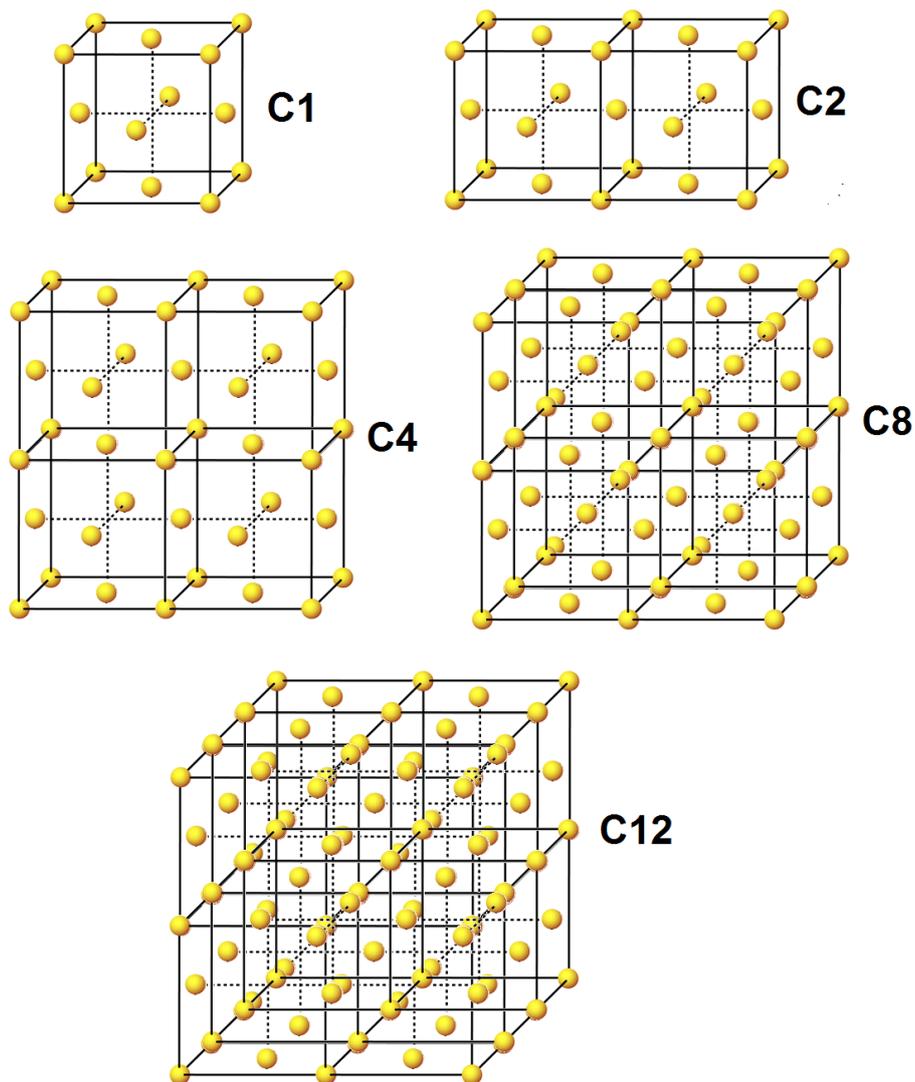


FIGURA 4.35: Esquema de partículas com estrutura fcc formadas pela justaposição de cubos, usados para estimativa de número de coordenação de todos os átomos de molibdênio e tamanho de partículas carbídicas.

Na TABELA 4.11 estão apresentados apenas os números de coordenação médios para cada uma destas unidades que estão representando partículas derivadas de múltiplos de cubos de face centrada, e as respectivas quantidades totais de átomos.

TABELA 4.11: Valores de número de coordenação para átomos nas diferentes posições das unidades C1, C2, C4, C8, C12, C16, C20 segundo modelo proposto, e os respectivos valores de NC médio e a dispersão.

Posição	C1	C2	C4	C8	C12	C16	C20
NC = 3 (vértice)	8	8	8	8	8	8	8
NC = 8 (face)	6	10	16	24	32	40	48
NC = 12 (face interna)	0	1	4	12	20	28	36
NC = 5 (vértice na aresta)	0	4	8	12	16	20	24
NC = 8 (vértice na face)	0	0	2	6	10	14	18
NC = 12 (vértice no centro)	0	0	0	1	2	3	4
NA_{limite}	14	22	34	50	66	82	98
NA_{volume}^a	0	1	4	13	22	31	40
NA_{total}	14	23	38	63	88	113	138
$NC_{\text{médio}}$	5,1	5,9	6,7	7,6	8,0	9,3	10,3
Dispersão	100	95,7	89,5	79,4	75,0	72,6	71,0

Comparando o resultado de NC obtido na simulação com os valores do modelo, as partículas carbídicas presentes no Mo_2C/CA teriam em trono de 113 átomos de molibdênio, equivalente à estrutura C16, composta por 4 unidades C4

alinhas. Como o parâmetro de rede do alfa carbeto é $a=4,266 \text{ \AA}$, esta unidade C4 teria um comprimento de 1,7 nm e um diâmetro de 2,1 nm, ainda caracterizando partículas carbídicas nanométricas. Este tamanho ainda é suficientemente pequeno para que as partículas não sejam detectadas por difração de raios X, mas partículas com estas dimensões não teriam capacidade de quimissorção tão maior que as outras amostras contendo partículas de pequenas dimensões.

Uma proposta que parece aceitável é que, nesta amostra $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CA}$, existam partículas de carbeto com estrutura tipo beta e também tipo alfa, com pequenas dimensões.

Também é importante salientar que estes modelos são simplificados, mas fornecem uma boa estimativa do tamanho médio das partículas carbídicas presentes nas amostras.

4.2.6. Dessorção de NH_3 com Programação de Temperatura (TPD de NH_3)

A utilização de carvões sulfonados como suportes de Mo_2C teve como principal objetivo a síntese de catalisadores bifuncionais, com propriedades ácidas e metálicas, pois a geração de GVL a partir de AL envolve etapas de hidrogenação e desidratação. No entanto, os resultados anteriores mostraram que é bastante provável que os grupos sulfônicos possam estar atuando como sítios de ancoramento do carbeto e que os grupos oxigenados possam se decompor durante a carburação, o que acarretaria numa supressão das propriedades ácidas dos suportes.

Dessa forma, para verificar se ainda existiam sítios ácidos nos catalisadores, estes foram caracterizados por adsorção e desorção de NH_3 a temperatura programada. Os valores de acidez dos catalisadores estão apresentados na TABELA 4.12 bem como os valores dos respectivos suportes puros, para facilitar a análise e discussão.

Os resultados mostraram que a incorporação do carbeto de molibdênio ao CA e ao CAS-150 causou no primeiro caso, uma acentuada diminuição do valor da acidez total. Entretanto, como o tratamento de sulfonação conduziu a uma diminuição do valor de área específica dos suportes, o resultado líquido consiste na manutenção do valor da densidade de sítios ácidos.

Por outro lado, para os suportes CM e CMS-150, a incorporação do carbeto causou apenas uma pequena diminuição do valor da acidez total, enquanto que em

termos de densidade de sítios ácidos, os catalisadores apresentaram valores maiores que os respectivos suportes puros.

Essa acidez dos catalisadores pode ter três diferentes origens: grupos sulfônicos, grupamentos ácidos e o próprio Mo₂C. Enquanto que os grupos sulfônicos e grupamentos ácidos são oriundos do carvão, sabe-se da literatura (BEJ *et al.*, 2003 e SCHWARTZ *et al.*, 2000) que Mo₂C apresenta sítios ácidos de Lewis e Brønsted.

TABELA 4.12: Valores de área específica, acidez e densidade de sítios ácidos dos catalisadores e seus suportes.

Amostra	Área específica (m ² g ⁻¹)	Acidez (μmol g ⁻¹)	Densidade de sítios ácidos (μmol m ⁻²)
CA	745	246	0,33
Mo ₂ C/CA	272	76	0,28
CAS-150	442	915	2,1
Mo ₂ C/CAS-150	95	203	2,1
CM	1106	282	0,25
Mo ₂ C/CM	125	217	1,7
CMS-150	948	247	0,26
Mo ₂ C/CMS-150	157	227	1,4

Frente ao exposto, foi sintetizado um carbeto de molibdênio mássico a partir do MoO₃ e realizada a análise de TPD de NH₃ *in situ* nas mesmas condições realizadas para os catalisadores, a fim de verificar se a acidez dos catalisadores era oriunda do carbeto de molibdênio. Os perfis de dessorção de NH₃ para os catalisadores e para o carbeto mássico são apresentados na FIGURA 4.36

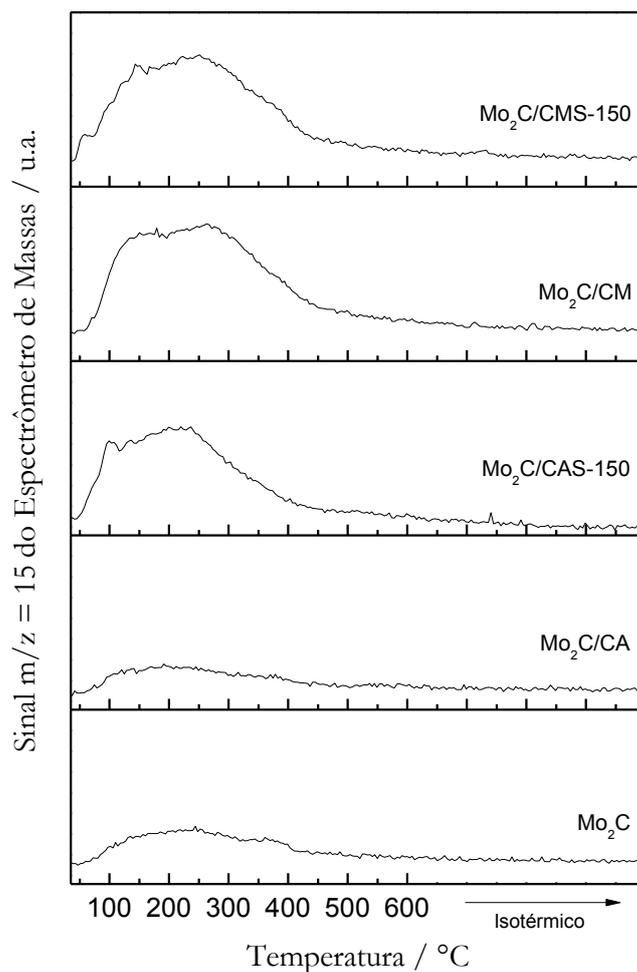


FIGURA 4.36: Perfis de dessorção de NH₃ dos catalisadores e do carbeto mássico (Mo₂C).

Os perfis de dessorção de NH₃ da FIGURA 4.36 são similares, apresentando um pico largo de dessorção de amônia com máximo em aproximadamente 234 °C. O valor de acidez obtido para o carbeto mássico foi de 52 μmol g⁻¹, mostrando que, de fato, parte da acidez dos catalisadores é oriunda da presença de partículas de carbeto de molibdênio presentes na superfície dos carvões. Evidentemente, apenas em torno de 25 % em massa dos catalisadores é carbeto de molibdênio, então é fato de que parte da acidez destes materiais seja das partículas de carbeto e outra de grupamentos ácidos presentes na superfície dos suportes.

4.2.7. Microscopia Eletrônica de varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura dos catalisadores foi empregada para avaliar se a morfologia dos carvões sofreu alterações após a impregnação com heptamolibdato seguida de carburação. Pelas micrografias de todos os catalisadores (FIGURA 4.37), a carburação parece ter afetado de maneira mais significativa o suporte CAS-150, pois com base nas imagens, a superfície do $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CAS-150}$, encontra-se menos porosa e apresentando mais aglomerados.

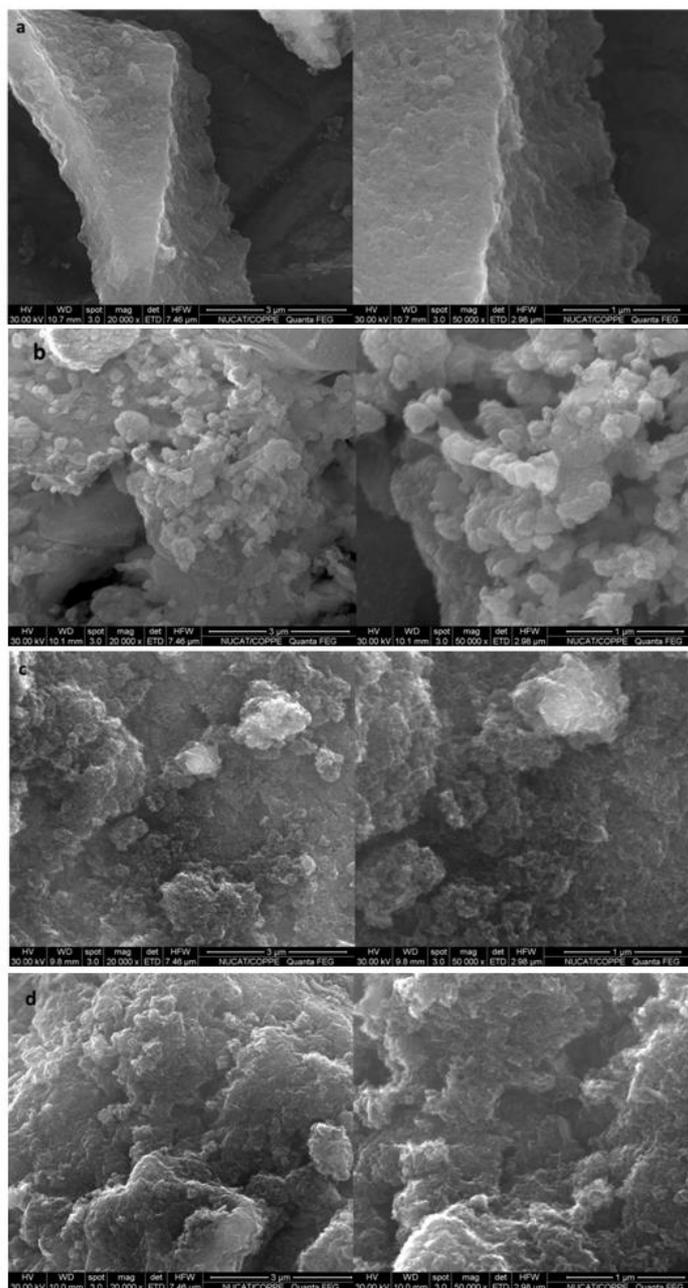


FIGURA 4.37: Micrografias dos catalisadores: $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CA}$ (a), $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CAS-150}$ (b), $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CM}$ (c) e $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CMS-150}$ (d).

O mapeamento de oxigênio e molibdênio por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) dos catalisadores apresentados na FIGURA 4.38, indica que esses elementos estão distribuídos de forma homogênea sobre a superfície dos materiais.

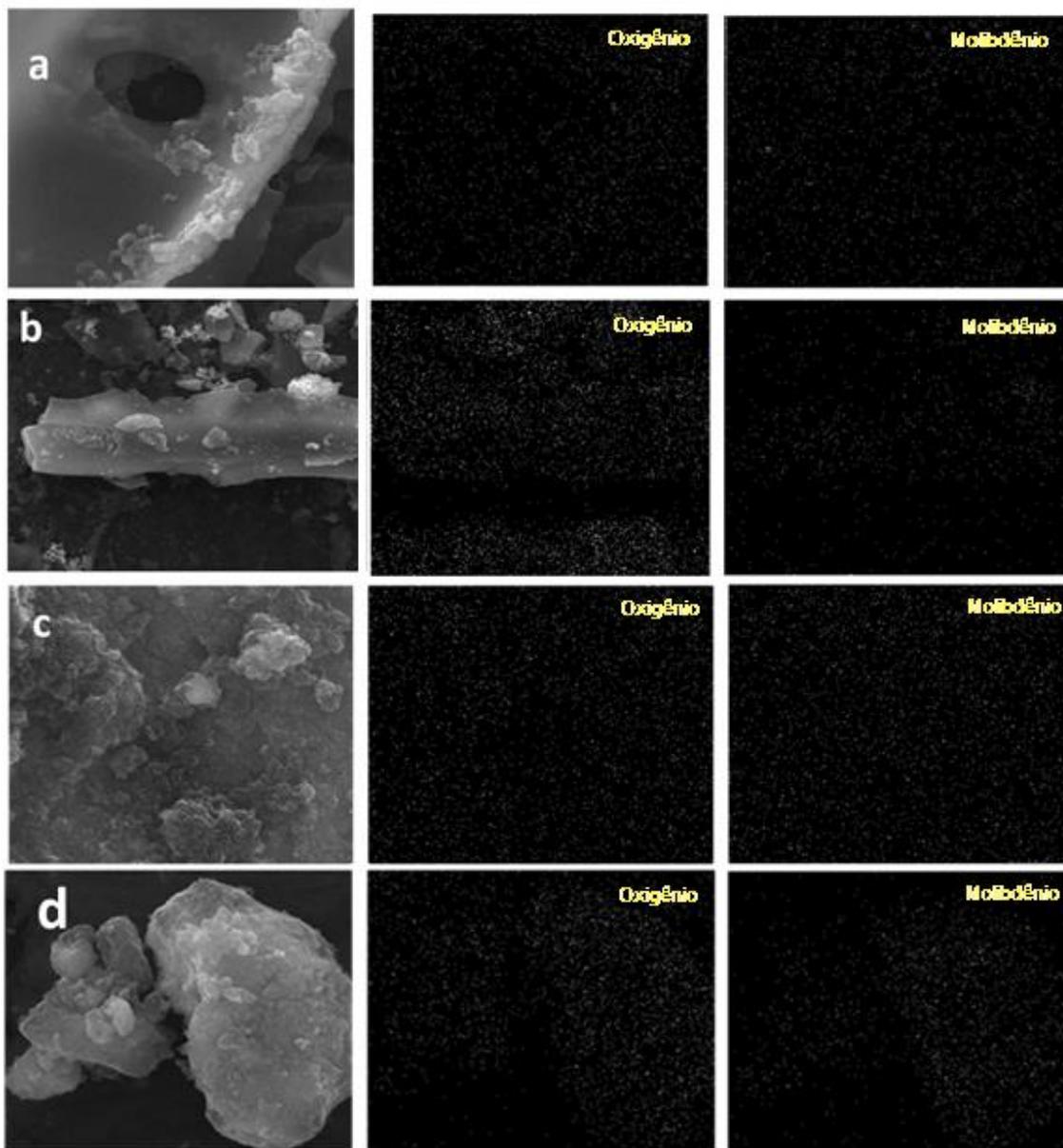


FIGURA 4.38: Mapeamento por EDS de oxigênio e molibdênio das amostras $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CA}$ (a), $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CAS-150}$ (b), $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CM}$ (c) e $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CMS-150}$. A região da amostra onde foi feito o mapeamento é apresentada à esquerda dos seus mapas.

4.3. Avaliação catalítica: conversão do ácido levulínico a gama-valerolactona

Antes de avaliar o desempenho catalítico das quatro amostras a base de carbeto de molibdênio, foram realizados testes em branco com os suportes, sendo que os resultados estão apresentados na FIGURA 4.39. Os quatro suportes puros foram avaliados na reação de hidrogenação do AL de modo a verificar se apresentavam atividade e, em caso positivo, qual a sua contribuição para o desempenho global dos catalisadores. Um teste sem a presença de qualquer catalisador também foi efetuado e objetivou verificar qual a extensão da reação puramente térmica. Os valores de conversão para cada um destes experimentos após 30 h de reação foi inferior a 4,5 %, sendo que no teste térmico foi apenas 2,7 %, indicando que a reação térmica ocorre em uma extensão que pode ser desprezada em relação aos valores obtidos com os catalisadores carbídicos.

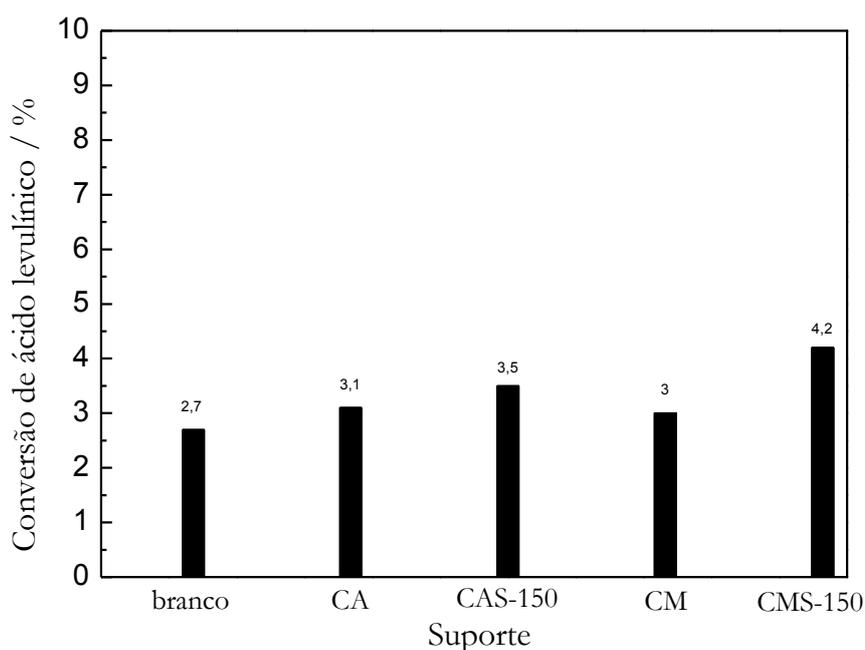


FIGURA 4.39: Conversão de ácido levulínico para os suportes e o teste em branco após 30 h de reação ($T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 30\text{ bar}$, 1000 rpm, $m_{\text{cat}} = 1\text{ g}$, 5 % (m/m) AL/ H_2O , massa da mistura reacional = 200 g).

A curva cinética do desempenho dos quatro catalisadores, $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CA}$, $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CAS-150}$, $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CM}$ e $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CMS-150}$, na reação de hidrogenação do ácido levulínico a 180 °C e 30 bar de hidrogênio é apresentada na FIGURA 4.40.

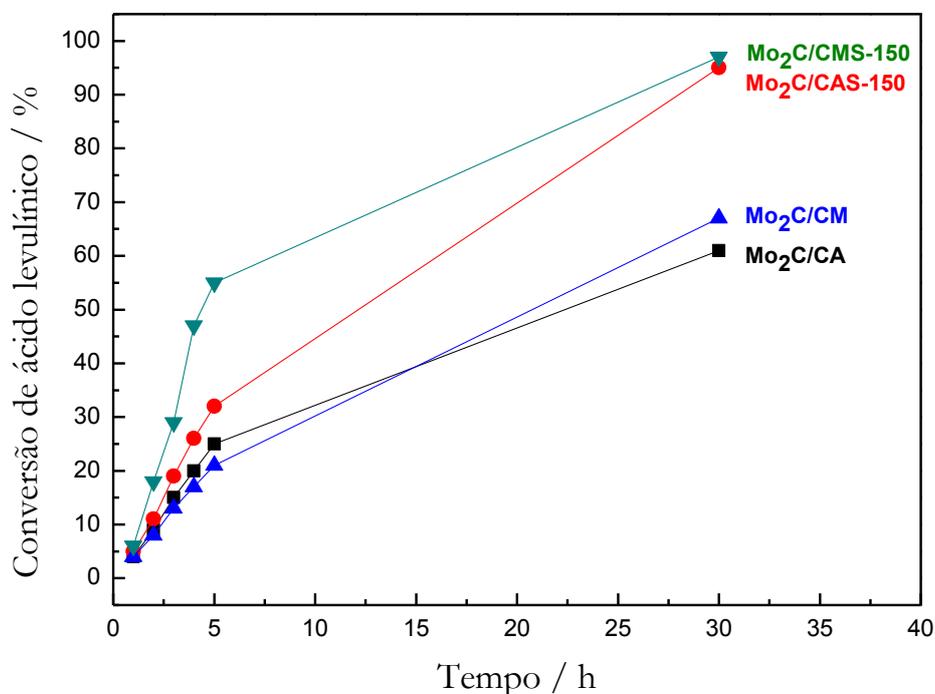


FIGURA 4.40: Conversão de ácido levulínico em função do tempo para os catalisadores ($T = 180\text{ °C}$, $P_{\text{H}_2} = 30\text{ bar}$, 1000 rpm, $m_{\text{cat}} = 1\text{ g}$, 5 % (m/m) AL/ H_2O , massa da mistura reacional = 200 g).

Observa-se que todos os catalisadores foram ativos na conversão do ácido levulínico, sendo que os dois catalisadores nos quais os suportes foram sulfonados ($\text{Mo}_2\text{C}/\text{CMS-150}$ e $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CAS-150}$) foram mais ativos, tendo convertido cerca de 96 % do ácido levulínico após 30 h de reação. O catalisador mais ativo foi o $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CMS-150}$, que apresentou uma elevada conversão inicial. Por outro lado, os catalisadores $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CA}$ e o $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CM}$ apresentaram desempenhos inferiores em relação aos materiais à base de carvões sulfonados, sendo que, após 30 h de reação, converteram 61 % e 67 % do AL, respectivamente.

O gráfico de seletividade a GVL em função do tempo de reação para os quatro catalisadores está apresentado na FIGURA 4.41.

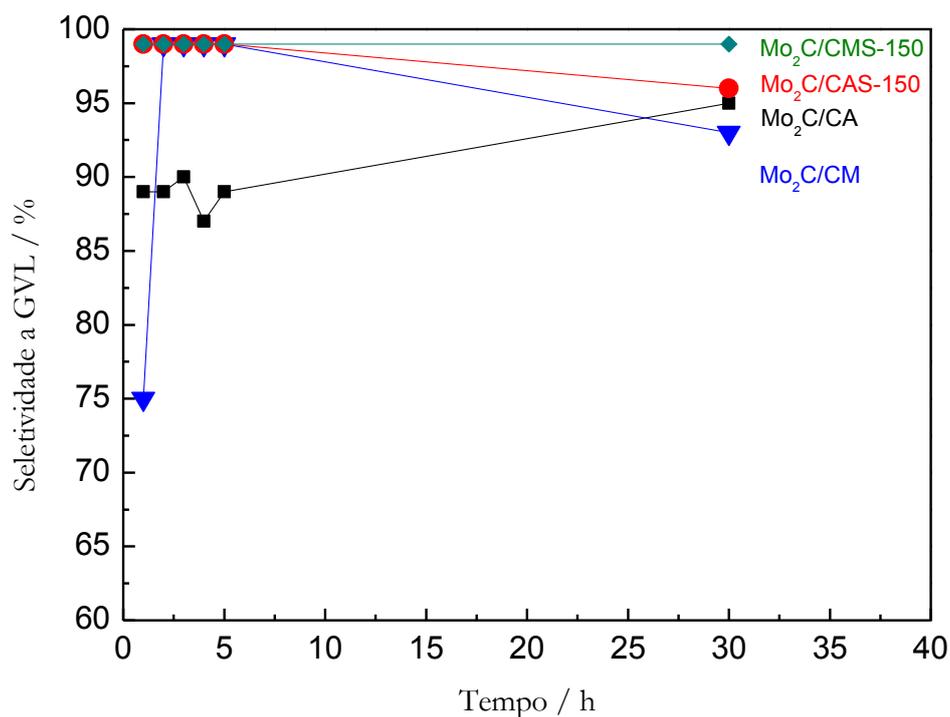


FIGURA 4.41: Seletividade a GVL dos catalisadores em função do tempo de reação.

Analisando o gráfico da FIGURA 4.41, observa-se que os catalisadores tiveram comportamentos diferentes em relação à seletividade a GVL nas primeiras 5 horas de reação. O catalisador de carbeto de molibdênio suportado em carvão mesoporoso apresentou, em 1 hora de reação, a seletividade mais baixa dentre os outros, que foi de 75 %, sendo que, em 2, 3, 4 e 5 horas de reação, a seletividade foi de 99 % e teve um decréscimo para 93 % após as 30 horas de reação. Para o catalisador de carbeto de molibdênio suportado em carvão ativado, a seletividade permaneceu entre 85 e 90 % durante as 5 horas de reação e teve um aumento para 95 % após 30 horas de reação. Para o catalisador de carbeto de molibdênio suportado em carvão ativado sulfonado, a seletividade permaneceu alta e constante nas primeiras cinco horas de reação (aproximadamente 99 %) e diminuiu para 96 % após as 30 horas de reação. O catalisador de carbeto de molibdênio suportado em carvão mesoporoso sulfonado, diferentemente dos outros catalisadores, apresentou seletividade constante durante as 30 horas de reação e em torno de 99 %. Apesar do comportamento diferente em relação à seletividade durante a reação, todos os catalisadores apresentaram seletividade acima de 90 % a GVL nas condições reacionais estudadas (180 °C,

30 bar de H₂ e tempo de 30 h), sendo que o catalisador suportado em CMS-150 foi o que apresentou o maior valor (99 %).

Os valores de seletividade foram calculados a partir das análises de HPLC que não permitiram a identificação da natureza dos demais subprodutos presentes em pequenas quantidades. Entretanto, com base no trabalho de MAI *et al.* (2014), pode-se inferir que haja a formação de 2-metiltetrahidrofurano, α -angélica lactona, ácido pentanóico e 1,4-pentanediol, já que os autores usaram um catalisador semelhante ao da presente tese, o Mo₂C/CA com teor de carbeto inferior (20 %), e também condições reacionais de temperatura e pressão semelhantes, apesar de usarem sistema contínuo.

Para comparar a atividade dos catalisadores, calculou-se a taxa de reação e o TOF de cada material, sendo os resultados obtidos apresentados na TABELA 4.13. Os valores das taxas de reação foram obtidos a partir da tangente das curvas de conversão no tempo zero (APÊNDICE B), tendo sido usados para cálculo do TOF, este último com base na quantidade de sítios capazes de quimissorver CO, usando a Equação 3.8.no item 3.2.5.6.

Observa-se que o Mo₂C/CMS-150 apresentou uma taxa de reação cerca de 3 vezes maior do que a dos outros catalisadores e, a atividade por sítio ativo, expressa em termos de TOF foi uma ordem de grandeza maior que dos outros materiais.

TABELA 4.13: Taxa de reação inicial e TOF dos catalisadores.

Amostra	Taxa de reação (mol _{AL} g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹)	TOF x 10 ³ (h ⁻¹)
Mo ₂ C/CA	0,62	1,6
Mo ₂ C/CAS-150	0,68	5,3
Mo ₂ C/CM	0,55	2,3
Mo ₂ C/CMS-150	1,84	13,2

Uma possível explicação para esta maior atividade do catalisador Mo₂C/CMS-150 pode estar relacionada à acidez do material carburado, já que uma das rotas de conversão do AL a GVL envolve uma etapa de desidratação. Porém, em termos de acidez total, apenas o Mo₂C/CA apresenta um valor significativamente menor, enquanto os outros três catalisadores apresentaram valores semelhantes, o que não justificaria o melhor desempenho catalítico do Mo₂C/CMS-150 por apresentar uma maior quantidade de sítios ácidos por massa de catalisador, pois testes foram realizados com mesma massa de catalisador. Como há também diferença de seletividade entre os catalisadores e os materiais à base de carvão sulfonados são mais seletivos a GVL, como o mecanismo de formação desta molécula envolve sítios ácidos e a quantidade de sítios ácidos totais são semelhantes entre os quatro catalisadores, é possível deduzir que existe diferença na natureza ou acessibilidade dos sítios ácidos presentes na superfície dos materiais.

Outra possibilidade para explicar esta diferença de atividade estaria relacionada aos sítios carbídicos. É fato que os dois catalisadores com os suportes sulfonados apresentaram atividades superiores em relação aos catalisadores com os suportes não sulfonados, apesar de apresentarem menores valores de quimissorção de CO, o que significaria menor dispersão e menor número de sítios ativos hidrogenantes. O melhor desempenho catalítico pode estar associado, então, à natureza e/ ou à acessibilidade das partículas de carbeto de molibdênio. A análise de DRX dos catalisadores mostrou que os catalisadores Mo₂C/CA e Mo₂C/CM não apresentaram picos de difração característicos de carbeto de molibdênio, o que, além da possibilidade de partículas com pequenas dimensões, há a possibilidade da presença de partículas amorfas, o que pode ser um indício de que partículas carbídicas com maior ordenamento podem ser mais ativas para a reação.

Por ter sido o mais ativo, o catalisador Mo₂C/CMS-150 foi testado quanto ao seu reuso. A FIGURA 4.42 apresenta o resultado obtido após 2 reusos. Nestes experimentos, o catalisador era submetido à reação durante 5 h, depois era lavado e reutilizado sem que houvesse exposição ao ar, para evitar a oxidação da fase carbídica, o que acarretaria completa e imediata desativação.

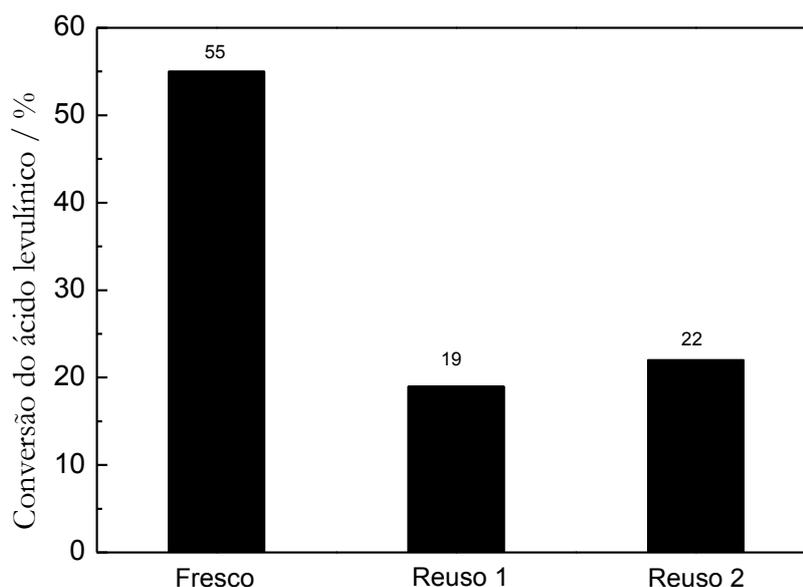


FIGURA 4.42: Teste de reuso do catalisador $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CMS-150}$ após 5 horas de reação.

Conforme se pode observar na FIGURA 4.42, o catalisador sofreu uma desativação do primeiro para o segundo uso, permanecendo, a partir daí, com uma conversão aproximadamente constante em torno de 20 %.

É possível levantar algumas hipóteses para explicar essa desativação parcial observada, quais sejam:

- i) oxidação da fase carbídica pela água;
- ii) sinterização das partículas de carvão;
- iii) lixiviação do molibdênio;
- iv) deposição de carbono.

RUDDY *et al.* (2014) estudaram a oxidação de Mo_2C pela água a 300 °C e concluíram que, nessas condições, essa reação é termodinamicamente pouco favorável. Além disso, se for levado em consideração que no presente trabalho a reação foi conduzida a uma pressão de 30 bar de hidrogênio e a 180 °C, condições

termodinamicamente ainda menos favoráveis, é mais improvável ainda que a desativação tenha ocorrido por oxidação do Mo_2C pela água.

A hipótese da sinterização também pode ser descartada porque, além da temperatura de reação empregada ser demasiado baixa para haver sinterização, reações de hidrogenação são insensíveis à estrutura, portanto partículas maiores não influenciariam na atividade do catalisador.

Outra informação importante é que nenhuma espécie de molibdênio foi detectada no meio reacional quando amostras da fase líquida foram analisadas por CG-MS após 30 horas reação usando esse catalisador $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CMS-150}$. Esse resultado descarta a hipótese de lixiviação do molibdênio durante a reação, nas condições utilizadas.

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 sítios ativos presentes nos catalisadores. Sabe-se que, a formação de carbono polimérico ocorre via mecanismo envolvendo sítios ácidos, portanto os catalisadores utilizados são aptos a formar estes depósitos (ALONSO *et al.*, 2010). No entanto, a hipótese de formação de carbono só seria verdadeira caso houvesse, nos diferentes catalisadores, a presença de pelo menos dois tipos de sítios ácidos, um que sofreria desativação por deposição de carbono e outro que não seria recoberto por carbono e seria capaz de continuar convertendo ácido levulínico após ser submetido à reação durante certo tempo.

Com efeito, analisando-se o perfil de dessorção de NH_3 para o catalisador $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CMS-150}$ mostrado na FIGURA 4.36, é possível verificar a existência de um pico largo no intervalo de temperatura de 40 a 440 °C, indicando a possibilidade de sobreposição de picos. De fato, ampliando o gráfico desta amostra para o intervalo citado, como mostra a FIGURA 4.43, é verificado um ombro na vertente de maior temperatura indicando a presença de, pelo menos, dois picos e, por isso, dois sítios ácidos de natureza e força distintas. A ampliação do perfil de dessorção de NH_3 para o Mo_2C mássico também é apresentado para fins de comparação. Pode-se verificar que os perfis entre essas duas amostras são similares, com os máximos dos picos localizados aproximadamente nas mesmas temperaturas. SCHWARTZ *et al.* (2000) mostraram, por dessorção a temperatura programada de etilamina, que carbeto de molibdênio possuiu tanto sítios ácidos de Brønsted quanto de Lewis.

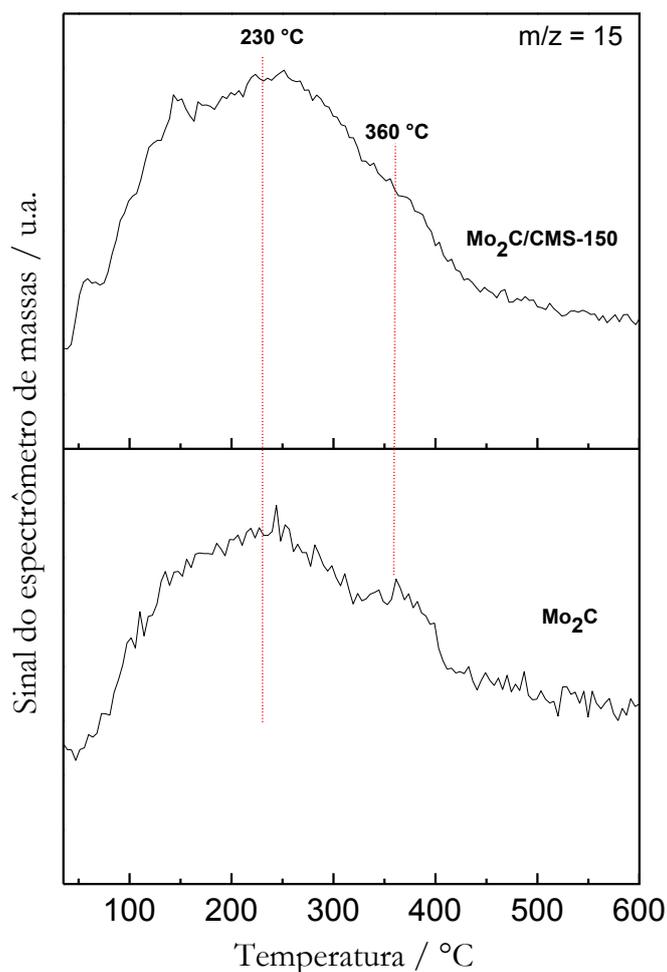


FIGURA 4.43: Perfis de dessorção de NH₃ para o Mo₂C mássico e Mo₂C/CMS-150.

Em trabalho recente do grupo, MAI (2015) estudou a causa para a desativação parcial também observada para os catalisadores 20 % Mo₂C/SiO₂, 20 % Mo₂C/SBA-15, 20 % Mo₂C/Al₂O₃ e Mo₂C mássico, assim como para as amostras suportadas em materiais à base de carbono (20 % Mo₂C/C_{ativado}, 20 % Mo₂C/nanotubo de carbono, 20 % Mo₂C/nanofibra de carbono) durante a realização da hidrogenação do ácido levulínico a 200 °C e em reator contínuo.

Para tal, foi realizado um teste de regeneração submetendo-se o catalisador 20 % Mo₂C/Al₂O₃, sintetizado *in situ*, à reação de hidrogenação do ácido levulínico a 200 °C, 30 bar de H₂, LHSV = 3h⁻¹, seguido de procedimento de reativação com hidrogênio, após o qual se realizava novamente a reação de hidrogenação. Os valores de conversão para o teste a 200 °C obtidos pelo autor são apresentados na FIGURA

4.44 (A). Como pode ser visto na FIGURA 4.44 (A), o catalisador sofreu desativação durante as seis horas em que a reação foi realizada. Após este período, o sistema foi resfriado, toda a carga (5 % AL em água) foi purgada usando-se água e o leito catalítico foi seco empregando-se corrente de hélio (100 mL min^{-1}). Em seguida o catalisador era reativado por aquecimento até $380 \text{ }^\circ\text{C}$ sob corrente de hidrogênio puro, mantendo-se nessa temperatura por 3 horas, quando então foi resfriado até $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 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 4.44 (B), no qual se observa que a atividade inicial e o perfil de desativação são bastante semelhantes ao do primeiro teste, configurando um ciclo de regeneração e desativação. O processo de regeneração foi repetido e um novo ciclo de reação foi efetuado, tendo-se encontrado o mesmo comportamento dos testes anteriores (FIGURA 4.44 (C)).

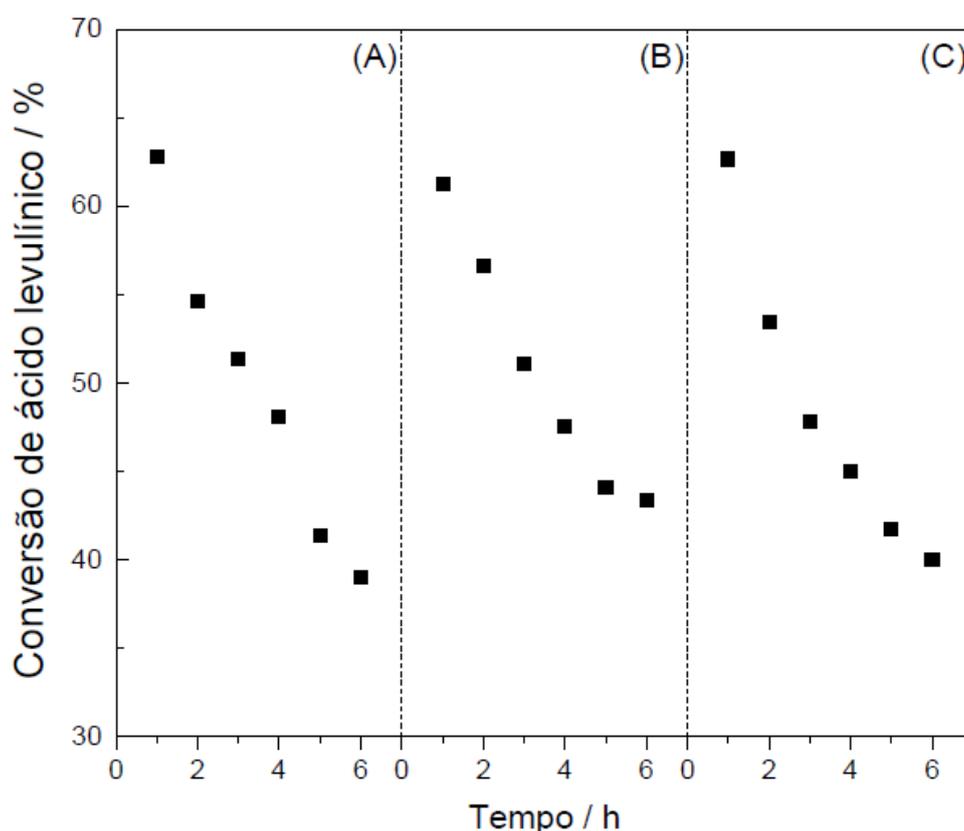


FIGURA 4.44: Conversão de ácido levulínico com o tempo para a amostra 20 % $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ após reação realizada a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ (A), após primeira reativação (B) e após segunda reativação (C) realizada por MAI (2015). Condições: $p = 30 \text{ bar}$ de H_2 , $\text{LHSV} = 3 \text{ h}^{-1}$, carga de 5 % (m/m) $\text{AL}/\text{H}_2\text{O}$ (MAI, 2015).

Os resultados obtidos por MAI (2015) em sua tese de doutorado confirmaram que, de fato, há a formação de um carbono polimérico em um dos sítios ativos do catalisador e que os mesmos podem ser regenerados por hidrogenação. Cabe ressaltar que o autor realizou os testes de regeneração no catalisador de carbeto de molibdênio suportado em alumina, visto que a passagem de corrente de H₂ sobre o suporte à base de carvão poderia causar a metanação do suporte. Além disso, fez-se um estudo preliminar para que se assegurasse que a 380 °C (temperatura empregada para regeneração) não houvesse perda de fase carbídica.

Esses resultados estão em pleno acordo com a proposta de que a causa da desativação parcial do catalisador Mo₂C/CMS-150 na hidrogenação do AL e nas condições empregadas é a deposição de carbono polimérico em um dos tipos de sítios ativos ácidos.

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Com base nos resultados apresentados e discutidos, é possível listar as seguintes conclusões:

Um carvão com predominância de mesoporos foi sintetizado utilizando-se sílica aerosil como matriz, sacarose como fonte de carbono e ácido sulfúrico como catalisador de polimerização.

Grupos sulfônicos foram incorporados a um carvão ativado comercial e ao carvão mesoporoso sintetizado por meio de tratamento com ácido sulfúrico a diferentes temperaturas. As análises de DRX e de Espectroscopia Raman mostraram que o tratamento ácido não causou danos às estruturas dos carbonos de partida, neste caso o carvão ativado comercial e o carvão mesoporoso, porém, provocou decréscimo de área específica dos mesmos e, quanto maior a temperatura de tratamento, maior foi esta diminuição. O tratamento com H_2SO_4 também acrescentou grupos ácidos à superfície desses materiais carbonosos.

Catalisadores à base de carbeto de molibdênio suportado em quatro carvões foram sintetizados com sucesso usando-se a técnica de TPC, quais sejam: carvão ativado (CA), carvão ativado sulfonado a 150 °C (CAS-150), carvão mesoporoso (CM) e carvão mesoporoso sulfonado a 150 °C (CMS-150). Todos os materiais apresentaram capacidade de quimissorver CO a temperatura ambiente e amônia, atribuídos à presença de sítios metálicos e ácidos respectivamente, o que demonstrou o caráter bifuncional dos catalisadores.

A presença de partículas de carbeto de molibdênio foi identificada em todos catalisadores, por meio da técnica de absorção de raios X. Enquanto que nos catalisadores Mo_2C/CM , $Mo_2C/CMS-150$ e $Mo_2C/CAS-150$ existiam partículas de beta carbeto, no Mo_2C/CA detectou-se a existência da fase alfa de carbeto de molibdênio. Por meio de simulações EXAFS foi possível estimar o tamanho das partículas de carbeto de molibdênio, verificando-se que estavam na faixa de nanopartículas.

Todos os catalisadores apresentaram elevada atividade na hidrogenação do ácido levulínico em sistema batelada, meio aquoso e elevada pressão de hidrogênio. Nessas condições, a seletividade a GVL foi acima de 90 % para todos os materiais. A partir dos valores de TOF obtidos, verificou-se que o catalisador $Mo_2C/CMS-150$ foi

cerca de 3 vezes mais ativo que os outros, provavelmente a causa deva estar relacionada à acessibilidade e/ou natureza dos sítios ácidos e das partículas carbídicas formadas.

Os testes de reuso do $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CMS-150}$ indicaram uma forte desativação após o primeiro uso, mas que foi aproximadamente constante nos dois testes seguintes, ocorrendo, portanto, uma desativação parcial. A hipótese mais plausível para essa desativação parcial é a forte adsorção ou à formação de carbono polimérico nos sítios ácidos das partículas de carbetos.

Para trabalhos futuros sugere-se:

- Variar as condições reacionais como temperatura, pressão de hidrogênio e quantidade de catalisador na reação de hidrogenação do ácido levulínico em batelada.
- Identificar e quantificar os subprodutos da reação por CG-MS.
- Realizar os testes de reuso para os demais catalisadores carbídicos empregados na tese.
- Investigar as razões possíveis da desativação por meio de caracterização dos catalisadores usados bem como realizar procedimentos de reativação.
- Empregar outros catalisadores na reação para efeito de comparação: outros carbetos de metais de transição suportados nos mesmos carvões, como por exemplo, carbetos de vanádio, tungstênio e bimetálicos; carbetos de molibdênio em outros suportes; metais nobres nos mesmos suportes carbonosos.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 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 γ -valerolactone over Ru/C", *ACS Catal.*, v. 4, pp. 1171-1181.
- 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.
- AKSENOV, V. L.; YU, A. KUZMIN, PURANS, J.; TYUTYUNNIKOV, E. S. I., 2001. "EXAFS Spectroscopy at Synchrotron-Radiation Beams". *Physics of Particles and Nuclei*, v. 32, n. 6, p. 1-33.
- BEJ, S.K., BENNETT, C.A., THOMPSON, L.T., 2003, "Acid and base characteristics of molybdenum carbide catalyst", *Applied Catalysis A: General*, v. 250, pp. 197- 208.
- BELIN, T., EPRN, F., 2005, "Characterization Methods of Carbon Nanotubes: A Review", *Materials Science and Engineering B*, v. 119, pp. 105-118.
- BERTEAU, P., DELMON, B., 1989, "Modified Aluminas: Relationship Between Activity in 1-Butanol Dehydration and Acidity Measured by NH₃ TPD". *Catalysis Today*, v. 5, pp. 121-137.
- BÖHME, KERSTIN; WOLF-DIETRICH EINICKE, OLAF KLEPEL, 2005. "Templated synthesis of mesoporous carbon from sucrose—the way from the silica pore filling to the carbon material", *Carbon* 43, p. 1918–1925.
- BOZELL, J. J., MOENS, L., ELLIOTT, D. C., WANG, Y., NEUENSWANDER G. G., FITZPATRICK, S. W., BILSKI, R. J., JARNEFELD, J. L., 2000. "Production of levulinic acid and use as a platform chemical for derived products", *Resources, Conservation and Recycling*, v. 28, pp. 227–239.
- BRACA, G.; GALLETTI, A. M. R.; SBRANA, G., 1991. "Anionic ruthenium iodocarbonyl complexes as selective dehydroxylation catalysts in aqueous solution", *Journal of Organometallic Chemistry*, v. 417, pp.41-49.

- BRUNAUER, S., EMMETT, P. H., TELLER, E., 1938, "Adsorption of gases in multimolecular layers", *Journal of the American Chemical Society*, v. 60, pp. 309-319.
- CAO, S.; MONNIER, J. R.; WILLIAMS, C. T.; DIAO, W.; REGALBUTO, J. R., 2015. "Rational nanoparticle synthesis to determine the effects of size, support, and K dopant on Ru activity for levulinic acid hydrogenation to γ -valerolactone", *Journal of Catalysis*, v. 326, pp. 69-81.
- CENTI, GABRIELE; RUTGER A. van SANTEN, 2007. "Catalysis for Renewables: From Feedstock to Energy Production", 1^o Edição, *WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*.
- CHALID, M.; BROEKHUIS, A. A.; HEERES, H. J., 2011. "Experimental and kinetic modeling studies on the biphasic hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone using a homogeneous water-soluble Ru-(TPPTS) catalyst", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 341, pp. 14-21.
- CHANG, CHUN; MA, XIAOJIAN; CEN PEILIN, 2006. "Kinetics of Levulinic Acid Formation from Glucose Decomposition at High Temperature", *Chinese J. Chem. Eng.*, 14 (5) 708-712.
- CHE, S. N.; A. E. GARCIA-BENNETT *et al.*, 2003. "Synthesis of large-pore Ia(3)overbard mesoporous silica and its tubelike carbon replica", *Angewandte Chemie-International Edition*, 42, 33, p. 3930-3934.
- CHEN, G. J., 1996. "Carbide and Nitride Overlayers on Early Transition Metal Surface: Preparation, Characterization, and Reactivities". *Chem. Rev.*, v. 96, p. 1477-1498.
- DHANDAPANI, B., ST. CLAIR, T., OYAMA, S.T., 1998. "Simultaneous Hydrodesulfurization, Hydrodeoxygenation, and Hydrogenation with Molybdenum Carbide". *Appl. Cat. A*, v. 168, p. 219-228.
- DARMSTADT, H.; C. ROY; S. KALIAGUINE; T. W. KIM; R. RYOO, 2003. "Surface and pore structures of CMK-5 ordered mesoporous carbons by adsorption and surface spectroscopy", *Chemistry of Materials*, 15, 17, p. 3300-3307.
- DELHOMME, C.; SCHAPER LA.; ZHANG, M. P.; SIEBER, G. R.; BOTZ, D. W.; KÜHN, F. E., 2013. "Catalytic hydrogenation of levulinic acid in aqueous phase", *Journal of Organometallic Chemistry*, v. 724, pp. 297-299.

- DHEPE, PARESH LAXMIKANT; RAMAKANTA SAHU, 2010. "A solid-acid-based process for the conversion of hemicelluloses", *Green Chem.*, 12, p. 2153–2156.
- EDWARDS, I. A. S., 1989. "Structure in Carbons and carbon forms". In: HARRY, M. (Ed). *Introduction to Carbon Science*. London, Butterworths, p. 1-30.
- FANTINI, C. *et al.*, 2007. "Characterization of DNA-wrapped carbon nanotubes by resonance Raman and optical absorption spectroscopies", *Chemical Physics Letters*, v. 439, pp. 138-142.
- FIGUEIREDO, J. F., PEREIRA, M. F. R., FREITAS, M. M. A., ÓRFÃO, J. J. M., 1999. "Modification of the surface chemistry of activated carbons", *Carbon*, v. 37, pp. 1379-1389.
- FUERTES, ANTONIO B., 2004. "Synthesis of ordered nanoporous carbons of tunable mesopore size by templating SBA-15 silica materials", *Microporous and Mesoporous Materials* 67, p. 273-281.
- GALLETTI, A.M.R., ANTONETTI, C., DE LUISE, V., MARTINELLI, M., 2012, "A sustainable process for the production of γ -valerolactone by hydrogenation of biomass-derived levulinic acid", *Green Chemistry*, v. 14, pp. 688 – 694.
- GARCIA, A., NIETO, A., VILA, M., VALLET-REGI, M., 2013, "Easy synthesis of ordered mesoporous carbon containing nickel nanoparticles by a low temperature hydrothermal method", *Carbon*, v. 51, pp. 410–418.
- GIRISUTA, B., JANSSEN, L. P. B. M., HEERES, H.J., 2006, "A Kinetic Study on the Conversion of Glucose to Levulinic Acid", *Chemical Engineering Research and Design*, v. 84(A5), pp. 339–349.
- HARA, MICHIKAZU *et al.*, 2004. "A Carbon Material as a Strong Protonic Acid", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43, p. 2955 –2958.
- HENGNE, A.M., RODE, C.V., 2012, "Cu–ZrO₂ nanocomposite catalyst for selective hydrogenation of levulinic acid and its ester to γ -valerolactone", *Green Chemistry*, v. 14, pp.1064–1072.
- HOU, K., ZHANG, A., Gu, L., LIU, M. Guo, X., 2012. "Efficient synthesis and sulfonation of ordered mesoporous carbon materials", *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 377, pp. 18-26.

- HUBER, GEORGE W., JAMES A. DUMESIC, 2006a. "An overview of aqueous-phase catalytic processes for production of hydrogen and alkanes in a biorefinery". *Catalysis Today*, 111, p. 119–132.
- HUBER, GEORGE W.; SARA IBORRA; AVELINO CORMA, 2006b. "Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering", *Chem. Rev.*, 106, p. 4044-4098.
- JOO, S. H.; JUN S.; RYOO, R., 2001a. "Synthesis of ordered mesoporous carbon molecular sieves CMK-1", *Microporous and Mesoporous Materials*, 44, 153-158.
- JOO, S. H.; SEONG JAE CHOI *et al.*, 2001b. "Ordered nanoporous arrays of carbon supporting high dispersions of platinum nanoparticles", *Nature*, vol. 412, p. 169-172.
- JUN, S.; S. H. JOO *et al.*, 2000. "Synthesis of new, nanoporous carbon with hexagonally ordered mesostructure", *Journal of the American Chemical Society*, 122, 43, p. 10712-10713.
- KIM, MINSUK; SUK BON YOON *et al.*, 2003. "Synthesis and characterization of spherical carbon and polymer capsules with hollow macroporous core and mesoporous shell structures", *Microporous and Mesoporous Materials*, 63 p. 1-9.
- KIM, TAE-WAN; LEONID A. SOLOVYOV, 2006. "Synthesis and characterization of large-pore ordered mesoporous carbons using gyroidal silica template", *Journal of Materials Chemistry*, 16, p. 1445–1455.
- KIM, SEONG-SU; THOMAS J. PINNAVAIA, 2001. "A low cost route to hexagonal mesostructured carbon molecular sieves", *Chem. Commun.*, p. 2418–2419.
- KRUK, MICHAL; MIETEK JARONIEC; RYONG RYOO; SANG HOON JOO, 2000. "Characterization of Ordered Mesoporous Carbons Synthesized Using MCM-48 Silicas as Templates", *Journal of Physical Chemistry B*, 104, 7960-7968.
- KRUK, MICHAL; MIETEK JARONIEC; TAE-WAN KIM; RYONG RYOO, 2003. "Synthesis and Characterization of Hexagonally Ordered Carbon Nanopipes", *Chem. Mater.*, 15, p. 2815-2823.
- LANGE, JEAN-PAUL, 2007. "Lignocellulose conversion: an introduction to chemistry, process and economics", *Biofuels, Bioprod. Bioref.*, pp. 39-48.

- LECLERCQ, G.; KAMAL, M.; LAMONIER, J.F.; FEIGENBAUM, L.; MALFOY, P., LECLERCQ, L., 1995, "Treatment of bulk group VI transition metal carbides with hydrogen and oxygen", *Applied Catalysis A*, v. 121, pp. 169-190.
- LEE, J.S.; BOUDART, M., 1985. "Hydrodesulfurization of Thiophene over Unsupported Molybdenum Carbide", *Appl. Cat.*, v. 19, p. 207-210.
- LEE, J.S., OYAMA, S.T., BOUDART, M., 1987, "Synthesis of Unsupported Powders", *Journal of Catalysis*, v. 106, pp. 125-133.
- LEE, JINWOO; SONGHUN YOON *et al.*, 2000. "Development of a New Mesoporous Carbon Using an HMS Aluminosilicate Template", *Adv. Mater.*, 12, n° 5, p. 359-362.
- LEE, JINWOO; SANGJIN HAN; TAEGHWAN HYEON, 2004. "Synthesis of new nanoporous carbon materials using nanostructured silica materials as templates", *Journal Materials Chemistry*, 14, 478-486.
- LEE, J.; K. SOHN; T. HYEON, 2002. "Low-cost and facile synthesis of mesocellular carbon foams", *Chemical Communications*, 22 , p. 2674-2675.
- LEVY, R. B.; BOUDART M., 1973. "Platinum-like behavior of tungsten carbide in surface catalysis". *Science*, v. 181, 547-549.
- LI W.; XIE, J. H.; LIN, H.; ZHOU, Q.L., 2012. "Highly efficient hydrogenation of biomass-derived levulinic acid to γ -valerolactone catalyzed by iridium pincer complexes", *Green Chemistry*, v. 14, pp. 2388 – 2390.
- LOBO, A.O., MARTIN, A.A., ANTUNES, E.F., TRAVA-AIROLDI, V.J., CORAT, E.J., 2005, "Caracterização de Materiais Carbonosos por Espectroscopia Raman", *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, v. 24, pp. 98-103.
- LU, AN-HUI; WOLFGANG SCHMIDT *et al.*, 2003. "Synthesis of ordered mesoporous carbon with bimodal pore system and high pore volume", *Adv. Mater.*, 15, n° 19, p. 1602-1606.
- MAI, E.F., 2015, "Hidrogenação do Ácido Levulínico a Gama-Valerolactona empregando carbeto de molibdênio suportado", Tese de DSc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

- MAI, E. F., MACHADO, M. M., DAVIES, T. E., SANCHEZB, J. A. L., TEIXEIRA DA SILVA, V. L. S., 2014. "Molybdenum carbide nanoparticles within carbon nanotubes as superior catalysts for γ -valerolactone production via levulinic acid hydrogenation", *Green Chemistry*, v. 16, pp. 4092-4097.
- MAMÈDE, A.S.; J.M. GIRAUDON; A. LÖFBERG; L. LECLERCQ; G. LECLERCQ, 2002. *Appl. Catal. A* 227, 73–82.
- MEDHI, 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, γ -valerolactone, 1,4-pentanediol, 2-methyl-tetrahydrofuran, and alkanes". *Top. Catal.*, v. 48, pp. 49–54.
- OLIVEIRA, B.L., 2013, "Conversão de Ácido Levulínico a Levulinato de Etila e γ -Valerolactona empregando nanotubos de carbono funcionalizados ou carbeto de molibdênio suportado em nanotubos", Tese de DSc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- OKAMURA, MAI; ATSUSHI TAKAGAKI, 2006. "Acid-Catalyzed Reactions on Flexible Polycyclic Aromatic Carbon in Amorphous Carbon", *Chem. Mater.*, 18, p. 3039-3045.
- OYAMA, S. T., 1992, "Preparation and Catalytic Properties of Transition Metal Carbides and Nitrides", *Catal. Today*, v. 15, pp. 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 Chem.*, v.14, pp. 1272.
- PUTRAKUMAR, B.; NAGARAJU, N.; KUMAR, V. P.; CHARY, K. V. CHARY, K. V. R., 2015. "Hydrogenation of levulinic acid to gamma-valerolactone over copper catalysts supported on γ -Al₂O₃", *Catalysis Today*, v. 250, pp.209–217.
- REHR,J.J.; MUSTRE de LEON,J.; ZABINSKY,S.I.; ALBERS,R.C., 1991. "Theoretical X-ray Absorption Fine Structure Standards", *Journal of the American Chemical Society*, v. 113, n. 14, p. 5135-5140.
- RINALDI, R.; SCHUTH, F., 2009, "Design of Solid Catalysts for the conversion of biomass", *Energy & Environmental Science*, v. 2, pp. 610-626.

- ROCHA, A. S.; da SILVA V. L. T.; HERBST, M. H.; FARO, J. A. C., 2004. "Low temperature low pressure benzene hydrogenation on Y zeolite-supported carbided molybdenum", *Catalysis Today*, v. 98, pp. 281–288.
- ROCHA, A. S.; da SILVA, V. T.; EON, J. G.; de MENEZES, Eon J. G.; de Menezes, S.M.C.; FARO Jr., A. C.; 2006a. "Characterization by ^{27}Al NMR, X-ray Absorption Spectroscopy, and Density Functional Theory Techniques of the Species Responsible for Benzene Hydrogenation in Y Zeolite-Supported Carbided Molybdenum Catalysts", *J. Phys. Chem. B*, v.110, pp.15803-15811.
- ROCHA, A. S.; TEIXEIRA da, V.; FARO Jr., A. F., 2006b. "Carbided Y zeolite-supported molybdenum: On the genesis of the active species, activity and stability in benzene hydrogenation", *Applied Catalysis A: General*, v. 314, pp.137–147.
- RYOO, RYONG; SANG HOON JOO; SHINAE JUN, 1999. "Synthesis of Highly Ordered Carbon Molecular Sieves via Template-Mediated Structural Transformation". *J. Phys. Chem. B*, Vol. 103, n°. 37, p. 7743-7746.
- RYOO, RYONG; SANG HOON JOO; T. TSUBAKIYAMA; O. TERASAKI, 2001. "Ordered mesoporous carbon molecular, sieves by templated synthesis: the structural varieties", *Studies in Surface Science and Catalysis*, 135.
- SAJKOWSK, D.J., OYAMA, S.T., "Catalytic hydrotreating by molybdenum carbide and nitride: unsupported Mo_2N and $\text{Mo}_2\text{CAI}_2\text{O}_3$ ", *Catalysis. Applied*, v. 134, p. 339-349, 1996.
- SCHWARTZ, V., TEIXEIRA DA SILVA, V., OYAMA, S.T., 2000, "Push–pull mechanism of hydrodenitrogenation over carbide and sulfide catalysts", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 163, pp. 251–268.
- SERP, P.; FIGUEIREDO, J. L.; 2009, "Carbon materials for catalysis", A JOHN WILEY & SONS, INC., PUBLICATION, pp. 7-11.
- SOUSA, LEANDRO ALVES, 2009a. "Hidrotratamento do Óleo de Girassol Utilizando Carbetto de Molibdênio Suportado", Dissertação de M. Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- SOUSA, RODRIGO COSTA, 2009b. "Síntese de Carbonos Mesoporosos", Dissertação de M. Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- SOUSA, L. A., 2013, "Hidrotratamento do Óleo de Girassol e Ácidos Graxos Empregando Carbetto de Molibdênio Suportado em Alumina". Tese de DSc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

- SOUSA, L.A.; ZOTIN, J.L.; TEIXEIRA, S. V., 2012, 'Hydrotreatment of sunflower oil using supported molybdenum carbide', *Applied Catalysis A: General* 449, 105–111.
- STARODUBTSEVA, E. V.; TUROVA, O. V.; VINOGRADOV, M. G.; GOSRHKOVA, L.; FERAPONTOV, V. A., 2005. "Enantioselective hydrogenation of levulinic acid esters in the presence of the Ru^{II}-BINAP-HCl catalytic system", *Russian Chemical Bulletin, International Edition*, V. 54, No. 10, pp. 2374—2378.
- SUGANUMA, SATOSHI *et al.*, 2008. "Hydrolysis of Cellulose by Amorphous Carbon Bearing SO₃H, COOH, and OH Groups", *J. Am. Chem. Soc.*, 130, p. 12787–12793
- TANG, X.; ZENG, X.; LI, Z.; HU, L.; SUN, Y.; LIU, S.; LEI, T.; LIN, L., 2014. "Production of gamma-valerolactone from lignocellulosic biomass for sustainable and chemicals supply", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 40, pp. 608–620.
- TEIXEIRA DA SILVA, V. L. S., 1994, *Síntese e Avaliação Catalítica de NbC*. Tese de D. Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- TOLMASQUIM, M. T.; GUERREIRO, A.; GORINI, R., 2007. "Matriz energética brasileira: uma prospectiva. Novos Estudos". *CEBRAP*, São Paulo, n. 79, p.47-69. Acesso em: 22 jun. 2013.
- TUKACS, J.; KIRÁLY, D.; STRÁDI, A.; NOVODARSZKI, G.; EKE, Z.; GIBÓ, G.; KÉGL, T.; MIKA, L. T., 2012. "Efficient catalytic hydrogenation of levulinic acid: a key step in biomass conversion", *Green Chemistry*, v. 14, pp. 2057 – 2065.
- UPARE, P.P., LEE, J., HWANG, D.W., HALLIGUDI, S.B., HWANG, Y.K., CHANG, J., 2011, "Selective hydrogenation of levulinic acid to gamma-valerolactone over carbon supported noble metal catalysts", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 17, pp. 287 – 292.
- VINU, A.; P. SRINIVASU; TAKAHASHI, M; MORI,T.; BALASUBRAMANIAN, V.V.; ARIGA, K., 2007. "Controlling the textural parameters of mesoporous carbon materials", *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 100, pp. 20–26.
- VOLPE, LEO; BOUDART M., 1985. "Compounds of Molybdenum and Tungsten with High Specific Surface Area", *Journal of Solid State Chemistry*, 59: 348-356.

- WETTSTEIN, S. G.; ALONSO, D. M.; GÜRBÜZ, E.; DUMESIC, J, 2012, "A roadmap for conversion of lignocellulosic biomass to chemicals and fuels", *Current Opinion in Chemical Engineering*, 1:218–224.
- XIANLONG, D.; YONGMEI, L.; JIANQIANG, W.; YONG, C.; KANGNIAN, F, 2013. "Catalytic conversion of biomass-derived levulinic acid into γ -valerolactone using iridium nanoparticles supported on carbon nanotubes", *Chinese Journal of Catalysis*, v. 34, pp. 993–1001.
- YAN, Z., LIN, L., LIU, S., 2009, "Synthesis of γ -Valerolactone by Hydrogenation of Biomass-derived Levulinic Acid over Ru/C Catalyst", *Energy & Fuels*, v. 23, pp. 3853–3858.
- YAN, K.; LIAO, J.; WU, X.; XIE, X., 2013. "A noble-metal free Cu-catalyst derived from hydrotalcite for highly efficient hydrogenation of biomass-derived furfural and levulinic acid", *RSC Adv.*, v. 3, pp. 3853-3856.
- YANG, Y.; GAO, G.; ZHANG, X.; LI, F., 2014. "Facile fabrication of composition tuned Ru–Ni bimetallics in ordered mesoporous carbon for levulinic acid hydrogenation", *ACS Catal.*, v. 4, pp. 1419–1425.
- YING, LI; ZHONG JIAN; YANG XIA-ZHEN; LAN GUO-JUN; TANG HAO-DONG; LIU HUA-ZHANG, 2011. "Simple synthesis of semi-graphitized ordered mesoporous carbons with tunable pore sizes", *News Carbon Materials*, 26 (2): 123-129.

APÊNDICE A

Curva de Calibração da GVL

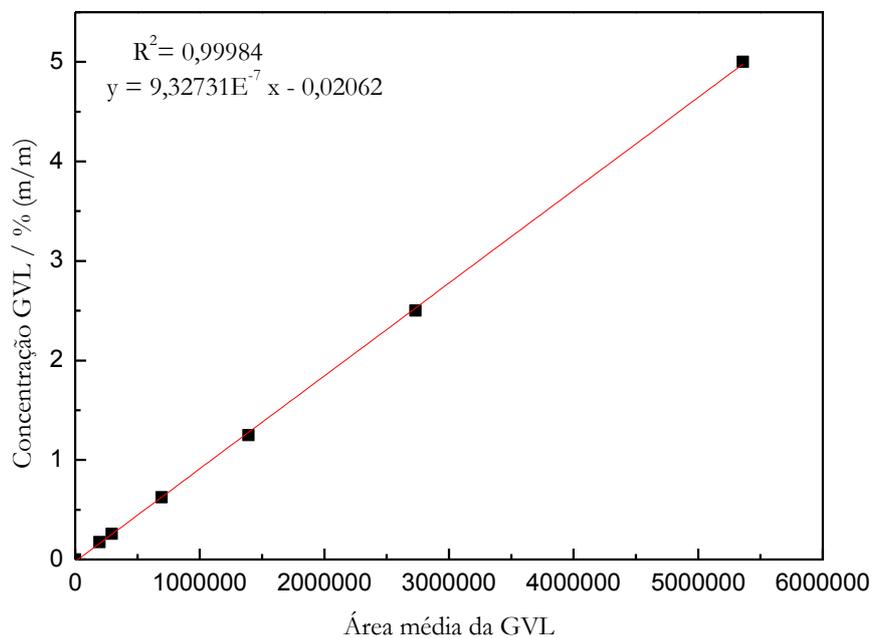


FIGURA A.1: Curva de calibração utilizada para o cálculo da seletividade a GVL.

Curva de Calibração para o A.L.

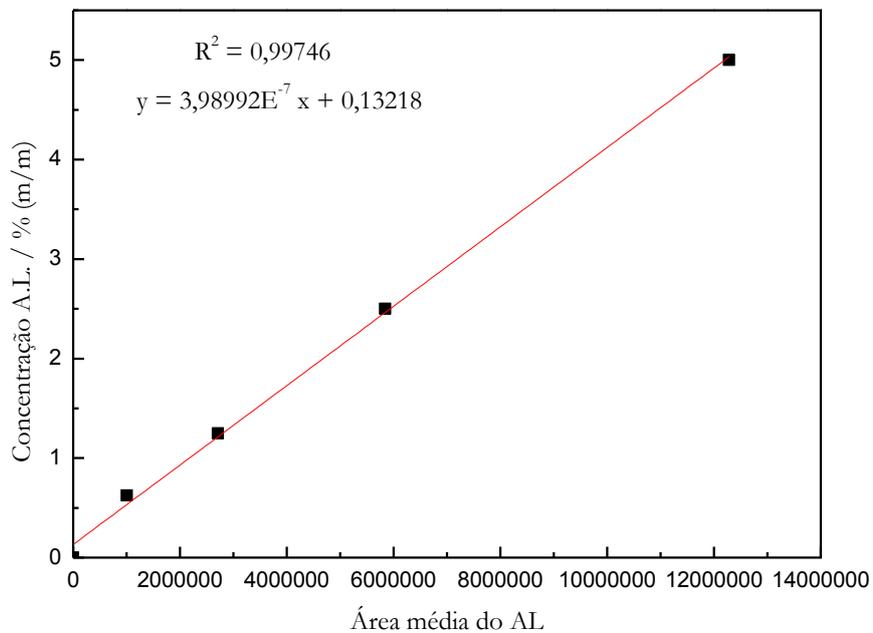


FIGURA A.2: Curva de calibração utilizada para o cálculo de conversão do ácido levulínico.

APÊNDICE B

