

HIDROGENAÇÃO DE ÁCIDO LEVULÍNICO A GAMA-VALEROLACTONA
EMPREGANDO FOSFETOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO SUPORTADOS EM
SÍLICA

Flávia Pereira de Albuquerque

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

Orientadores: Victor Luis dos Santos Teixeira
da Silva
Cristiane Assumpção Henriques

Rio de Janeiro
Julho de 2016

HIDROGENAÇÃO DE ÁCIDO LEVULÍNICO A GAMA-VALEROLACTONA
EMPREGANDO FOSFETOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO SUPOSTADOS EM
SÍLICA

Flávia Pereira de Albuquerque

DISSERTAÇÃO 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 MESTRE
EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

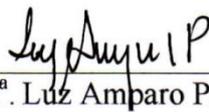
Examinada por:



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



Prof.^a Cristiane Assumpção Henriques, D.Sc.



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



Prof. Luiz Eduardo Pizarro Borges, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

JULHO DE 2016

Albuquerque, Flávia Pereira de

Hidrogenação de ácido levulínico a gama-valerolactona empregando fosfetos de metais de transição suportados em sílica / Flávia Pereira de Albuquerque – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2016

XIX, 126 p.: il.; 29,7 cm

Orientadores: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva

Cristiane Assumpção Henriques

Dissertação (mestrado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Química, 2016.

Referências Bibliográficas: p. 103-109.

1. Hidrogenação. 2. Fosfetos de metais de transição. 3. Ácido levulínico. 4. Gama-valerolactona. I. Teixeira da Silva, Victor Luis dos Santos *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

"Não há diferenças fundamentais entre o homem e os animais nas suas faculdades mentais (...) os animais, como os homens, demonstram sentir prazer, dor, felicidade e sofrimento."

Charles Darwin

Agradecimentos

Cada simples evento na minha vida foi essencial para que o hoje seja como ele é. Cada pessoa com quem interagi contribuiu para que eu seja quem sou. Por isso agradeço a todos aqueles que fizeram ou fazem parte da minha vida. Mesmo!

Dedico um agradecimento especial aos meus pais, Valdecir e Ana, por me ensinarem a viver e por valorizarem tanto e sempre o caminho da educação, à minha irmã, Lívia, que torna minha vida tão mais feliz e completa, ao meu marido, Edu, por me apoiar incondicionalmente, e a todos os meus professores, por compartilharem comigo seu conhecimento nessa jornada.

Agradeço ao meu orientador Victor, mais que pelos ensinamentos formais, por me dar a oportunidade de ser orientada por um profissional íntegro, dedicado, competente e humano.

À minha orientadora Cristiane por todo o empenho e contribuição nessa caminhada e por viabilizar muitas das caracterizações deste trabalho, e ao professor Ayres Dias do Instituto de Química da UERJ, por compartilhar conosco seu conhecimento.

O NUCAT será para mim sempre um ambiente de boas recordações. Dora, Macarrão, Ayr, Leon, Leandro, Estevão, Luana, Priscila, Rodrigo, Peter, Nathália e Débora: obrigada pelas contribuições técnicas (foram tantas! Multi, PID, TPD, GC, MS...), pelas amostras gentilmente cedidas, por começar cada dia com um café da manhã todo especial, pela companhia nos feriados e finais de semana, pelas comemorações e pelo apoio moral.

E, claro, sem os meus fiéis companheiros da carona e as amigas do café da tarde esses anos teriam sido bem menos divertidos! Sou feliz por ter convivido com cada um de vocês!

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

HIDROGENAÇÃO DE ÁCIDO LEVULÍNICO A GAMA-VALEROLACTONA
EMPREGANDO FOSFETOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO SUPORTADOS EM
SÍLICA

Flávia Pereira de Albuquerque

Julho/2016

Orientadores: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva

Cristiane Assumpção Henriques

Programa: Engenharia Química

Cinco diferentes fosfetos suportados em sílica com teor de 30% em massa foram sintetizados, caracterizados e avaliados na reação de hidrogenação de ácido levulínico a γ -valerolactona, a saber: Ni₂P, CoP, MoP, WP e Fe₂P. Os catalisadores foram preparados em duas etapas: síntese do fosfato, por impregnação ao ponto úmido seguida de calcinação, e síntese do fosfeto por redução à temperatura programada *in situ*. As amostras foram caracterizadas por fisissorção de N₂ a -196 °C, difração de Raios-X, espectrometria de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado, quimissorção de CO e dessorção de CO à temperatura programada. Foram realizados ainda experimentos de reação de superfície à temperatura programada empregando-se o catalisador 30% (m/m) Ni₂P/SiO₂. Os testes de avaliação catalítica foram conduzidos em unidade contínua, empregando-se H₂ como agente redutor e água como solvente, em condições de leito trifásico, a 30 bar, 125 °C e velocidade espacial mássica de 15 h⁻¹, nas quais os cálculos teóricos indicaram não haver limitações difusionais. O catalisador 30% (m/m) Ni₂P/SiO₂ apresentou melhor desempenho entre os fosfetos avaliados (conversão de 60%), com base na mesma massa de precursor, apresentando atividade por sítio superior ao catalisador de referência, 5% (m/m) Ru/C. No entanto, foi observado que os fosfetos suportados sofreram desativação nas condições avaliadas, devido à lixiviação da fase ativa provocada pela água e acentuada pela presença de ácido levulínico.

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

PRODUCTION OF γ -VALEROLACTONE VIA HYDROGENATION OF AQUEOUS
LEVULINIC ACID OVER SILICA SUPPORTED TRANSITION METAL
PHOSPHIDES

Flávia Pereira de Albuquerque

July/2016

Advisors: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva
Cristiane Assumpção Henriques

Department: Chemical Engineering

The following silica supported phosphides with loading of 30 wt% were prepared, characterized and evaluated for levulinic acid hydrogenation to γ -valerolactone: Ni₂P, CoP, MoP, WP and Fe₂P. The catalysts were prepared in two steps: phosphate synthesis by incipient wetness followed by calcination, and phosphide synthesis by *in situ* temperature programmed reduction. The samples were characterized by N₂ physisorption at -196 °C, X-Ray diffraction, inductively coupled plasma optical emission spectrometry, CO chemisorption and temperature programmed CO desorption. Temperature programmed surface reaction experiments were also performed with 30 wt% Ni₂P/SiO₂. The catalytic evaluation were performed in a three phase trickle bed reactor, using H₂ as hydrogen source and water as solvent, at 30 bar, 125 °C and weight hourly space velocity of 15 h⁻¹. In such conditions, theoretical calculations showed the absence of mass-transfer limitations. Among the evaluated phosphides, the best performance was obtained by 30 wt% Ni₂P/SiO₂ (conversion of 60%), based on the same weight of catalyst precursor loaded in the reactor, exhibiting a turnover frequency higher than the most effective catalyst for this reaction, 5% (m/m) Ru/C, to date. However, the supported phosphides suffered deactivation due to leaching of the active phase caused by water and increased by the presence of levulinic acid.

Sumário

Lista de figuras	xi
Lista de tabelas	xiv
Lista de abreviaturas	xvi
1. Introdução.....	1
2. Revisão bibliográfica.....	4
2.1 Reaproveitamento de biomassa lignocelulósica residual.....	4
2.2 Ácido levulínico como molécula plataforma	5
2.3 A versatilidade da gama-valerolactona	8
2.4 Hidrogenação de AL a GVL	10
2.5 Fosfatos de metais de transição.....	16
2.5.1 Catálise por fosfatos.....	18
2.5.2 Síntese	22
2.6 Suportes.....	27
3. Materiais e métodos.....	31
3.1 Materiais.....	31
3.2 Pré-tratamento do suporte	32
3.3 Síntese dos fosfatos	32
3.4 Síntese dos fosfatos	34
3.4.1 Redução à temperatura programada.....	34
3.4.2 Passivação	36
3.5 Difração de Raios-X.....	36
3.6 Espectrometria de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado	37

3.7	Fisissorção de N ₂	38
3.7.1	Método estático (isoterma completa).....	38
3.7.2	Método dinâmico (um ponto)	38
3.8	Quimissorção de CO	40
3.9	Dessorção de CO à temperatura programada.....	42
3.10	Reação de superfície à temperatura programada	42
3.11	Avaliação catalítica	45
3.11.1	Unidade experimental	45
3.11.2	Reação de hidrogenação de AL	46
3.11.3	Análise por cromatografia gasosa e espectrometria de massas.....	51
3.11.4	Determinação da energia de ativação aparente	53
3.11.5	Avaliação da existência de limitações difusionais	54
3.11.6	Determinação do erro experimental.....	57
4.	Resultados e discussão.....	59
4.1	Caracterização dos fosfatos.....	59
4.1.1	Difração de Raios-X.....	59
4.1.2	Fisissorção de N ₂	61
4.1.3	Espectrometria de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado	62
4.2	Síntese dos fosfatos	64
4.3	Caracterização dos fosfatos.....	68
4.3.1	Difração de Raios-X.....	68
4.3.2	Fisissorção de N ₂	70
4.3.3	Quimissorção de CO	71
4.3.4	Dessorção de CO à temperatura programada.....	72
4.4	Avaliação catalítica	75
4.4.1	Determinação do erro experimental	75
4.4.2	Desempenho dos fosfatos suportados em sílica.....	77

4.4.3	Influência do solvente na lixiviação da fase ativa.....	81
4.4.4	Comparação entre Ni ₂ P/SiO ₂ e Ni ₂ P/C e Ni ₂ P mássico.....	84
4.4.5	Comparação entre 30% (m/m) Ni ₂ P/SiO ₂ e 5% (m/m) Ru/C	86
4.4.6	Distribuição de produtos	88
4.4.7	Cinética de desativação e energia de ativação aparente.....	92
4.4.8	Avaliação da existência de limitações difusionais	96
4.5	Reação de superfície à temperatura programada	97
	Conclusões.....	101
	Referências bibliográficas	103
	Anexo A: Tabela para teste F de Fisher	110
	Apêndice A: Caracterizações de amostras adicionais	111
	Apêndice B: Cálculo da composição de fosfatos e fosfatos suportados.....	115
	Apêndice C: Cromatogramas e fragmentogramas típicos	117
	Apêndice D: Informações complementares sobre o TPSR	123

Lista de figuras

Figura 1.1 – Oferta mundial de energia primária (porcentagens à direita são referentes ao ano de 2012) [1].	1
Figura 1.2 – Evolução das emissões de CO ₂ [2].	2
Figura 2.1 – Conversão de celulose e hemicelulose em ácido levulínico. Adaptado de ALONSO <i>et al.</i> [4].	7
Figura 2.2 – Exemplos de derivados de ácido levulínico. Adaptado de <i>U.S. Department of Energy</i> [14].	7
Figura 2.3 – Produtos da hidrogenação de AL. Adaptado de CORMA <i>et al.</i> [5].	8
Figura 2.4 – Rotas de produção de GVL por hidrogenação de AL. Adaptado de WRIGHT e PALKOVITS [6].	10
Figura 2.5 – Mecanismo de reação de hidrogenação de AL a GVL proposto por YAN <i>et al.</i> [19]. Adaptado de LIGUORI <i>et al.</i> [20].	12
Figura 2.6 – Produção de GVL utilizando ácido fórmico como fonte de hidrogênio. ...	14
Figura 2.7 – Estrutura geral dos fosfetos, tipo prisma trigonal e tetradecaedro [7].	17
Figura 2.8 – Diferentes estruturas cristalinas de fosfetos ricos em metal [7,38].	17
Figura 2.9 – Quantitativo de publicações relacionadas a fosfetos e catálise por ano [49].	19
Figura 2.10 – Tipos de sítios de Ni no Ni ₂ P. Átomos de níquel em azul e de fósforo em branco [7].	20
Figura 2.11 – Perfil do sinal do íon m/z = 28 durante TPD-CO no Ni ₂ P/C, incluindo decomposição dos picos experimentais. Adaptado de FEITOSA <i>et al.</i> [52].	21
Figura 2.12 – Metodologia típica de síntese de um fosfeto de metal de transição suportado.	23
Figura 2.13 – Perfil de formação de água durante TPR de precursor de 30% (m/m) Ni ₂ P/SiO ₂ a diferentes taxas de aquecimento [59].	24
Figura 2.14 – Diagrama de fases para Ni-P [70].	25

Figura 2.15 – Padrões de difração de Raios-X do catalisador 25% (m/m) $\text{Co}_x\text{P}/\text{SiO}_2$, empregando-se diferentes razões P/Co na síntese do precursor [57].	26
Figura 3.1 – Fluxograma simplificado da unidade multipropósito.	34
Figura 3.2 – Perfil típico do sinal do íon $m/z = 28$ registrado durante procedimento de fisissorção <i>in situ</i> de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$.	39
Figura 3.3 – Perfil típico do sinal do íon $m/z = 28$ registrado durante procedimento de quimissorção <i>in situ</i> de CO em fosfetos.	41
Figura 3.4 – Representação do reator utilizado para os testes de TPSR.	43
Figura 3.5 – Posições das válvulas de entrada (V1) e de saída (V2) do reator e indicação dos gases utilizados durante cada etapa do TPSR.	44
Figura 3.6 – Reprodução da tela principal do sistema supervisor da unidade de avaliação catalítica PID Microactivity Efficient.	46
Figura 3.7 – Desenho esquemático do reator carregado.	47
Figura 3.8 – Possíveis tipos de escoamento presentes em leito trifásico de escoamento descendente. Região vermelha corresponde às condições experimentais adotadas. Adaptado de FROMENT [83].	50
Figura 4.1 – Difratoformas de Raios-X de amostras de sílica (a) e dos fosfatos de Ni (b), Mo (c), Co (d), Fe (e) e W (f), suportados em sílica.	59
Figura 4.2 – Isoterma típica de adsorção de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ para as amostras $\text{Me}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$, obtida para $\text{Mo}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$.	61
Figura 4.3 – Representação esquemática dos diferentes graus de recobrimento da sílica, resultando em amostras de diferentes valores de área específica.	62
Figura 4.4 – Perfis de formação de água durante a síntese de Ni_2P (a), MoP (b), CoP (c), Fe_2P (d) e WP (e) suportados em sílica.	65
Figura 4.5 – Perfil de formação de fosfina (PH_3) durante a síntese de Ni_2P (a), MoP (b), CoP (c), Fe_2P (d) e WP (e) suportados em sílica.	66
Figura 4.6 – Difratoformas de amostras de sílica (a), Ni_2P (b), MoP (c), CoP (d), Fe_2P (e) e WP (f), suportados em sílica, e seus respectivos padrões de difração.	69
Figura 4.7 – Perfil do sinal do íon $m/z = 28$ durante TPD-CO dos fosfetos Ni_2P (a), MoP (b), CoP (c), Fe_2P (d) e WP (e), suportados em sílica.	73
Figura 4.8 – Decomposição do sinal do íon $m/z = 28$ obtido durante TPD-CO nos fosfetos Ni_2P (a), MoP (b), CoP (c) suportados em sílica.	74
Figura 4.9 – Conversão de AL em função do tempo para fosfetos suportados em sílica (WHSV 15 h^{-1} , 30 bar, $125\text{ }^\circ\text{C}$, 7 h de duração).	78

Figura 4.10 – Conversão de AL em função do tempo para Ni ₂ P e MoP suportados em sílica (WHSV 15 h ⁻¹ , 30 bar, 125 °C, 24 h de duração).....	79
Figura 4.11 – Aspecto do efluente coletado durante teste com Fe ₂ P/SiO ₂ imediatamente após o término do experimento (WHSV 15 h ⁻¹ , 30 bar, 125 °C).....	80
Figura 4.12 – Aspecto dos efluentes obtidos durante testes catalíticos empregando-se, da esquerda para a direita, fosfeto de Ni, Mo, W, Fe e Co suportado em sílica.	81
Figura 4.13 – Aspecto dos filtrados obtidos após teste de lixiviação empregando-se Ni ₂ P/SiO ₂ e solução contendo 5% (m/m) de AL em água (à esquerda) e dioxano (à direita).....	82
Figura 4.14 – Conversão de AL em função do tempo para Ni ₂ P suportado em sílica e em carvão ativado (WHSV 15 h ⁻¹ , 30 bar, 125 °C).	85
Figura 4.15 – Conversão de AL em função do tempo empregando-se 5% (m/m) Ru/C e 30% (m/m) Ni ₂ P/SiO ₂ (WHSV 15 h ⁻¹ , 30 bar, 120 °C).	87
Figura 4.16 – Distribuição de produtos obtida para diferentes catalisadores e para o teste branco.	88
Figura 4.17 – Cromatograma do produto de reação de hidrogenação de AL empregando-se 5% (m/m) Ru/C (WHSV 20 h ⁻¹ , 30 bar, 130 °C, conversão de 82%).	89
Figura 4.18 – Conversão e distribuição de produtos obtida para 5% (m/m) Ru/C a diferentes temperaturas (WHSV 20 h ⁻¹ , 30 bar).	90
Figura 4.19 – Fragmentograma de composto não identificado presente nos produtos de reação de hidrogenação de AL a GVL.	90
Figura 4.20 – Proposta de fragmentação do ácido γ -hidroxivalérico.	91
Figura 4.21 – Conversão de AL em função do tempo para Ni ₂ P/SiO ₂ a diferentes temperaturas de reação (WHSV 15 h ⁻¹ , 30 bar).....	92
Figura 4.22 – Conversão de AL em função da temperatura de reação para 5% (m/m) Ru/C (WHSV 20 h ⁻¹ , 30 bar).	94
Figura 4.23 – Correlação entre $\ln[-\ln(1-X_A)]$ e $1000/T$ para 30% (m/m) Ni ₂ P/SiO ₂ e 5% (m/m) Ru/C. Linhas contínuas representam o ajuste linear dos dados.	95
Figura 4.24 – Sinais registrados durante TPSR de AL puro empregando-se Ni ₂ P/SiO ₂ . 98	
Figura 4.25 – Produção de GVL, 1,4-pentanodiol e MTHF a partir de AL Adaptado de BOZELL <i>et al.</i> [99].	99

Lista de tabelas

Tabela 2.1 – Propriedades físicas do ácido levulínico [11–13].	6
Tabela 2.2 – Propriedades físicas de GVL e etanol [11,15].	9
Tabela 2.3 – Caracterização de Ni ₂ P/SiO ₂ e Fe ₂ P/SiO ₂ . Adaptado de ZHAO <i>et al.</i> [50]	19
Tabela 3.1 – Reagentes, proporções molares e quantidade de matéria empregados na síntese dos fosfatos suportados em sílica.	33
Tabela 3.2 – Condições padrão para TPR.	34
Tabela 3.3 – Soluções ácidas empregadas na digestão das amostras Me _x P _y O _z /SiO ₂ .	37
Tabela 3.4 – Condições gerais para os testes com fosfatos suportados em sílica.	48
Tabela 3.5 – Condições gerais para os testes com 5% Ru/C.	49
Tabela 3.6 – Notação adotada para o cálculo dos parâmetros cinéticos.	53
Tabela 4.1 – Área específica do suporte e dos fosfatos suportados.	61
Tabela 4.2 – Composição mássica dos fosfatos suportados.	63
Tabela 4.3 – Proporção molar Me:P teórica e real dos fosfatos sintetizados.	63
Tabela 4.4 – Teor mássico de fosfeto suportado em sílica, calculado a partir dos resultados de ICP-OES.	64
Tabela 4.5 – Estrutura cristalina e tamanho de cristalito das amostras Me _x P/SiO ₂ .	69
Tabela 4.6 – Área específica dos fosfatos suportados em sílica.	70
Tabela 4.7 – Quimissorção de CO e dispersão dos fosfatos suportados em sílica.	71
Tabela 4.8 – Concentração de sítios de diferentes naturezas e/ou intensidades presentes em alguns fosfatos suportados em sílica, em μmolCO/g.	75
Tabela 4.9 – Resultados de conversão de AL em função do tempo para as quatro réplicas.	76
Tabela 4.10 – Estimadores e tratamento estatístico para cada amostragem.	76
Tabela 4.11 – Valores de F calculados para cada par de variâncias.	77
Tabela 4.12 – Concentração de metal nos efluentes coletado após teste de 7 h a WHSV 15 h ⁻¹ , 30 bar e 125 °C, com 5% (m/m) AL/H ₂ O como carga.	81

Tabela 4.13 – Concentração de metal nos efluentes coletado após de 7 h de reação a WHSV 15 h^{-1} , 30 bar e $125 \text{ }^\circ\text{C}$, com 5% (m/m) AL/ H_2O como carga.....	86
Tabela 4.14 – TOF calculado para as amostras $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ e Ru/C (WHSV 15 h^{-1} , 30 bar, $120 \text{ }^\circ\text{C}$).....	88
Tabela 4.15 – Parâmetros e R^2 obtidos para o modelo de desativação de ordem zero... 93	
Tabela 4.16 – Parâmetros cinéticos estimados.	95
Tabela 4.17 – Variáveis empregadas no cálculo dos critérios de Mears e Weisz-Prater.	96
Tabela 4.18 – Valores calculados para os critérios de Mears e Weisz-Prater.	97

Lista de abreviaturas

2-MTHF	2-metiltetraidrofurano
4,6-DMDBT	4,6-dimetildibenzotiofeno
A	Área do pico cromatográfico
A_{cal}	Área média dos picos de calibração de N_2
A_i	Área do pico i
AL	Ácido levulínico
$A_{máx}$	Área máxima (média das áreas dos picos de injeção de CO correspondentes à saturação)
A_{N_2}	Área de cobertura de uma molécula de N_2
ASAP	<i>Accelerated Surface Area and Porosity</i>
B.E.T.	Brunauer, Emmett e Teller
C_A	Concentração de AL
C_{A0}	Concentração inicial de AL (na carga)
$C_{A,b}$	Concentração de AL na fase <i>bulk</i>
$C_{A,s}$	Concentração de AL na superfície do catalisador
CG	Cromatografia gasosa ou cromatógrafo a gás
CG/EM	Cromatografia gasosa e espectrometria de massas ou cromatógrafo gasoso com espectrômetro de massas acoplado
D_b	Difusividade no <i>bulk</i> (AL em água)
$D_{b,e}$	Difusividade efetiva para difusão no <i>bulk</i>
D_e	Difusividade efetiva do AL
DFT	Teoria do funcional de densidade
$D_{k,e}$	Difusividade efetiva para difusão de Knudsen
dp	Diâmetro de partícula
DRX	Difração de Raios-X
EM	Espectrometria de massas ou espectrômetro de massas
E_a	Energia de ativação aparente

f	Fator cromatográfico
F	Variável normalizada do teste F de Fisher
F_{A0}	Vazão molar de AL
FCC	Craqueamento catalítico fluidizado
FI	Indicador de vazão
FIC	Controlador e indicador de vazão
FID	Detector por ionização de chama
G	Velocidade mássica do gás
G_L	Velocidade mássica do líquido
GVL	γ -valerolactona
HDN	Hidrodessulfurização
HDO	Hidrodessulfurização
HDS	Hidrodessulfurização
HDT	Hidrotratamento
ICP-OES	Espectrometria de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado
JCPDS-ICDD	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards – International Center for Diffraction Data</i>
k	Velocidade específica de reação
k_0	Fator pré-exponencial da equação de Arrhenius
k_c	Coefficiente de transferência de massa
L	Vazão volumétrica do líquido
M	Massa molar da espécie em difusão
m/z	Razão massa/carga de um íon
m_{cat}	Massa de catalisador
m_i	Massa do componente i
MM	Massa molar
n	Ordem de reação
N_A	Número de Avogadro
n_{cal}	Quantidade de matéria injetada para calibração
n_{des}	Quantidade de matéria de N_2 dessorvido
n_{CO}^{loop}	Quantidade de matéria de CO contida no <i>loop</i>
P	Pressão
P_{abs}	Pressão absoluta

PDF	<i>Powder Diffraction File</i>
Q_0	Vazão da carga
QuimCO	Quimissorção de CO
Q_V	Vazão volumétrica do gás
r	Raio da partícula
R	Constante universal dos gases ideais
$-r_A$	Taxa de reação de hidrogenação de AL
s^2	Variância amostral
SA	Solução ácida
S_g	Área específica
$s_{\bar{x}}$	Desvio padrão amostral
T	Temperatura
TE	Termopar
TIC	Controlador e indicador de temperatura
TOF	<i>Turnover frequency</i>
TPD-CO	Dessorção de CO à temperatura programada
TPR	Redução à temperatura programada
TPSR	Reação de superfície à temperatura programada
u.a.	Unidade arbitrária
V1	Válvula 1
V2	Válvula 2
V_A	Volume molar do AL
V_{loop}	Volume do loop
w	Massa de catalisador
WHSV	Velocidade espacial mássica
x	Teor mássico de fase ativa
\bar{x}	Média amostral
X_0	Conversão inicial de AL
X_A	Conversão de AL
Y	Porcentagem de área
y_{CO}	Fração volumétrica de CO
θ	Fração de vazios (porosidade)
μ_w	Viscosidade dinâmica da água

ρ_b	Massa específica aparente do leito
ρ_c	Massa específica real do catalisador
ρ_c^{ap}	Massa específica aparente do catalisador
ρ_g	Massa específica do gás
ρ_{liq}	Massa específica do líquido
σ^2	Variância verdadeira
τ	Fator de tortuosidade dos poros
φ	Grau de liberdade
Ω	Área da seção reta do reator

Capítulo 1

Introdução

O crescimento da população mundial e a melhoria da qualidade de vida das pessoas agravam os impactos antropogênicos ao meio ambiente, já que implicam em aumento da demanda energética e da geração de resíduos, dentre muitos outros efeitos. Conforme se pode observar na Figura 1.1, entre 2002 e 2012 a oferta mundial de energia primária aumentou em 29% [1], impulsionada principalmente pelo desenvolvimento econômico global e pelo crescimento populacional.

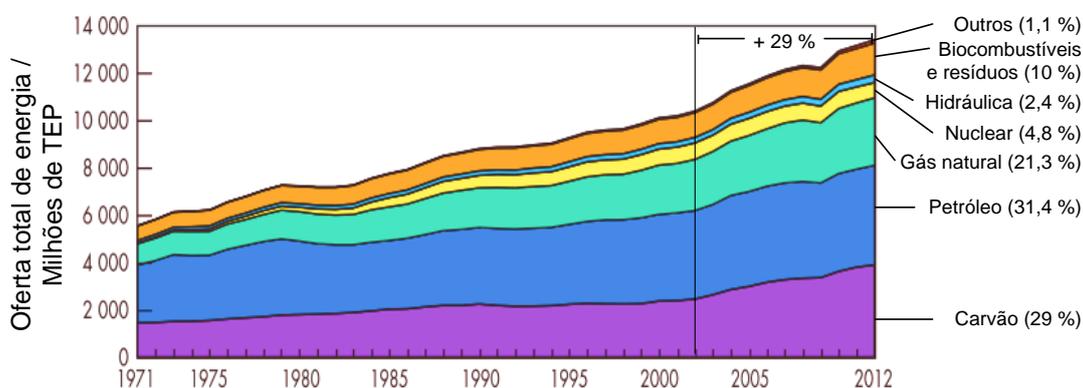


Figura 1.1 – Oferta mundial de energia primária (porcentagens à direita são referentes ao ano de 2012) [1].

Na figura acima, ‘Carvão’ inclui também turfa e óleo de xisto, e a categoria ‘Outros’ inclui fontes geotérmicas, solar, eólica etc. Uma vez que 82% da energia produzida no mundo provêm da queima de combustíveis fósseis [1], observa-se que o aumento da oferta de energia vem acompanhado por um expressivo aumento nas emissões de CO₂, conforme apresentado na Figura 1.2.

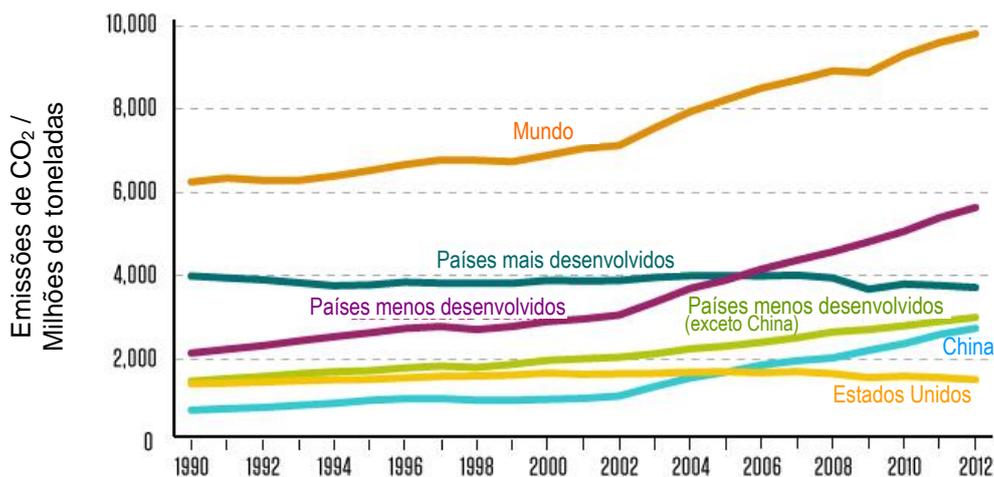


Figura 1.2 – Evolução das emissões de CO₂ [2].

Nota-se que enquanto o nível de emissão de CO₂ correspondente ao grupo dos países desenvolvidos se mantém estável, os países em desenvolvimento emitem cada vez mais CO₂, já tendo ultrapassado as emissões dos países desenvolvidos, em números absolutos [2].

Tendo em vista que 98% do crescimento populacional global ocorre em países considerados menos desenvolvidos [2] e que tais países buscam nas fontes de energia mais baratas a solução para o aumento de demanda que vêm enfrentando, como é o caso da exploração de carvão na China, o cenário ambiental que se projeta é preocupante. Este é um dos fatores que impulsionam o desenvolvimento de tecnologias de geração de energia a partir de fontes renováveis.

Nesse contexto, a biomassa residual figura como uma matéria-prima abundante e barata, capaz de suprir parte da nova demanda por energia [3], por meio de incineração com aproveitamento energético, geração de biocombustíveis diversos (bio-óleo, biogás, bioetanol) ou ainda como matéria-prima para geração de produtos de maior valor agregado. No entanto, um dos maiores desafios para a conversão de biomassa em combustíveis ou químicos é o desenvolvimento de processos economicamente viáveis com alto rendimento [4].

Entre os processos de conversão de biomassa lignocelulósica está o de produção de γ -valerolactona (GVL) a partir da celulose ou hemicelulose, por rotas catalíticas. A hidrólise ácida desses componentes da biomassa leva à produção de ácido levulínico (AL), que ao ser hidrogenado gera GVL, um composto estável, de baixa toxicidade e grande versatilidade, com potencial aplicação como aditivo para gasolina, solvente

industrial ou intermediário para a produção de químicos ou hidrocarbonetos de maior densidade energética, inclusive alcanos na faixa de gasolina e diesel [5,6].

Catalisadores à base de metais nobres vêm sendo testados na hidrogenação de AL, obtendo-se bons desempenhos sob as mais diversas condições de reação [6]. No entanto, uma vez que os metais nobres são escassos e caros, a sua utilização deve ser evitada [6]. Sabendo-se que os fosfetos de metais de transição possuem características metálicas e que são ativos em diversas reações de hidrogenação de hidrocarbonetos [7], objetivou-se nesta dissertação avaliar o desempenho de diversos fosfetos de metais de transição na hidrogenação de AL a GVL.

Cinco diferentes fosfetos suportados em sílica e com teor de 30% em massa foram avaliados, a saber: Ni₂P, CoP, MoP, WP e Fe₂P.

Os catalisadores sintetizados foram caracterizados química, física e texturalmente, a fim de correlacionar as suas propriedades com o desempenho observado nos testes catalíticos. Para efeito de comparação, foram realizados também testes de avaliação catalítica empregando-se 5% (m/m) Ru/C, que atualmente oferece o melhor desempenho para a reação. Assim, foi possível avaliar os fosfetos quanto à atividade, seletividade e estabilidade, frente aos resultados obtidos utilizando-se rutênio como fase ativa.

Com isso, espera-se contribuir para o desenvolvimento de processos economicamente viáveis de produção de insumos químicos a partir de biomassa residual, promovendo a geração de energia e a produção de insumos químicos por meio do aproveitamento de resíduos.

Capítulo 2

Revisão bibliográfica

2.1 Reaproveitamento de biomassa lignocelulósica residual

Dados do *United Nations Environment Program* [8] apontam que em 2011 foram produzidas 5 bilhões de toneladas de biomassa residual no mundo, com potencial energético equivalente a 1,5 bilhão de toneladas de petróleo, o que corresponde a 25% da produção anual de petróleo. Parte deste resíduo agrícola é deixada no campo, sendo queimada a céu aberto ou sofrendo degradação natural, servindo como fonte de nutrientes e reduzindo a erosão do solo.

Aproveitar o conteúdo energético dos resíduos é tanto uma oportunidade econômica, por promover a utilização de matéria-prima barata e amplamente disponível, quanto um avanço do ponto de vista ambiental, pois permite que os resíduos deixem de ser um passivo ambiental e reduz a demanda por combustíveis fósseis. Adicionalmente, o dilema dos usos múltiplos da terra é amenizado, já que nessa abordagem, não há necessidade de plantio de espécies dedicadas à produção de combustíveis ou químicos, deixando o solo livre para o plantio voltado para a alimentação humana e animal.

Entre as tecnologias para reaproveitamento de biomassa lignocelulósica, encontram-se:

- Produção de combustíveis a partir de gaseificação e pirólise;
- Produção de etanol de 2ª geração;
- Incineração com aproveitamento energético;
- Obtenção de produtos de alto valor agregado por meio de rotas catalíticas.

A biomassa lignocelulósica possui três componentes principais: celulose, hemicelulose e lignina. A celulose é um polímero formado por unidades de β -D-glicopirranose conectadas por ligações glicosídicas, correspondendo a 30-50% (m/m) da biomassa lignocelulósica e dando origem à glicose por hidrólise ácida ou enzimática [4].

A hemicelulose é um polímero amorfo constituído por unidades de açúcares C5 e C6, em proporções que variam em função do tipo de biomassa [9]. Corresponde a 15-30% (m/m) da biomassa lignocelulósica [4] e é mais reativa que a celulose, sendo mais facilmente extraída da biomassa. Tradicionalmente, a produção de xilose, uma pentose, é associada à hidrólise da hemicelulose.

Já a lignina é um polímero amorfo composto por diversos monômeros aromáticos, correspondendo a 15-30% (m/m) da biomassa lignocelulósica. Embora a lignina possa ser convertida em compostos de maior valor agregado, a heterogeneidade de sua estrutura e a sua variada composição tornam o seu processamento mais complexo que o das demais frações [4,10].

Em geral, a biomassa lignocelulósica é processada em duas etapas: a primeira consiste em um pré-tratamento para lavagem e purificação, seguida de hidrólise para separação das três frações, a fim de processar cada uma delas nas condições adequadas, aumentando a eficiência global do processo de reaproveitamento [4,10]; na segunda, ocorre a hidrólise ácida de celulose e hemicelulose em glicose e xilose, respectivamente, que podem então ser convertidas em AL [4,11].

2.2 Ácido levulínico como molécula plataforma

O ácido levulínico é um composto orgânico bifuncional, de fórmula $C_5H_8O_3$, que apresenta um grupamento cetona e um ácido carboxílico. É solúvel em água e em solventes orgânicos polares, possui alta temperatura de ebulição (246 °C) e cristaliza à temperatura ambiente devido à sua temperatura de fusão relativamente baixa (33 °C) [11,12]. As principais propriedades físicas do AL são apresentadas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Propriedades físicas do ácido levulínico [11–13].

Propriedade física	Valor
Massa molar	116,12 g/mol
pKa	4,59
Temperatura de fusão	33 °C
Temperatura de ebulição	246 °C
Densidade	1,14
Solubilidade (em água e em solventes orgânicos polares)	Solúvel
Índice de refração (20 °C)	1,447
Calor de vaporização (150 °C)	0,58 kJ/mol
Calor de fusão	79,8 kJ/mol

O *U.S. Department of Energy* classifica o ácido levulínico como uma das doze moléculas plataforma de grande interesse industrial produzidas a partir de matérias primas renováveis. Por possuir múltiplos grupos funcionais, pode dar origem a novas famílias de produtos químicos [14], como solventes, flavorizantes alimentícios [5], intermediários farmacêuticos, defensivos agrícolas, monômeros petroquímicos ou aditivos de combustíveis [6,11].

Diante da oportunidade e da necessidade de produção de químicos em larga escala a partir de matérias primas renováveis, o conceito de biorrefinaria está sendo desenvolvido. Inspirada no modelo atual de refinaria de petróleo, uma biorrefinaria é uma instalação industrial capaz de processar múltiplas cargas de origem renovável objetivando a produção de combustíveis, produtos químicos, calor e energia, empregando para tal um conjunto de processos de conversão que agreguem valor à biomassa, otimizando a variedade de produtos a fim de minimizar a quantidade de resíduos e maximizar a lucratividade da instalação [10].

A obtenção de AL a partir da celulose ocorre por meio de uma série de reações de hidrólise ácida, passando pela formação de glicose, uma hexose, que é convertida em ácido levulínico com formação de quantidade equimolar de ácido fórmico [4,14]. A obtenção a partir da hemicelulose também se inicia pela hidrólise ácida, formando xilose, uma pentose, porém requer uma etapa adicional de redução do intermediário furfural, não ocorrendo formação de ácido fórmico [4]. As rotas reacionais simplificadas são representadas na Figura 2.1.

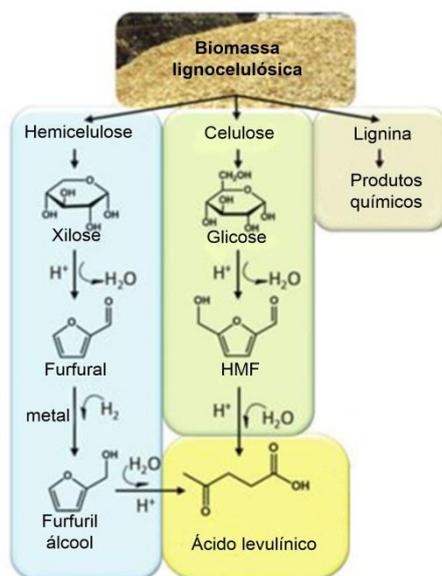


Figura 2.1 – Conversão de celulose e hemicelulose em ácido levulínico. Adaptado de ALONSO *et al.* [4].

Assim, o AL pode ser obtido praticamente a partir de qualquer açúcar produzido na biorrefinaria e, por possuir dois grupos funcionais (cetona e ácido carboxílico), pode dar origem a uma série de famílias de diferentes compostos. Por essas razões, o AL é considerado um composto de importância central na biorrefinaria, sendo estrategicamente adotado como matéria-prima para a produção de diversos químicos, como os exibidos na Figura 2.2. As espécies circuladas são aquelas já produzidas em escala comercial [14], a partir de diferentes reagentes e processos.

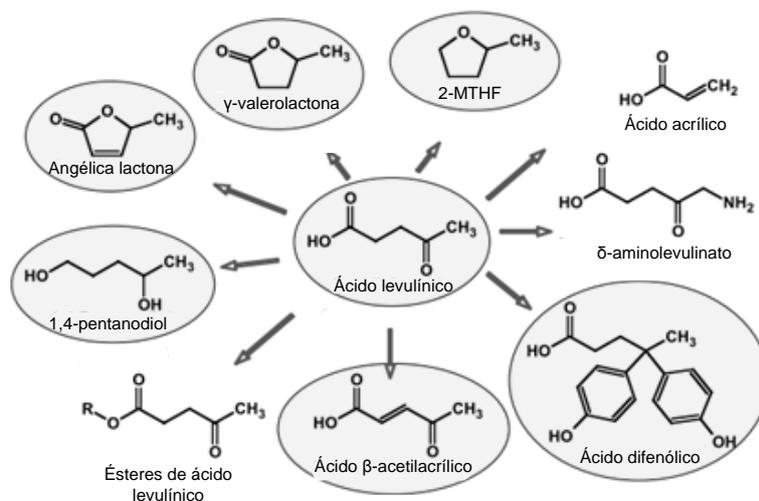


Figura 2.2 – Exemplos de derivados de ácido levulínico. Adaptado de *U.S. Department of Energy* [14].

A desidratação do AL leva à produção de angélica lactona, que pode ser facilmente obtida por destilação atmosférica de AL em presença de ácido sulfúrico ou fosfórico, ou por destilação a vácuo [5]. Por essa razão, amostras comerciais de AL, com pureza de 98%, apresentam pequenas quantidades de angélica lactona resultantes do processo de produção e purificação do AL.

Diferentes produtos podem ser obtidos por meio da redução do AL, conforme exibido na Figura 2.3, em função das condições reacionais, do tempo de reação e do catalisador utilizado.

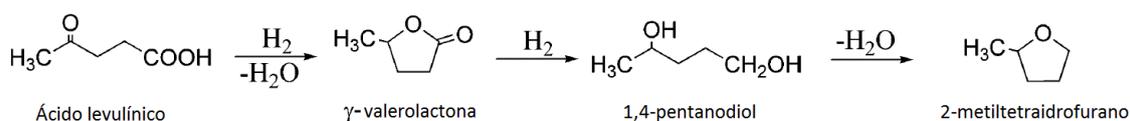


Figura 2.3 – Produtos da hidrogenação de AL. Adaptado de CORMA *et al.* [5].

2.3 A versatilidade da gama-valerolactona

A γ -valerolactona, um éster cíclico de fórmula $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$, é um composto presente naturalmente em algumas frutas, sendo atualmente utilizado como aditivo alimentício. Possui odor agradável, aspecto incolor, baixa toxicidade e alta solubilidade em água, o que facilita a biodegradação. É um composto pouco volátil e bastante estável, mesmo em presença de ar e água, o que torna seu armazenamento e transporte seguros, ainda que em grandes quantidades [4,15].

Com base em suas características, HORVÁTH *et al.* [15] propõem que a GVL seja o composto sustentável ideal para ser usado tanto como fonte de energia quanto na fabricação de produtos químicos orgânicos.

Seu alto conteúdo energético e baixa volatilidade permitem que seja misturada à gasolina, resultando em um combustível com desempenho e propriedades semelhantes às da mistura etanol/gasolina [15]. A Tabela 2.2 apresenta algumas propriedades físicas da GVL, em comparação ao etanol.

Tabela 2.2 – Propriedades físicas de GVL e etanol [11,15].

Propriedade física	GVL	Etanol
Massa molar (g/mol)	110,12	46,07
Proporção mássica C : H : O	60 : 8 : 32	52 : 13 : 35
Poder calorífico inferior (MJ/kg)	27	27
Temperatura de fusão (°C)	-31	-114
Temperatura de ebulição (°C)	207	78
Ponto de fulgor (°C)	96	13
Densidade	1,049	0,789
Pressão de vapor a 30 °C (kPa)	< 1	10
Pressão de vapor a 70 °C (kPa)	2	72
Solubilidade	Miscível em água, solúvel em etanol e acetona, pouco solúvel em CCl ₄	Miscível em água e em solventes orgânicos polares, solúvel em benzeno
Dose Letal - LD ₅₀ para ratos por via oral (mg/kg)	8.800	7.060

A baixa pressão de vapor da GVL faz com que a sua manipulação seja bastante segura. Por outro lado, sua temperatura de fusão pode representar uma barreira à sua utilização como aditivo de combustível em países frios.

Destaca-se que embora GVL e etanol sejam miscíveis em água, no caso da mistura GVL-água não ocorre formação de azeótropo, de forma que o consumo energético do processo de separação por destilação em escala industrial é muito menor, se comparado à destilação azeotrópica requerida pela mistura etanol-água [15].

Embora o AL possa ser convertido em um grande número de compostos, a síntese de GVL é particularmente interessante devido à grande variedade de aplicações deste composto, como, por exemplo, o uso como solvente industrial (para tintas, inseticidas e adesivos), flavorizante alimentício, aditivo de combustíveis, óleo de corte e fluido de freio [5,6]. Além disso, é um intermediário para compostos de grande interesse industrial, como os ácidos pentanóico e pentenóico, que são precursores de hidrocarbonetos, e o 2-metiltetraidrofurano (2-MTHF), que pode ser usado como combustível, aditivo para combustíveis e na fabricação de fibras poliméricas [6].

2.4 Hidrogenação de AL a GVL

Sabe-se que a síntese de GVL a partir do AL pode ocorrer por uma das três rotas, apresentadas na Figura 2.4.

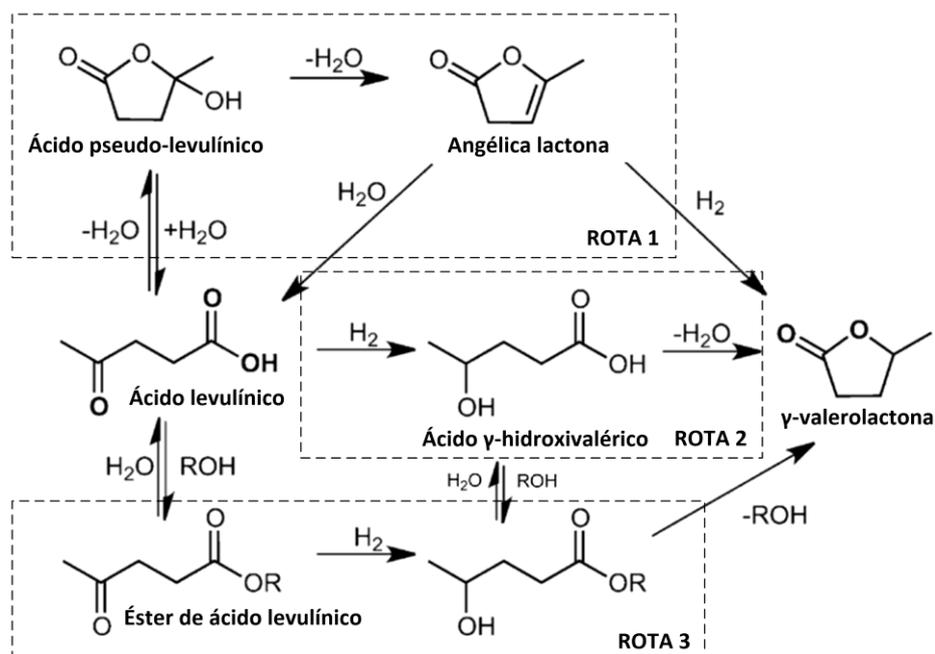


Figura 2.4 – Rotas de produção de GVL por hidrogenação de AL. Adaptado de WRIGHT e PALKOVITS [6].

Em meio aquoso o AL pode sofrer ciclização, levando à formação de ácido pseudo-levulínico (Rota 1), cuja desidratação resulta na formação de angélica lactona, que dá origem à GVL por hidrogenação, ou ao AL por reidratação. Alternativamente, o AL pode sofrer hidrogenação, formando o ácido γ -hidroxivalérico (Rota 2), um intermediário instável que é rapidamente desidratado a GVL. Finalmente, em meio alcoólico o AL é convertido em um éster (Rota 3), que pode ser hidrogenado a GVL, regenerando o álcool utilizado [4,6].

Em presença de um álcool, não há dúvidas de que a formação de GVL ocorra via formação de um éster de ácido levulínico, porém, submetendo-se o AL a condições de hidrogenação em meio aquoso, não é possível afirmar antecipadamente se a reação de hidrogenação será processada via formação de angélica lactona ou de ácido γ -hidroxivalérico, uma vez que diversos fatores influenciam a rota reacional, como, por exemplo, pressão e temperatura, acidez do suporte e natureza do catalisador [16].

Com base em dados experimentais, SERRANO-RUIZ *et al.* [9] sugerem que a formação do intermediário ácido γ -hidroxivalérico ocorre preferencialmente em condições moderadas de temperatura, empregando-se suportes de natureza neutra. Já o emprego de temperaturas elevadas ou a utilização de suportes de natureza ácida leva à formação de angélica lactona, que, dependendo das condições reacionais, pode sofrer polimerização, levando à formação de coque e à consequente desativação do catalisador [9,17].

Por outro lado, GALLETTI *et al.* [18] conduziram a reação de hidrogenação de AL a GVL em condições brandas, em fase líquida, e observaram que empregando-se o catalisador 5% (m/m) Ru/C, a 70 °C e 5 bar de H₂, a conversão era de apenas 13%, porém, ao adicionar-se a um co-catalisador ácido (resina Amberlyst A-70) ao sistema, a conversão atingiu 98% com aproximadamente 100% de seletividade para GVL. Os autores identificaram que, nessas condições, a rota reacional inclui a formação do intermediário ácido γ -hidroxivalérico, e que o co-catalisador ácido influencia diretamente na hidrogenação do AL a ácido γ -hidroxivalérico.

As conclusões conflitantes dos trabalhos de SERRANO-RUIZ *et al.* [9] e GALLETTI *et al.* [18] mostram a forte influencia dos múltiplos fatores mencionados previamente na definição da rota reacional adotada, e revelam a carência de estudos fundamentais que esclareçam os fenômenos envolvidos na reação de hidrogenação de AL a GVL.

Um mecanismo de reação foi proposto por YAN *et al.* [19], após os autores terem avaliado o desempenho dos catalisadores Ru/C, Pd/C, níquel Raney e níquel Urushibara na reação de hidrogenação de AL a GVL em fase líquida. Os autores obtiveram conversão de 92% e seletividade a GVL de 99% após 160 min de reação a 130 °C, 12 bar de H₂, empregando-se 5% (m/m) Ru/C como catalisador e metanol como solvente. Tendo sido verificada a presença do intermediário ácido γ -hidroxivalérico, os autores propuseram o mecanismo de reação apresentado na Figura 2.5.

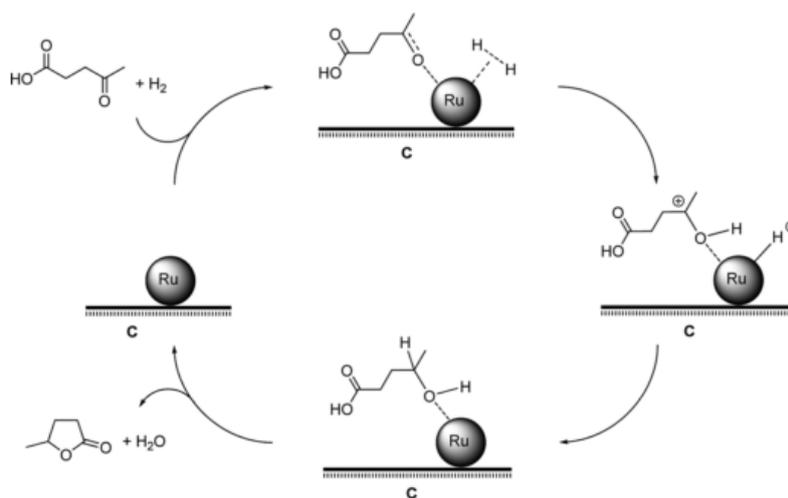


Figura 2.5 – Mecanismo de reação de hidrogenação de AL a GVL proposto por YAN *et al.* [19]. Adaptado de LIGUORI *et al.* [20].

De acordo com este mecanismo, o primeiro passo da reação é a quimissorção de H_2 e AL nos sítios de Ru. Em seguida ocorre a quebra heterolítica da ligação H-H e a transferência de um átomo de hidrogênio para a espécie intermediária formada pela quimissorção do AL pelo oxigênio do grupo carbonila. A transferência do segundo átomo de hidrogênio leva à formação do ácido γ -hidroxivalérico, que sofre lactonização, liberando uma molécula de água e resultando na formação de GVL [19]. Esse mecanismo deve ser encarado como uma proposta simplificada, já que ignora a influência do solvente na reação, desprezando a formação de metil-levulinato e ácido pseudo-levulínico, ambos detectados nas amostras coletadas ao longo da reação.

Entre os muitos estudos sobre a produção de GVL, uma pesquisa publicada em 2004 pela DuPont sobre a produção de α -metileno- γ -valerolactona (um monômero capaz de conferir maior estabilidade térmica a polímeros acrílicos) deixa claro o interesse da indústria petroquímica pela produção de γ -valerolactona. MANZER [21] avaliou catalisadores com teor de metal de 5% (m/m) suportados em carvão ativado, utilizando um reator batelada e H_2 molecular como fonte de hidrogênio. Os metais utilizados foram Ir, Rh, Pd, Ru, Pt, Re e Ni, dentre os quais, o 5% (m/m) Ru/C foi o que apresentou maior conversão de AL. A 34,5 bar e 150 °C obteve-se, após 4 h de reação, conversão de AL de 100% e seletividade superior a 97% em GVL.

Inúmeros são os tipos de catalisadores e as condições reacionais já avaliadas na hidrogenação de AL a GVL, tendo sido obtidos excelentes resultados tanto em fase gasosa quanto líquida, ou ainda condições supercríticas. A fonte de hidrogênio também

é uma variável nesses sistemas, pois além do hidrogênio molecular, existe a possibilidade de se utilizar álcoois ou ainda ácido fórmico como fonte de hidrogênio. O uso de ácido fórmico como fonte de hidrogênio é particularmente interessante já que o mesmo é produzido em quantidades equimolares ao AL durante a hidrólise ácida da celulose. Adicionalmente, diferentes tipos de solventes são usados, tanto soluções aquosas quanto orgânicas, havendo ainda a possibilidade de processar a reação na ausência de solventes [4,6].

Segundo excelentes revisões disponíveis na literatura, os melhores resultados para a produção de GVL a partir de AL são obtidos utilizando-se catalisadores contendo rutênio, tanto em sistemas homogêneos quanto em heterogêneos [4,6,11,20].

Os catalisadores heterogêneos são preferidos industrialmente devido à sua facilidade de separação do produto de reação. Além disso, por não necessitar de solventes, como é o caso dos catalisadores homogêneos, a separação é uma alternativa mais interessante econômica e ambientalmente, pois minimiza o consumo energético e a necessidade de regeneração de solvente [20].

Catalisadores heterogêneos podem ser utilizados tanto em sistemas em fase gasosa quanto em fase líquida, ou ainda em condições supercríticas. UPARE *et al.* [22] estudaram a hidrogenação de AL em fase gasosa usando H₂ molecular, empregando catalisadores de metal nobre (Ru, Pd e Pt) suportados em carvão ativado e com teor nominal de 5% (m/m). A 265 °C e pressão atmosférica, foi obtida conversão de 100% de AL para todos os catalisadores avaliados e seletividade para GVL de 98,6% empregando-se Ru/C, sem perda de atividade mesmo após 10 dias.

A respeito do emprego de condições supercríticas, MANZER *et al.* [23] reportaram a hidrogenação de AL em atmosfera de CO₂ supercrítico empregando catalisadores metálicos suportados (Pd, Ru, Re e Pt em sílica, alumina, zeólita, carvão ativado e titânia, entre outros), obtendo rendimento em GVL próximos a 100%, a 201 °C e 20 MPa utilizando Ru/Al₂O₃.

Apesar do bom desempenho, os processos em fase gasosa ou em condições supercríticas tendem a ser menos interessantes do ponto de vista industrial, pois demandam grande quantidade de energia para a vaporização do AL [20], sem que haja benefícios em termos de cinética de hidrogenação que justifiquem o uso de tal estratégia [24]. Adicionalmente, uma vez que o AL é produzido por hidrólise ácida de biomassa lignocelulósica, a vaporização do efluente da hidrólise resultaria na vaporização parcial

de ácidos fortes, como o H_2SO_4 , residuais da hidrólise, o que é altamente indesejável do ponto de vista de resistência de materiais [6].

Os processos em fase líquida não apresentam tais desvantagens, sendo mais atrativos economicamente, apesar de requererem solventes para diluição do meio reacional e o emprego de catalisadores com maior potencial de hidrogenação e/ou maiores pressões parciais de hidrogênio [11].

No que diz respeito a reações em fase líquida, diferentes tipos de solvente vêm sendo utilizados, como água [18,25–27], metanol [19,25,28] e 1,4-dioxano [17,21,27], havendo ainda a possibilidade de se processar a reação na ausência de solvente [17,25]. O uso de água como solvente deve ser priorizado, por se tratar de um solvente com mínimo potencial de risco ambiental e à saúde, e pelo seu baixo custo.

Como o AL é produzido em meio aquoso por hidrólise ácida de biomassa residual, é desejável que a água seja o solvente empregado no processo subsequente. A utilização da corrente efluente do processo de produção de AL é interessante e evita custos adicionais de separação, desde que se aproveite integralmente esta corrente líquida, contendo água, ácido levulínico, ácido fórmico e ácido sulfúrico.

O ácido fórmico, produzido em quantidades equimolares ao ácido levulínico na hidrólise ácida da celulose, é um coproduto de reação bastante conveniente, pois pode ser utilizado como fonte de hidrogênio na etapa de hidrogenação do AL, conforme Figura 2.6, possibilitando que esta etapa ocorra sem a prévia separação do AL e sem a necessidade do emprego de hidrogênio molecular como principal fonte de hidrogênio, reduzindo o custo e aumentando a eficiência atômica do processo [6].

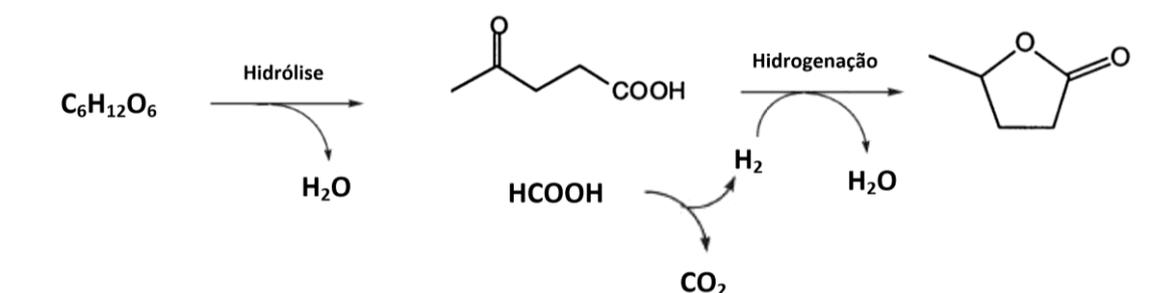


Figura 2.6 – Produção de GVL utilizando ácido fórmico como fonte de hidrogênio.

Empregando-se ácido fórmico como fonte de hidrogênio, excelentes resultados têm sido reportados, como os de DU *et al.* [29], que obtiveram conversão e seletividade a GVL iguais a 99% utilizando nanopartículas de ouro suportadas em zircônia

(0,8% (mol) Au/ZrO₂) na hidrogenação de AL em fase líquida a 150 °C, ou ainda o obtido por SON *et al.* [30] que reportaram rendimento em GVL igual a 90% empregando 5% (m/m) Ru/C, em fase líquida a 150 °C. Tais resultados, no entanto, se sustentam na utilização de metais caros e escassos, com Au e Ru.

Em busca de processos de produção de GVL que sejam viáveis economicamente em escala industrial, a comunidade científica busca desenvolver soluções capazes de minimizar o número de separações necessárias ao longo do processo produtivo. Dessa forma, processos de conversão de biomassa em GVL (ou outros produtos de hidrogenação mais profunda) em uma única etapa estão sendo estudados [31]. Outra abordagem com o mesmo intuito é a estratégia em cascata, que utiliza a corrente efluente da etapa de produção de AL a partir de biomassa residual como carga reacional para a etapa subsequente, eliminando a necessidade de processos de purificação [6].

SERRANO-RUIZ *et al.* [32] desenvolveram um sistema em cascata de produção de combustíveis (hidrocarbonetos) a partir de celulose, passando pela produção de GVL. Na etapa de hidrogenação de AL a GVL os autores empregaram como carga a mistura reacional resultante da hidrólise ácida da celulose (15,2% (m/m) de AL, 6,6% (m/m) de ácido fórmico e 0,5 M de H₂SO₄) tendo obtido conversão de 100% de AL e rendimento de 99% em GVL a 150 °C e 35 bar de H₂ empregando um reator batelada e 5% (m/m) Ru/C como catalisador.

A produção de GVL a partir de matérias primas renováveis ainda depende fortemente da utilização de metais nobres, materiais escassos e caros cujo uso compromete a viabilidade do aumento de escala do processo [4]. O desafio para a produção de GVL a partir de fontes renováveis em escala industrial consiste no desenvolvimento de processos economicamente viáveis, de alto rendimento e baixo custo energético e ambiental [6,20]. Tais demandas podem ser atendidas por meio de um processo que utilize um catalisador livre de metais nobres, preparado por técnicas ambientalmente adequadas e que forneça alto rendimento e alta produtividade em condições brandas e que empregue a solução resultante da etapa de produção de AL por hidrólise ácida da biomassa como carga reacional [6].

Até o presente momento, não se tem conhecimento de sistemas que cumpram todos esses requisitos, no entanto, sistemas catalíticos livres de metais nobres têm apresentado resultados promissores. Em um trabalho publicado em 2015, UPARE *et al.* [33] demonstraram o potencial do nanocompósito Cu-SiO₂ promovido por Ni na hidrogenação de AL em fase vapor empregando ácido fórmico como fonte de

hidrogênio e dioxano como solvente. Os autores obtiveram rendimento de 95% em GVL e demonstraram a estabilidade do catalisador por 200 h.

YUAN *et al.* [34] reportaram rendimento de 100% em GVL utilizando o catalisador 20% (m/m) Cu/ZrO₂, empregando ácido fórmico como fonte de hidrogênio na hidrogenação de AL em água, em fase líquida, a 200 °C.

Em um processo contínuo em fase líquida, empregando Mo₂C suportado em nanotubos de carbono, MAI *et al.* [35] obtiveram rendimento de 89% na produção de GVL a partir de AL em meio aquoso, a 200 °C e 30 bar, e demonstraram a estabilidade do catalisador por 24 h. A escolha de tal catalisador como uma alternativa aos metais nobres foi baseada no seu menor custo de produção e no fato de que o comportamento catalítico do Mo₂C se assemelha ao de um metal nobre.

Outra família de catalisadores tem despertado o interesse da comunidade científica por apresentar desempenho catalítico comparável ao de metais nobre e de catalisadores atualmente utilizados na indústria, especialmente em reações de hidrotratamento: os fosfetos de metais de transição.

2.5 Fosfetos de metais de transição

Fosfetos são formados pela ligação química entre fósforo e diversos elementos, tais como metais alcalinos, alcalino-terrosos, de transição, representativos ou semimetais, ou seja, praticamente todos os elementos da tabela periódica [7] que sejam menos eletronegativo que o fósforo [36]. Tal versatilidade pode ser atribuída à variedade de ânions formados pelo fósforo, graças à sua eletronegatividade relativamente baixa e às suas características estereoquímicas [36].

Fosfetos binários não se formam com Hg, Pb, Sb, Bi, Te, Po e gases nobres, porém compostos ternários como HgPbP₁₄ são conhecidos [36]. A composição dos fosfetos binários varia de M₁₅P₂ a MP₁₅, e enquanto alguns elementos formam até 10 tipos de fosfetos, outros formam apenas uma única espécie [36].

A estrutura cristalina dos fosfetos metálicos é baseada na geometria de prisma trigonal, na qual os átomos de fósforo se localizam no centro do prisma. Entretanto, o aumento do número de átomos metálicos resulta em diferentes conformações, conforme exibido na Figura 2.7 e na Figura 2.8. Diferentemente dos sulfetos, os fosfetos não formam estruturas em camadas, o que torna os sítios metálicos mais acessíveis aos reagentes [7,37].

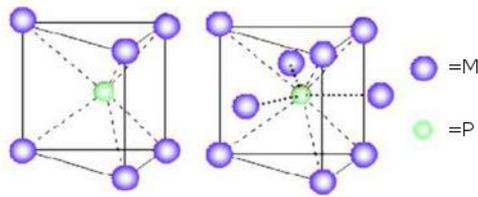


Figura 2.7 – Estrutura geral dos fosfetos, tipo prisma trigonal e tetradecaedro [7].

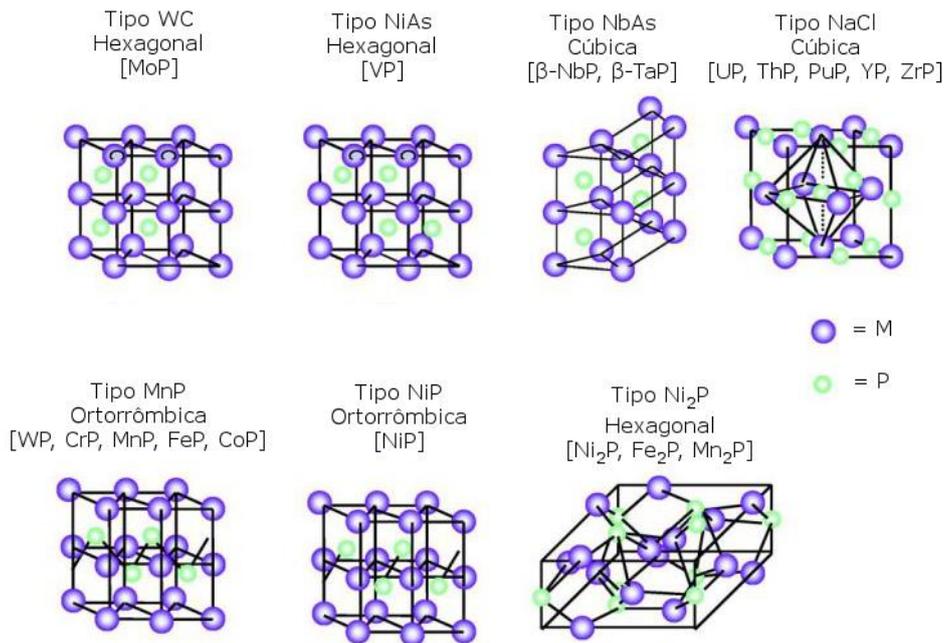


Figura 2.8 – Diferentes estruturas cristalinas de fosfetos ricos em metal [7,38].

Os fosfetos são representados genericamente como M_xP , sendo considerados ricos em metal quando possuem um número de átomos metálicos igual ou superior ao número de átomos de fósforo em sua estrutura, ou seja, quando $x \geq 1$, e ricos em fósforo quando $x < 1$. O termo monofosfeto é usado para designar fosfetos nos quais $x = 1$.

Tal qual compostos metálicos como carbetos, silicetos, nitretos e boretos, os fosfetos ricos em metal combinam propriedades metálicas e cerâmicas, como boa condutividade elétrica e térmica, elevada dureza e alta estabilidade química e térmica [7,37,39], o que os torna particularmente interessantes para a catálise. Já os fosfetos ricos em fósforo são semicondutores e são menos estáveis que os ricos em metal [7,37].

A análise dos espectros de fotoelétrons de Raios-X de alguns monofosfetos de metais de transição do período IV (ScP, TiP, VP, MnP e FeP) sugere que o caráter metálico dos fosfetos aumente com o aumento do número de elétrons d [40].

2.5.1 Catálise por fosfetos

Os fosfetos foram primeiramente estudados como catalisadores por SWEENEY *et al.* [41] na década de 1950, quando $\text{NiP}_{0,584}$ foi empregado na hidrogenação de nitrobenzeno a anilina em fase vapor, tendo sido obtido rendimento de 95% [41] a 360 °C e pressão atmosférica.

Em 1974, MUETTERTIES e SAUER [42] sintetizaram fosfetos de Ru, Pd, Rh, Fe, Co, Ni, Mo e W, além de Ni-Re e Ni-Co, empregando fosfina, e os testaram em diversas reações modelo. De maneira geral, os fosfetos apresentaram menores atividades para hidrogenação em comparação com metais, e se mostraram ativos na reação de isomerização de 1-buteno em presença de hidrogênio. Os fosfetos de Ni, Fe e Mo se mostraram ativos na reação de dimerização de isobutileno, sendo o fosfeto de níquel ativo também na reação de hidrogenação de acetileno.

Nas décadas de 70 e 80, o grupo de Nozaki publicou estudos sobre as propriedades catalíticas de fosfetos em reações de hidrogenação [43–45]. Fosfetos de Fe, Co e Ni, com teor de 20% (m/m) e suportados em alumina, foram preparados por redução do precursor fosfato em presença de hidrogênio [45]. Na reação de hidrogenação de butadieno em fase gasosa, os autores relatam aumento significativo de atividade na ordem $\text{FeP} < \text{Co}_2\text{P} < \text{Ni}_2\text{P}$, contudo, um acréscimo de conversão foi observado quando os fosfetos foram pré-tratados com oxigênio.

Somente a partir de 1996 a utilização de fosfetos como catalisadores passou a despertar maior interesse da comunidade científica, motivada principalmente pela busca de catalisadores mais ativos em processos de hidrotratamento (HDT) de correntes derivadas de petróleo, responsáveis por remover contaminantes como N e S, a fim de atender às regulamentações ambientais cada vez mais restritivas [37,46]. Além disso, os fosfetos têm sido empregados também como catalisadores para hidredesoxigenação (HDO) de moléculas modelo representativas de biocombustíveis [47,48]. A Figura 2.9 exhibe a evolução do número de publicações relacionadas a fosfetos e catálise, nas áreas de química, engenharia química, energia, engenharia e ciências do meio ambiente.

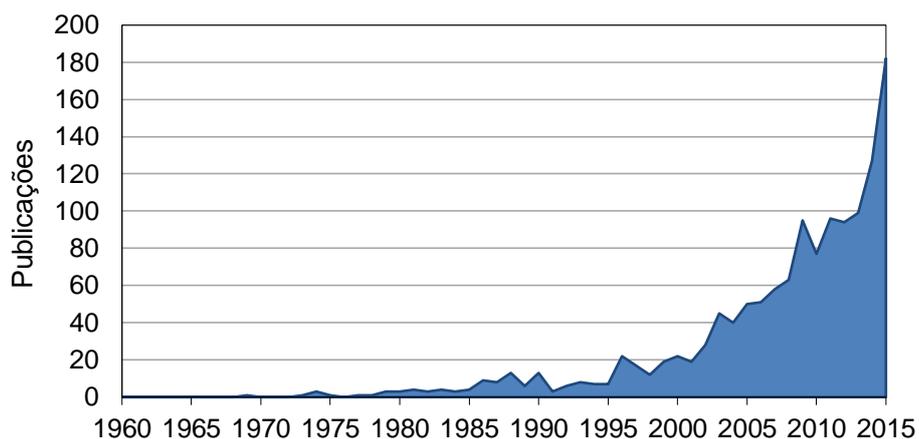


Figura 2.9 – Quantitativo de publicações relacionadas a fosfetos e catálise por ano [49].

OYAMA [37] avaliou o desempenho de fosfetos de metais de transição em reações de hidrotreamento, realizando simultaneamente hidrodessulfurização (HDS) de dibenzotiofeno e hidrodessnitrogenação (HDN) de quinolina. A ordem de atividade catalítica encontrada foi $\text{Fe}_2\text{P} < \text{CoP} < \text{MoP} < \text{WP} < \text{Ni}_2\text{P}$, a 370°C e $3,1\text{MPa}$. O catalisador de melhor desempenho, Ni_2P , forneceu resultados de atividade melhores que catalisadores comerciais de hidroprocessamento ($\text{Ni-Mo-S/Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Co-Mo-S/Al}_2\text{O}_3$) com base no mesmo número de sítios ativos. O excelente desempenho do $\text{Ni}_2\text{P/SiO}_2$ em HDS foi demonstrado utilizando tanto carga sintética quanto carga real [38].

Embora Ni_2P e Fe_2P possuam a mesma estrutura cristalina, o segundo se mostrou praticamente inativo no HDS e HDN simultâneos nas condições avaliadas por OYAMA [37]. ZHAO *et al.* [50] sintetizaram Ni_2P e Fe_2P suportados em sílica, e, conforme dados da Tabela 2.3, obtiveram dois catalisadores com propriedades bastante diferentes devido à natureza dos metais utilizados, ainda que tenham empregado o mesmo método e o mesmo teor molar de metal (resultando em teores mássicos semelhantes).

Tabela 2.3 – Caracterização de $\text{Ni}_2\text{P/SiO}_2$ e $\text{Fe}_2\text{P/SiO}_2$. Adaptado de ZHAO *et al.* [50]

Amostra	Teor % (m/m)	S_g m^2/g	QuimCO $\mu\text{molCO/g}$	Dispersão %	Tamanho de partícula nm	Tamanho de cristalito nm
$\text{Ni}_2\text{P/SiO}_2$	7,92	135	110	10	9	10
$\text{Fe}_2\text{P/SiO}_2$	7,64	148	52	4	20	21

O Fe_2P tende a formar partículas maiores, resultando em menor dispersão e menor concentração de sítios ativos. Adicionalmente, a maior eletronegatividade e eletroafinidade do Ni em comparação ao Fe fazem com que a densidade eletrônica sobre o Ni seja maior, conforme demonstrado pelos autores por cálculos baseados na Teoria do Funcional de Densidade (DFT), o que propicia a dissociação do H_2 e a adsorção da molécula a ser dessulfurizada [50].

De forma semelhante, o desempenho superior do $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ em relação ao MoP/SiO_2 também pode ser explicado pela maior densidade eletrônica ao redor dos átomos de Ni, demonstrado por RODRIGUEZ *et al.* [51] por meio de cálculos de DFT.

Em outro estudo relevante sobre o emprego de fosfetos em reações de HDS, OYAMA e LEE [39] avaliaram o desempenho do Ni_2P na reação de dessulfurização do 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT), que pode ocorrer por duas rotas distintas: por dessulfurização direta, tendo dimetilbifenil como produto, ou por hidrogenação, formando metilcicloexiltolueno e dimetilbicycloexil. Os autores reportaram a existência de dois tipos de sítios no Ni_2P , com diferentes números de coordenação, conforme exibido na Figura 2.10. Os sítios Ni(1) possuem estrutura *quasi* tetraédrica, na qual os átomos de Ni são rodeados primeiramente por 4 átomos de P, e por 8 átomos de Ni mais distantes. Já os sítios do tipo Ni(2) possuem arranjo piramidal quadrado, no qual os átomos de Ni são rodeados por 5 átomos de P e por 6 átomos de Ni mais distantes.

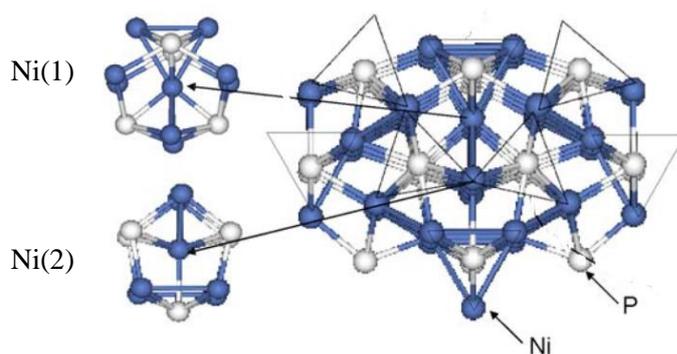


Figura 2.10 – Tipos de sítios de Ni no Ni_2P . Átomos de níquel em azul e de fósforo em branco [7].

Empregando suportes com valores de área específica distintos, os autores observaram que quanto menor o tamanho do cristalito, maior a quantidade de sítios do tipo Ni(2), logo, este tipo de sítio prevalece em catalisadores com maior dispersão, usualmente obtidos pelo emprego de suportes de maior área específica [39]. Os autores

observaram que a atividade do Ni₂P aumentava com o aumento da área específica do suporte, e a conseqüente redução do tamanho de cristalito, e concluíram, com base na predominância de sítios e na seletividade obtida, que os sítios do tipo Ni(2) são responsáveis pela alta atividade catalítica deste catalisador em reações de HDS, sendo responsáveis pela rota de hidrogenação do 4,6-DMDBT, enquanto os sítios do tipo Ni(1) são mais ativos na rota de dessulfurização direta [39].

FEITOSA *et al.* [52] sugeriram que a diferença de coordenação entre os sítios Ni(1) e Ni(2) seja refletida no perfil de dessorção de CO à temperatura programada (TPD-CO), apresentado na Figura 2.11. Segundo os autores, uma vez que a complexa ligação CO-metal ocorre por retrodoação de elétrons, os sítios ativos que possuem mais elétrons (ou seja, aqueles menos eletropositivos) seriam capazes de promover retrodoações em maior extensão, resultando em ligações CO-metal mais fortes. Dessa forma, os sítios Ni(1), que são mais eletropositivamente carregados que os sítios Ni(2), promoveriam ligações mais fracas com as moléculas de CO. Assim, foi proposto que o primeiro pico de dessorção de CO (109 °C) esteja relacionado aos sítios Ni(1), e o segundo (160 °C), aos sítios Ni(2), capazes de se ligar mais fortemente às moléculas de CO.

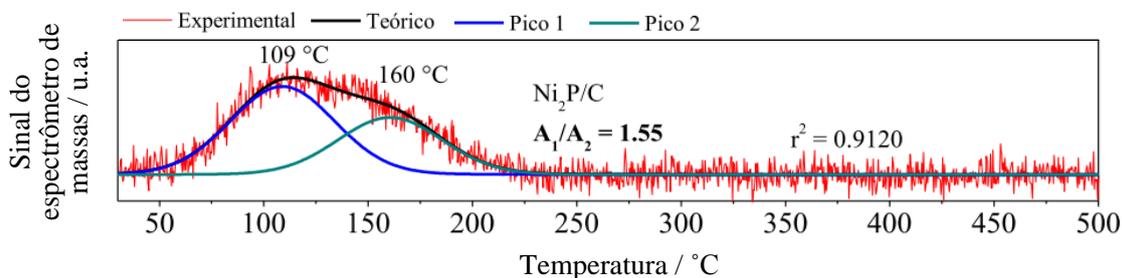


Figura 2.11 – Perfil do sinal do íon $m/z = 28$ durante TPD-CO no Ni₂P/C, incluindo decomposição dos picos experimentais. Adaptado de FEITOSA *et al.* [52].

Além dos inúmeros estudos que demonstram o potencial de MoP [53,54], WP [53–55], CoP [56–58] e Ni₂P [54,56,59] como catalisadores para as reações de HDS e HDN de derivados de petróleo, os fosfetos de metais de transição apresentam um desempenho promissor na reação de hidrodessulfurização (HDO) de moléculas modelo representativas de biocombustíveis [60]. Nesse contexto, BUI *et al.* [47] empregaram com sucesso alguns fosfetos de metais de transição suportados em sílica na reação de HDO de 2-MTHF. A ordem de atividade por sítio obtida a 300 °C e 1 atm foi Ni₂P >

WP > MoP > CoP > FeP > Pd/Al₂O₃, sendo o catalisador Pd/Al₂O₃ usado como referência.

O fosfeto de níquel, Ni₂P, também apresentou excelentes resultados no HDO de guaiacol [48,61], uma molécula modelo representativa de bio-óleo obtido a partir de biomassa. ZHAO *et al.* [62] avaliaram o desempenho de fosfetos de metais de transição na reação de HDO de guaiacol em fase gasosa, obtendo, a 300 °C e 1 atm, a seguinte ordem de atividade por sítio: Pd/Al₂O₃ > Ni₂P > Co₂P > Fe₂P > WP > MoP. Os autores observaram que embora a conversão obtida empregando-se os fosfetos tenha sido inferior à obtida com o catalisador de metal nobre, foram obtidos produtos de hidrogenação mais profunda, como benzeno e fenol, enquanto o catalisador de metal nobre resultou apenas na produção do intermediário catecol [62].

2.5.2 Síntese

Na área de catálise, diversos fosfetos vem sendo sintetizados pelo método de redução à temperatura programada (TPR), segundo o qual o precursor é reduzido a fosfeto em presença de hidrogênio, mediante aquecimento gradual até a temperatura adequada a cada amostra, usualmente entre 600 e 800 °C.

O precursor do fosfeto pode ser um fosfato ou um fosfito. A síntese de fosfetos por redução de fosfatos é um método comumente empregado, conforme verificado pelos trabalhos dos grupos de Oyama [53,56,63], Bussel [57,64,65] e Prins [54,66].

Usualmente, na síntese de fosfatos de metais de transição, utiliza-se fosfato de amônio dibásico como fonte de fósforo e nitratos ou sais metálicos de amônio como fonte de metal. A combinação das duas soluções aquosas contendo fósforo e metal resulta em uma nova solução que pode originar um precursor mássico se submetida à secagem, ou um precursor suportado se impregnada em um suporte adequado. O precursor resultante é calcinado, dando origem a um fosfato de metal de transição, que após a etapa de redução (atmosfera de H₂ mediante aquecimento controlado), se converterá em um fosfeto de metal de transição. Uma representação genérica da síntese de um fosfeto suportado, pelo método de TPR de fosfato, é apresentada na Figura 2.12.

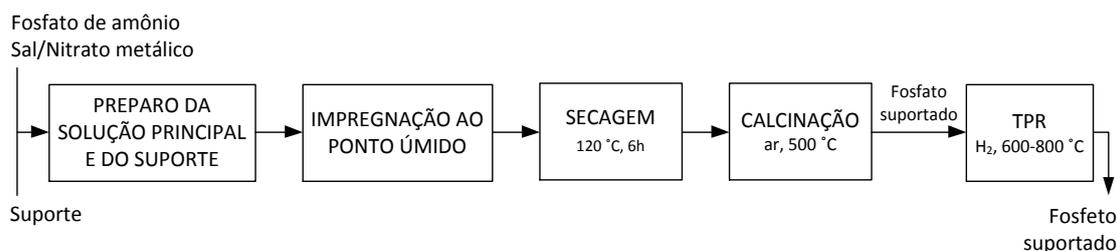


Figura 2.12 – Metodologia típica de síntese de um fosfeto de metal de transição suportado.

Em busca de uma técnica capaz de reduzir as elevadas temperaturas necessárias para a redução fosfato \rightarrow fosfeto, BUI *et al.* [47] desenvolveram a síntese de fosfetos a partir de fosfitos. Na síntese dos fosfitos, ao invés de fosfato de amônio, emprega-se ácido fosforoso como fonte de fósforo. Tal técnica possibilita uma redução na temperatura de síntese de alguns fosfetos (máxima de 5% para Ni_2P) e resulta em catalisadores suportados com área específica cerca de 25% maior, comparando-se com o catalisador sintetizado pelo método dos fosfatos [47]. No entanto, utilizando-se sílica como suporte, não foi observada diferença significativa nos resultados de *turn over frequency* (TOF) e seletividade para a reação de HDO de 2-metiltetraidrofurano, comparando-se os dois métodos de síntese [47].

Com o objetivo de melhorar as propriedades dos fosfetos, como a área específica em fosfetos mássicos ou a dispersão em fosfetos suportados, outros métodos de síntese vêm sendo investigados, como, por exemplo, a utilização de tiofosfatos metálicos ou ligas metálicas amorfas como precursores. Conhece-se também a possibilidade de se empregar fosfina, PH_3 , na formação de fosfetos a partir de metais suportados [7].

Apesar de requerer alta temperatura de síntese, o método da redução à temperatura programada empregando hidrogênio como agente redutor ainda é o mais utilizado [7,67], principalmente devido à sua simplicidade, ao emprego de precursores de baixo custo e à baixa toxicidade dos reagentes e produtos envolvidos [60].

Nas reações de síntese de fosfetos, recomenda-se que a taxa de aquecimento empregada na faixa de temperatura de vaporização do fósforo (580 - 630 °C) seja lenta, a fim de evitar reações fortemente exotérmicas [36]. Adicionalmente, TEIXEIRA DA SILVA *et al.* [59] mostraram que quanto mais lenta a taxa de aquecimento empregada na síntese do $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$, menor a temperatura de síntese requerida, conforme Figura 2.13, em concordância com a teoria de redução à temperatura programada [68].

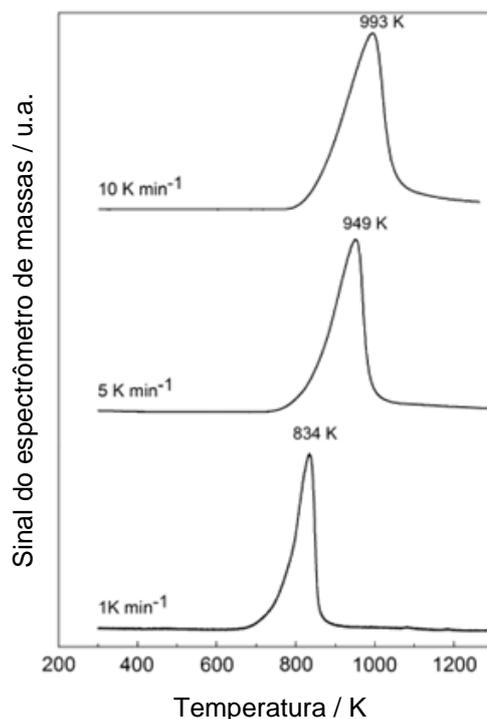


Figura 2.13 – Perfil de formação de água durante TPR de precursor de 30% (m/m) Ni₂P/SiO₂ a diferentes taxas de aquecimento [59].

Por serem pirofóricos, os fosfetos devem ser passivados após a síntese, caso sua exposição à atmosfera seja necessária, a fim de evitar a sua completa oxidação. O procedimento de passivação consiste na exposição da amostra a uma corrente contendo oxigênio altamente diluído, à temperatura ambiente, o que possibilita a criação de uma fina camada de óxido superficial que protege o fosfeto [60].

Devido ao grande número de fases possíveis, a síntese de um fosfeto pode exigir cuidados especiais tal como a utilização de excesso de P, como no caso da síntese de Ni₂P ou CoP suportados, a fim de evitar a formação das fases Ni₁₂P₅ e Co₂P.

STINNER *et al.* [66] estudaram a influência da razão Ni/P sobre a formação de diferentes fases de fosfeto de níquel. Partindo-se de uma solução aquosa contendo quantidades estequiométricas de (NH₄)₂HPO₄ e Ni(NO₃)₂.6H₂O, a forma mássica de Ni₂P foi sintetizada por meio de evaporação da água, seguida de calcinação em ar e redução em presença de H₂. Já para as amostras suportadas em sílica, soluções aquosas de Ni(NO₃)₂.6H₂O e (NH₄)₂HPO₄ foram impregnadas separadamente, utilizando a técnica de impregnação ao ponto úmido. Os autores observaram que empregando razão estequiométrica de Ni/P (igual a 2/1) a fase Ni₂P foi obtida na amostra mássica, mas não

na amostra suportada. Com efeito, após a etapa de redução, foram observadas na amostra suportada as espécies Ni_3P e Ni_{12}P_5 (fases com menor teor de P). Somente ao se empregar excesso de P de pelo menos 30% mol (*i.e.* razão Ni/P de 2/1,3), foi possível obter a fase Ni_2P na amostra suportada [66].

A necessidade de utilização de excesso de fósforo na síntese de Ni_2P suportado foi confirmada por AMORIM [46] ao avaliar a influência do emprego de excesso de P durante a síntese do Ni_2P sobre as propriedades físicas e químicas deste catalisador. A autora demonstrou a obtenção da fase Ni_2P em uma amostra de 30% (m/m) $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ empregando razão de Ni/P igual a 2/1,6 durante a síntese do fosfato, enquanto que empregando-se razão igual a 2/1, foram observadas duas fases na amostra suportada: Ni_{12}P_5 e Ni_2P .

O diagrama de fases para Ni-P é exibido na Figura 2.14, no qual se observa que partindo-se de Ni metálico e elevando-se o teor de P, o primeiro fosfeto a ser formado é o Ni_3P , o mais rico em metal, seguido de Ni_5P_2 , uma fase metaestável que se decompõe em Ni_3P e Ni_{12}P_5 [69]. Ainda entre os fosfetos ricos em metal, encontram-se as fases Ni_2P e Ni_5P_4 .

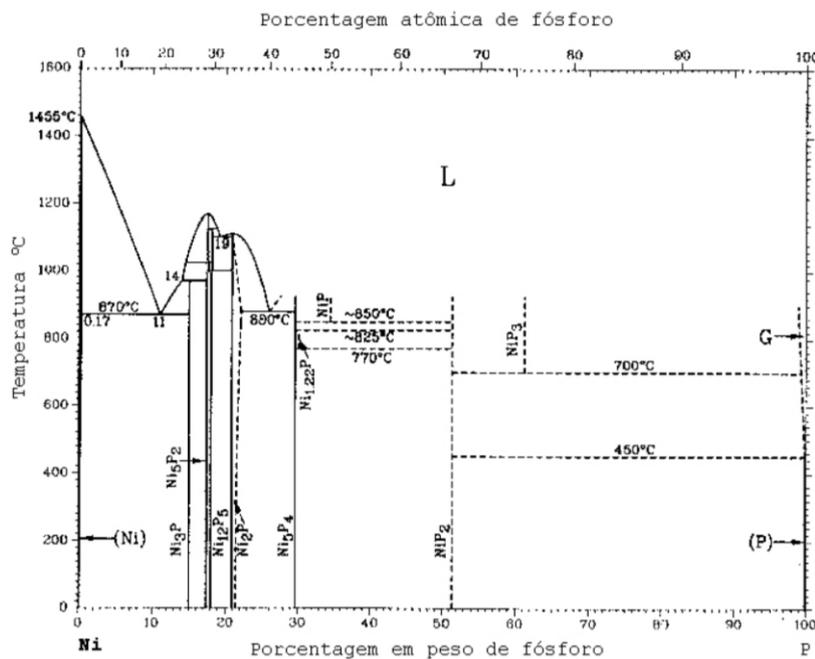


Figura 2.14 – Diagrama de fases para Ni-P [70].

Segundo STINNER *et al.* [66], a mudança de fase de Ni_{12}P_5 para Ni_2P (que também pode ser visto como Ni_{12}P_6) implica no total rearranjo da estrutura cristalina.

Quando suportados, a interação entre os fosfetos e suporte torna o fosfeto menos susceptível ao rearranjo da estrutura cristalina, comparando-se à sua forma mássica [66], de forma que, se durante a síntese do fosfeto de níquel suportado ocorrer a formação da espécie Ni_{12}P_5 , dificilmente tal espécie se converterá em Ni_2P ao longo da síntese. O emprego de excesso de P na síntese do Ni_2P assegura que haja átomos de P suficientes para a formação da fase Ni_2P .

Devido ao seu melhor desempenho catalítico, o Ni_2P é o fosfeto mais estudado na área de catálise. Em um dos poucos estudos fundamentais sobre o CoP, BURNS *et al.* [57] avaliaram a relação entre a composição do catalisador 25% (m/m) $\text{Co}_x\text{P}/\text{SiO}_2$ e suas propriedades catalíticas para a reação de HDS de tiofeno, e identificaram que, tal como ocorre com o Ni_2P , a obtenção da fase CoP, como única espécie sobre a sílica, requer excesso de P na síntese do fosfato. Os padrões de difração apresentados na Figura 2.15 indicam que somente a partir de 75% de excesso molar de P (*i.e.*, razão molar P/Co igual a 1,75) ocorre o desaparecimento total do pico característico mais intenso do Co_2P , a aproximadamente 41° .

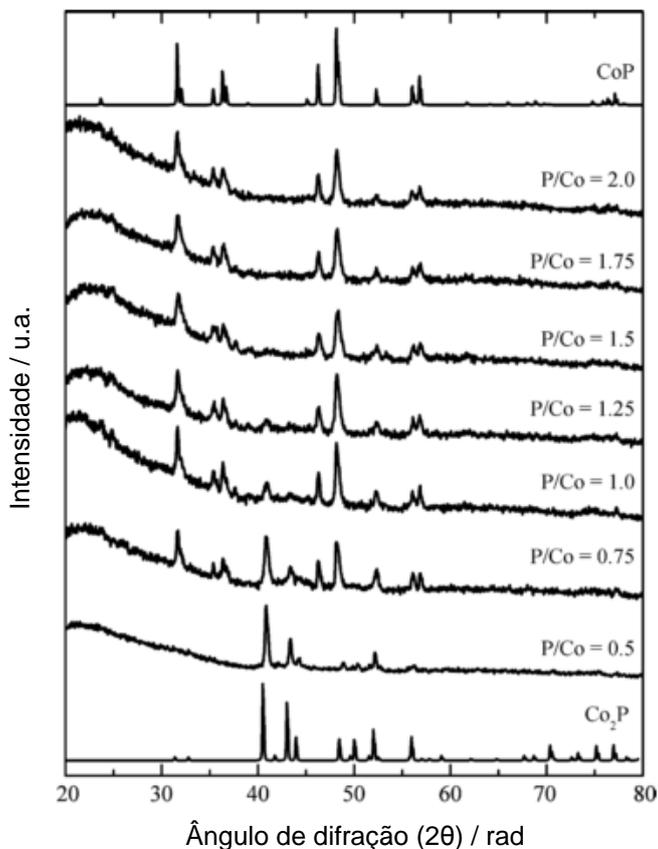


Figura 2.15 – Padrões de difração de Raios-X do catalisador 25% (m/m) $\text{Co}_x\text{P}/\text{SiO}_2$, empregando-se diferentes razões P/Co na síntese do precursor [57].

Na reação de HDS de tiofeno, a fase CoP se mostrou mais ativa que a fase Co₂P, sendo obtido melhor desempenho utilizando-se a amostra de CoP/SiO₂ preparada empregando-se razão P/Co igual a 1,5. Dados de quimissorção de O₂ revelaram que tal amostra possui a maior concentração de sítios, além de possuir maior resistência à incorporação de S à sua estrutura, o que justifica seu desempenho superior [57].

Tanto para Co_xP/SiO₂ quanto para Ni_xP/SiO₂, apenas o excesso de P necessário para a formação da fase ativa (CoP e Ni₂P, respectivamente) deve ser empregado na síntese, já que quantidades excedentes de P levam à diminuição da densidade de sítios catalíticos disponíveis [57,71].

Encontra-se na literatura uma grande variedade de teores de fosfetos suportados, entre 5 e 40% (m/m) [64,65]. OYAMA e LEE [39] sugerem a que a maximização da dispersão seja benéfica à reação de HDS de 4,6-DMDBT, recomendando a utilização de baixos teores de Ni₂P.

Por outro lado, SAWHILL *et al.* [65] estudaram a influência do teor de Ni₂P/SiO₂ na reação de HDS de tiofeno, avaliando teores de 5 a 35% (m/m), e observaram que, embora a taxa de reação por sítio tenha permanecido aproximadamente constante para todos os teores avaliados, a conversão com base na mesma massa de catalisador atingiu seu máximo utilizando-se a amostra 30% (m/m) Ni₂P/SiO₂.

A utilização de altos teores de fosfetos, embora favoreça uma menor dispersão, auxilia na caracterização das amostras [37], o que é fundamental, tendo em vista a possibilidade de formação de fases indesejadas.

2.6 Suportes

O desempenho de um catalisador é função não somente da atividade intrínseca da espécie suportada, mas também das propriedades texturais e natureza química do suporte empregado.

A fim de avaliar a influência do suporte sobre o desempenho do fosfeto de níquel (Ni₂P), OYAMA *et al.* [61] estudaram a produção de fenol e cresol por HDO de guaiacol empregando três suportes ácidos: i) zeólita microporosa tipo ZSM-5, ii) catalisador de craqueamento catalítico fluidizado (FCC), que consiste em zeólita USY incorporada a uma matriz de sílica-alumina, e iii) sílica-alumina amorfa (ASA). A ordem de atividade encontrada foi Ni₂P/ASA > Ni₂P/FCC > Ni₂P/ZSM-5. Foi observado que o suporte de maior acidez de Lewis (ASA) favoreceu a formação de

fenol e catacol, enquanto os catalisadores suportados em FCC e ZSM-5, de menor acidez de Lewis, apresentaram maior seletividade a catecol, um intermediário da produção de fenol. Com isso, mostrou-se a influência do suporte na seletividade e na cinética de reação de HDO de guaiacol.

LUO *et al.* [17] estudaram a influência da acidez do suporte na reação de hidrogenação de AL a GVL a 40 bar de H₂, 200 °C, empregando 1% (m/m) Ru suportado em Nb₂O₅, TiO₂, H-β e H-ZSM5. Os autores mostraram que a acidez do suporte é fundamental para a abertura do anel da GVL e formação do ácido pentanóico, já que os suportes considerados ácidos apresentaram bons rendimentos em ácido pentanóico, enquanto os suportes de menor acidez (Nb₂O₅, TiO₂) se mostraram altamente seletivos à GVL.

KUMAR *et al.* [72] investigaram o papel dos sítios ácidos de Bronsted e de Lewis do catalisador Ni/TiO₂ na hidrogenação de AL em fase vapor. Os autores concluíram que os sítios ácidos de Lewis são responsáveis pela desidratação de AL, formando angélica lactona, e pela subsequente hidrogenação de angélica lactona, que resulta na formação seletiva de GVL. Já os sítios ácidos de Bronsted propiciam a abertura do anel da GVL favorecendo a produção de ácidos valéricos e hidrocarbonetos.

JASIK *et al.* [73] investigaram a influência da acidez de suportes óxidos (Nb₂O₅, Al₂O₃ e SiO₂) na hidrogenação de benzeno em fase gasosa catalisada por níquel. Os autores reportam a seguinte ordem de acidez superficial: Nb₂O₅ > Al₂O₃ > SiO₂. O melhor desempenho catalítico foi obtido empregando-se Ni/SiO₂, já que este suporte oferece mínima interação com as partículas de Ni. A maior acidez superficial da nióbia é responsável pela forte interação metal-suporte, inibindo a atividade catalítica das partículas de Ni.

Sílica e alumina são os materiais mais utilizados como suportes catalíticos em estudos sobre fosfetos, embora se empregue também carvão ativado, MCM-41 e SBA-15 [7,60]. As hidroxilas na superfície da alumina possuem caráter anfótero e interagem fortemente com metais, sulfetos, fosfatos e fosfetos [53], de forma que o emprego de γ-Al₂O₃ como suporte para fosfetos resulta na formação de fosfato de alumínio, AlPO₄, um composto altamente estável, que compete com a formação do fosfeto [66,74]. Para garantir que haja fósforo suficiente para a formação do fosfeto desejado, é necessário utilizar excesso de fósforo na síntese dos fosfatos, e, dessa forma, o suporte passa a ser um material misto contendo Al₂O₃ e AlPO₄.

Apesar de também conter hidroxilas em sua superfície, a sílica é considerada um suporte de caráter neutro, oferecendo baixa interação com os fosfatos [53,66]. Essa menor interação com a sílica leva a baixas dispersões das espécies suportadas quando se empregam teores acima de 5% (m/m) [53].

Tais características podem ser encaradas como desvantagens em termos econômicos, porém uma menor interação com o suporte é desejável quando o objetivo é avaliar a atividade intrínseca da fase ativa. Por essa razão existem inúmeros estudos empregando sílica como suporte para fosfetos de metais de transição [7,47,56,57,64,65,75].

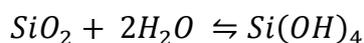
Além da natureza do suporte, suas propriedades texturais também podem influenciar o desempenho dos fosfetos, uma vez que suportes de maior área específica tendem a promover uma maior dispersão da fase ativa [7]. SHU *et al.* [76] demonstraram tal influência sintetizando 7,9% (m/m) Ni₂P/SiO₂ empregando sílicas com diferentes áreas específicas (102, 201 e 333 m²/g). Os catalisadores apresentaram valores de quimissorção de CO crescentes com o aumento da área específica (59, 99 e 125 μmol/g, respectivamente), indicando dispersões crescentes. Embora a mesma razão Ni/P (igual a 1/2) tenha sido empregada na síntese de todos os catalisadores, a análise elementar mostrou que o teor de P na amostra após a redução aumentava com o aumento da área específica.

A mesma atividade inicial foi observada na reação de hidrodessulfurização do 4,6-DMDBT para os três catalisadores, porém, os autores relataram que o suporte de maior área específica deu origem ao catalisador mais estável. Tal fato foi atribuído ao maior teor de fósforo presente na amostra de maior área específica, já que, segundo os autores, quanto menor o diâmetro dos cristalitos, mais forte é a ligação Ni-P, e, conseqüentemente, menor é a perda de P durante a síntese [76].

O suporte utilizado na presente pesquisa foi a sílica aerogel, um material finamente dividido, de baixa massa específica (real ~ 2,2 g/cm³ e aparente ~ 0,3 g/cm³), que consiste em partículas esféricas de sílica amorfa, com tamanho de partícula entre 5 e 50 nm, sendo comercializada como Aerosil ou Cabosil [77].

Embora trate-se de um material não poroso, a aglomeração de partículas esféricas maciças de sílica cria uma espécie de cordão, no qual se formam espaços intersticiais entre as partículas, conferindo a este material características importantes para a catálise, como área específica acima de 100 m²/g.

Em meio aquoso, a superfície da sílica pode sofrer hidroxilação, como resultado da hidrólise das ligações *Si-O*, e posteriormente pode dar origem a uma espécie solúvel em água, o ácido monossilícico [77], conforme a seguinte reação:



No entanto, a solubilidade de equilíbrio da sílica em meio aquoso é de aproximadamente 100 ppm, o que indica que tal fenômeno não ocorre em extensão significativa quando em condições de temperatura ambiente. A solubilidade aumenta linearmente com a temperatura e exponencialmente com a redução do tamanho de partícula, podendo ser fortemente afetada por impurezas [77].

O pH também influencia a solubilidade da sílica. De maneira geral, na faixa de pH de 1-8, à temperatura ambiente, a concentração de equilíbrio da sílica é de cerca de 100 ppm, enquanto em pH maior ou igual a 9, sua solubilidade aumenta exponencialmente, o que leva à sua rápida solubilização [77].

No presente estudo, a sílica foi escolhida por ser um suporte neutro, que oferece baixa interação com as espécies suportadas, permitindo assim a avaliação das características intrínsecas dos fosfetos.

Os fosfetos de metais de transição ricos em metais têm apresentado ótimo desempenho como catalisadores em reações de hidrogenação, por combinarem características metálicas e cerâmicas, como boa condutividade térmica e elétrica, elevada dureza e alta estabilidade térmica e química. A alta densidade eletrônica observada sobre os átomos metálicos de alguns fosfetos, notadamente sobre o Ni no Ni₂P, faz com que a adsorção dissociativa do hidrogênio seja facilitada. Esses fatores, associados ao baixo custo de produção dos fosfetos em comparação aos catalisadores de metal nobre, motivaram o presente estudo, no qual se avalia o desempenho catalítico de diversos fosfetos de metais de transição suportados em sílica na reação de hidrogenação de AL a GVL.

Capítulo 3

Materiais e métodos

3.1 Materiais¹

Nitrato de ferro (III) nonaidratado, Acros Organics, teor mínimo de 99%;

Nitrato de cobalto (II) hexaidratado, Sigma Aldrich, teor mínimo de 98%;

Nitrato de níquel hexaidratado, Vetec, teor mínimo de 97%;

Heptamolibdato de amônio tetraidratado, Sigma Aldrich, teor mínimo de 99%;

Metatungstato de amônio hidratado, Sigma Aldrich, teor de 99,999%;

Fosfato de amônio dibásico (diamônio), Vetec, teor mínimo de 98%;

Ácido nítrico, Merck, teor mínimo 65%;

Sílica Aerosil 200, Evonik Industries;

Carbeto de silício 200 – 450 mesh, Sigma Aldrich;

Ácido levulínico, Sigma Aldrich, teor mínimo 98%;

1,4-dioxano anidro, Sigma Aldrich, teor mínimo 99,8%;

γ -valerolactona, Sigma Aldrich, teor mínimo 99%;

2-metiltetraidrofurano anidro, Sigma Aldrich, teor mínimo 99%;

Furano, Sigma Aldrich, teor mínimo 99%;

α -angélica lactona, Sigma Aldrich, teor mínimo 98%;

Hidrogênio, Air Products, 99,9992% de pureza;

Nitrogênio, Air Products, 99,9992% de pureza;

Hélio, Air Products, 99,9997% de pureza;

Mistura 0,5% O₂/N₂, Linde Gases;

Mistura 30% N₂/He, Linde Gases;

Mistura 20% CO/He, Linde Gases.

¹ Teores dos reagentes líquidos indicados em base mássica e gasosos, em base volumétrica.

3.2 Pré-tratamento do suporte

Conforme fornecida pelo fabricante, a sílica Aerosil 200 apresenta uma densidade muito reduzida, o que dificulta sua utilização. A fim de facilitar o seu uso, a sílica aerosil foi submetida a um pré-tratamento que consistiu em impregná-la apenas com água destilada e deionizada. Após a impregnação, o material foi seco a 120 °C durante 2 h e em seguida calcinado a 500 °C em ar.

Após esse pré-tratamento, a sílica passou a ser mais facilmente manipulada, deixando de apresentar os problemas característicos de materiais de baixa densidade, graças à formação de grupos silanóis superficiais (SiOH), que resultam em maior interação entre as partículas de sílica por meio de ligações de hidrogênio.

3.3 Síntese dos fosfatos

A síntese dos fosfatos de metais de transição foi realizada em duas etapas: síntese do fosfato e síntese do fosfeto propriamente dito. Os fosfatos metálicos, precursores dos fosfetos, representados genericamente por $\text{Me}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$ (Me = Ni, Mo, Co, Fe, W), foram sintetizados empregando-se a técnica de impregnação ao ponto úmido.

Objetivando-se a produção de 10 g de cada um dos fosfetos suportados, com teor nominal de 30% em massa, calculou-se a massa necessária de cada um dos reagentes para cada fosfato, levando-se em conta a pureza dos reagentes utilizados, o teor nominal de 30% e a proporção molar desejada entre metal e fósforo (Me:P), conforme reportado na Tabela 3.1. Optou-se por empregar altos teores de fase ativa a fim de facilitar a identificação das fases cristalinas por difratometria de Raios-X, tal qual indicado por OYAMA [37] e SAWHILL *et al.* [65].

De maneira geral, duas soluções aquosas foram preparadas: uma contendo o sal do metal de transição e outra contendo o fosfato de amônio dibásico. Em seguida, a solução do fosfato foi gotejada sobre a solução do sal do metal, sob agitação em placa magnética à temperatura ambiente. O precipitado eventualmente formado foi solubilizado adicionando-se algumas gotas de ácido nítrico, resultando então em uma solução homogênea que foi empregada na impregnação da sílica previamente seca a 110 °C por 12 h em mufla.

Concluída a incorporação da solução, que foi intercalada por secagens a 110 °C durante 1 h, realizou-se uma secagem final a 110 °C com duração de 6 h. Em seguida, a amostra foi calcinada em ar a 500 °C por 6 h, utilizando taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Tabela 3.1 – Reagentes, proporções molares e quantidade de matéria empregados na síntese dos fosfatos suportados em sílica.

Fosfato	Sal metálico	Me:P	Solução de (NH ₄) ₂ HPO ₄		Solução do sal metálico		Vol. HNO ₃ 65 % (mL)	Ref.
			Sal (mmol)	Água (mL)	Sal (mmol)	Água (mL)		
Ni _x P _y O _z	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	2:1,6	32,4	1,5	40,4	2,6	3,1	[46,78]
Mo _x P _y O _z	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O	1:1	23,6	15,8	3,4	33,0	-	[53]
Co _x P _y O _z	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	1:1,5	50,1	41,0	33,4	10,0	4,0	[57]
Fe _x P _y O _z	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	2:1	21,0	14,9	42,1	19,5	-	[56]
W _x P _y O _z	(NH ₄) ₆ H ₂ W ₁₂ O ₄₀ ·xH ₂ O	1:1	14,0	12,0	1,2	34,0	-	[53]

Uma amostra de fosfato mássico de níquel (Ni_xP_yO_z) também foi sintetizada. O procedimento de síntese consistiu em gotejar uma solução contendo 0,109 mol de (NH₄)₂HPO₄ sobre uma solução contendo 0,133 mol de Ni(NO₃)₂·6H₂O. Após a mistura das duas soluções houve a formação de um precipitado o qual foi dissolvido após a adição de gotas de HNO₃, resultando em uma solução límpida e com coloração esverdeada.

Essa solução foi submetida a evaporação a 85 °C em placa de agitação magnética até que o líquido no bécher se tornasse viscoso o suficiente para impedir o movimento do agitador magnético, quando o bécher foi então levado à mufla aquecida a 150 °C para secagem final por 14 h.

Após a secagem, o produto já sólido foi transferido para uma cápsula de porcelana, macerado e levado à mufla para calcinação a 500 °C por 6 h, com taxa de aquecimento de 10 °C/min. Após a calcinação, as amostras foram armazenadas em dessecador mantido a vácuo.

3.4 Síntese dos fosfetos

3.4.1 Redução à temperatura programada

Com o objetivo de definir a temperatura adequada para síntese ($T_{\text{sínt}}$) de cada fosfeto, os fosfatos sintetizados foram reduzidos por TPR até 1000 °C, empregando as condições apresentadas na Tabela 3.2.

Todos os fosfetos suportados sintetizados possuem teor nominal de 30% (m/m) $\text{Me}_x\text{P}/\text{SiO}_2$ (Me = Ni, Mo, Co, Fe, W) e ao longo do texto serão referidos apenas como $\text{Me}_x\text{P}/\text{SiO}_2$.

Tabela 3.2 – Condições padrão para TPR.

Massa de amostra	200 mg
Vazão de H_2	200 mL/min
Taxa de aquecimento	1 °C/min

Os experimentos de TPR foram realizados em uma unidade multipropósito de bancada, cujo fluxograma simplificado é apresentado na Figura 3.1, na qual a posição A de cada válvula é representada pela linha contínua, enquanto a posição B é representada pela linha pontilhada.

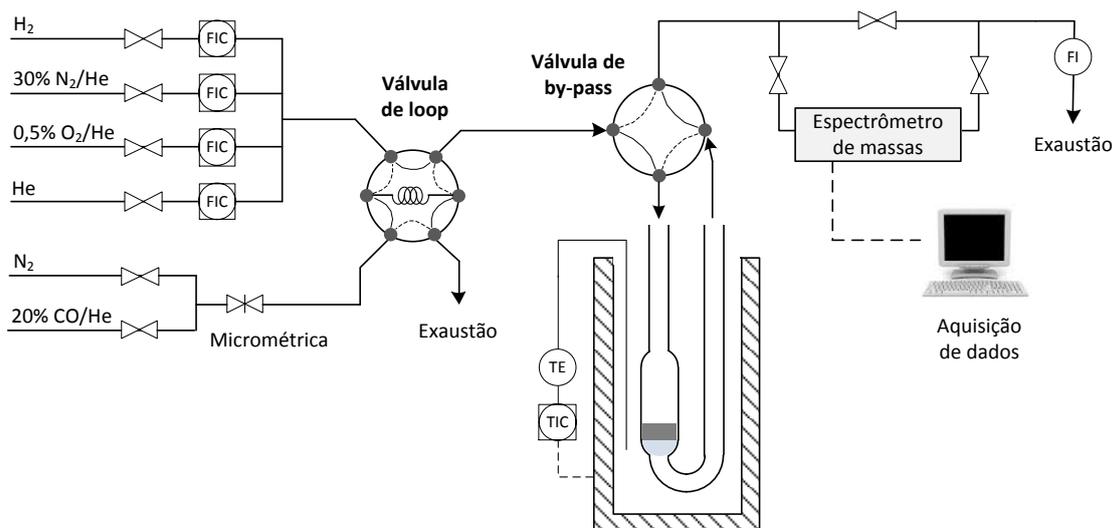


Figura 3.1 – Fluxograma simplificado da unidade multipropósito.

Nessa unidade, os gases H₂ e He e as misturas 30% (v/v) N₂/He e 0,5% (v/v) O₂/He são alimentados individualmente, compondo a “corrente principal”. O controle de vazão destes gases é feito por controladores de vazão mássica (MKS, modelo Type 247). Paralelamente, dependendo do experimento a ser realizado, ocorre a alimentação do N₂ ou da mistura 20% (v/v) CO/He, formando a “corrente do *loop*”, cuja vazão é ajustada utilizando-se uma válvula micrométrica.

Usualmente utiliza-se apenas um gás como corrente principal e apenas um gás no *loop*. Após o controle de vazão, os gases seguem para uma válvula de 6 vias, denominada “válvula de *loop*”, que permite dois alinhamentos:

- Posição A: a corrente principal passa por um dos canais da válvula e segue diretamente para a válvula seguinte, enquanto a corrente do *loop* passa pelo *loop* e segue para a exaustão;
- Posição B: a corrente principal passa pelo *loop*, arrastando o gás ali contido, seguindo para a válvula seguinte, enquanto a corrente do *loop* passa por um dos canais da válvula e segue diretamente para a exaustão.

A corrente principal segue para uma válvula de 4 vias, denominada “válvula de *by-pass*”, que também permite dois alinhamentos:

- Posição A: a corrente principal segue para o reator;
- Posição B: a corrente principal passa por um dos canais da válvula e segue diretamente para a tubulação de saída dos gases, de forma que o reator permaneça isolado.

Após a válvula de *by-pass*, a corrente principal segue para um espectrômetro de massas (EM) Pfeiffer Vacuum, modelo QME 200, no qual uma pequena alíquota é admitida por meio de uma *leak valve* (Granville-Phillips). O efluente gasoso segue para um medidor de vazão em linha e, finalmente, para a exaustão.

Durante todos os experimentos realizados na unidade multipropósito, foram registrados continuamente os sinais dos íons com razão massa/carga (m/z) = 2 (H₂), 4 (He), 12 (C), 14 (N), 15 (NH₃), 16 (O), 17 (OH), 18 (H₂O), 28 (CO ou N₂), 31 (P), 32 (O₂, PH), 34 (PH₃), 44 (CO₂) e 62 (P₂).

A unidade conta ainda com um forno acionado por um controlador de temperatura (Therma, modelo TH2031P). Devido às altas temperatura requeridas na síntese dos fosfetos, utilizou-se um reator de quartzo, de 6 mm de diâmetro e em forma

de U, possuindo um bulbo no qual o leito catalítico foi montado sobre uma camada de lã de quartzo.

Esta mesma unidade se presta à realização de diversos experimentos de caracterização *in situ* (e.g. determinação da área específica e quimissorção de CO) conforme apresentado nas seções a seguir.

Para a realização do TPR, a amostra foi carregada sobre um pequeno leito de lã de quartzo, o reator foi conectado à unidade e o forno e o termopar foram devidamente posicionados. Ajustou-se a vazão de H₂, medindo-a em condições atmosféricas, e adequou-se a posição das válvulas de forma a permitir que o H₂ fluísse diretamente para o reator, em fluxo descendente através do leito. Para tal, as válvulas de *loop* e *by-pass* foram mantidas na posição A.

O sinal do íon $m/z = 18$ foi utilizado como indicativo da evolução da reação de redução do fosfato, na qual há formação de água. Para a definição da temperatura de síntese de cada fosfeto, adotou-se como critério o retorno do sinal do íon $m/z = 18$ à linha de base, após a evolução do pico principal de redução.

3.4.2 Passivação

Devido à sua natureza pirofórica, os fosfetos devem ser passivados antes de serem removidos do reator visando o seu armazenamento para caracterizações *ex situ*. A passivação consiste em submeter a amostra reduzida a uma corrente de 0,5% (v/v) O₂/He (50 mL/min) à temperatura ambiente por 4,5 h, a fim de criar uma fina camada de óxido de forma a prevenir sua oxidação completa quando exposta à atmosfera [46,79].

3.5 Difração de Raios-X

Para a identificação das fases cristalinas presentes nas diversas amostras foi empregada a técnica de difração de Raios-X (DRX), por meio do método do pó, utilizando-se um difratômetro modelo Miniflex da Rigaku operado a 30 kV e 15 mA, sendo a radiação incidente proveniente de um tubo de cobre (Cu K_α, $\lambda = 1,5418\text{\AA}$). Variou-se o ângulo de radiação incidente, 2θ , de 2° a 90°, em modo contínuo, com velocidade de 2°/min e passo de 0,05°.

A identificação das espécies cristalinas foi feita por comparação entre os difratogramas obtidos experimentalmente e os padrões de difração (PDF – *Powder*

Diffraction File) disponibilizados pelo *Joint Committee on Powder Diffraction Standards – International Center for Diffraction Data* (JCPDS-ICDD) [80].

Uma vez que os sinais foram registrados em equipamento dotado de fenda variável, a linha de base dos sinais de difração apresentou inclinação positiva. A fim de eliminar tal efeito, as intensidades registradas foram convertidas utilizando-se a seguinte equação:

$$I_F = \frac{I_V \cdot \text{sen}(\theta_{\text{mín}})}{\text{sen}(\theta)} \quad \text{Eq. 3.1}$$

Na qual I_F indica a intensidade corrigida para fenda fixa, I_V a intensidade registrada com fenda variável, θ o ângulo em radianos, e $\theta_{\text{mín}}$ o ângulo em radianos equivalente a 10° , a partir do qual a correção se aplica.

3.6 Espectrometria de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado

Para a determinação da composição elementar das amostras $\text{Me}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$, a solução resultante da sua digestão foi analisada por espectrometria de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), empregando-se um espectrômetro ótico ICP-OES radial, da marca Spectro, modelo Arcos. A digestão das amostras foi realizada em duplicata, empregando-se 15 mg de amostra em cada réplica.

As soluções ácidas (SA) utilizadas durante a digestão das amostras são descritas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Soluções ácidas empregadas na digestão das amostras $\text{Me}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$.

Solução ácida	Aplicável aos metais	Especificação
SA-1	Fe, Mo e W	1,5 mL HCl + 0,5 mL HNO ₃
SA-1	Ni e Co	1,5 mL HNO ₃
SA-2	Todos	12 mL de H ₃ BO ₃ (4%) + 1 mL HF

* Ácidos da linha EMSURE P.A., Merck.

Em um tubo de polipropileno adicionou-se a SA-1 à amostra a ser digerida. A mistura foi aquecida por 1 h a 80°C em bloco digestor (SCP Science) e, após o

resfriamento, adicionou-se a SA-2. O tubo foi novamente levado a aquecimento a 80 °C por 1 h e, após o resfriamento, a solução resultante foi diluída em água deionizada até o volume de 50 mL.

A mesma técnica foi empregada na quantificação do teor de metais no efluente líquido dos testes de avaliação catalítica, utilizando-se um espectrômetro ótico ICP-OES dual, da marca Thermo Scientific, modelo iCap 6000. Não houve necessidade de digestão das amostras.

3.7 Fisissorção de N₂

3.7.1 Método estático (isoterma completa)

A análise textural dos fosfatos suportados e do suporte foi realizada em equipamento ASAP (*Accelerated Surface Area and Porosity*) modelo 2020 da Micromeritics. As amostras foram pré-tratadas sob vácuo ($P_{\text{abs}} = 5$ mmHg) a 300 °C durante 6 h e o modelo B.E.T. foi empregado no cálculo da área específica [81].

3.7.2 Método dinâmico (um ponto)

Devido à sua natureza pirofórica, a determinação da área específica dos fosfatos foi realizada *in situ*, na unidade multipropósito representada na Figura 3.1, empregando-se o modelo B.E.T. de um ponto descrito por BRUNAUER *et al.* [81].

Após a síntese do fosfato por TPR empregando-se 200 mg de $\text{Me}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$ e 200 mL/min de H₂, a amostra foi resfriada em He (50 mL/min). Aguardou-se a estabilização dos sinais no espectrômetro de massas e alinhou-se a mistura 30% (v/v) N₂/He para o reator e N₂ ultrapuro para o *loop* da unidade, um trecho de tubulação com volume conhecido e igual a 2,396 mL. Ambas as vazões foram ajustadas para 50 mL/min.

Estando o *loop* preenchido com N₂ e o reator alinhado, gerou-se o primeiro pulso de calibração, alinhando-se a mistura 30% (v/v) N₂/He para o *loop*, de forma que o N₂ contido no *loop* fosse injetado no reator, seguindo para o espectrômetro de massas. A cada injeção observou-se um pico do sinal do íon $m/z = 28$, correspondente à quantidade conhecida de N₂ contida no *loop*. Após o retorno do sinal do íon $m/z = 28$ à linha de base, o alinhamento inicial foi refeito, de forma a preencher novamente o *loop*

com N₂ ultrapuro. Foram realizados 3 pulsos de calibração, estipulando-se o tempo de preenchimento do *loop* em 3 min e o de injeção em 5 min.

Após as injeções de calibração, iniciou-se o procedimento de fisissorção de N₂ para determinação da área específica da amostra. Com a mistura 30% (v/v) N₂/He alinhada para o reator, aguardou-se a estabilização do sinal $m/z = 28$ do espectrômetro de massas e, utilizando um frasco de Dewar contendo N₂ líquido, reduziu-se a temperatura do reator para -196 °C. O sistema foi mantido nessa condição por 7 min, tempo suficiente para que se observasse um pico negativo do sinal do íon $m/z = 28$, correspondente à fisissorção do N₂, e posterior retorno do sinal à linha de base.

Em seguida removeu-se o frasco de Dewar, permitindo que a amostra voltasse à temperatura ambiente, também em 7 min, observando-se o pico referente à dessorção do N₂ e retorno do sinal do íon $m/z = 28$ à linha de base. Tal procedimento de adsorção/dessorção foi realizado em triplicata. O perfil típico do sinal do íon $m/z = 28$ obtido durante o procedimento é apresentado na Figura 3.2.

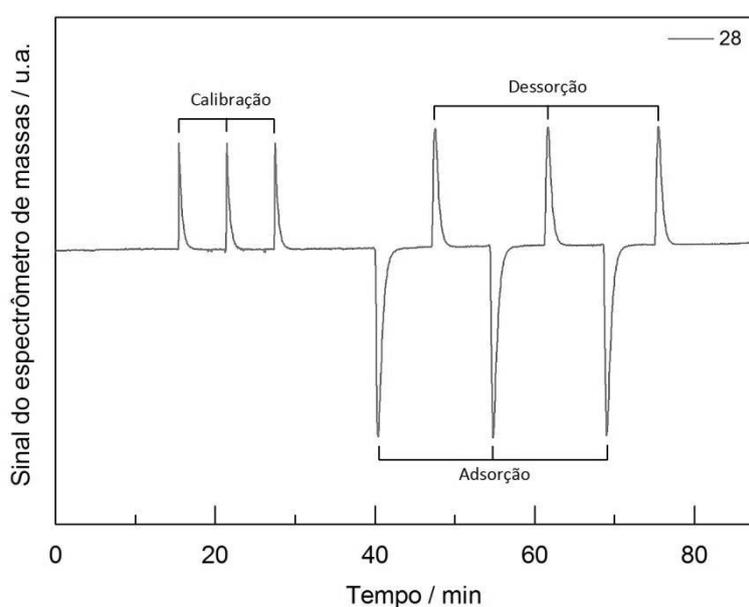


Figura 3.2 – Perfil típico do sinal do íon $m/z = 28$ registrado durante procedimento de fisissorção *in situ* de N₂ A -196 °C.

A partir do volume do *loop* ($V_{loop} = 2,396$ mL) e das condições ambientes de temperatura e pressão às quais o *loop* está submetido ($T = 25$ °C, $P = 1$ atm), calcula-se a quantidade de matéria de N₂ nele contido (n_{cal}):

$$n_{cal} = \frac{P \cdot V_{loop}}{R \cdot T} = 98,0 \mu mol \quad \text{Eq. 3.2}$$

Sabendo-se que a área média dos picos de calibração (A_{cal}) relativo ao íon $m/z = 28$ corresponde à quantidade de matéria n_{cal} , pode-se calcular a quantidade de N_2 desorvido da amostra (n_{des}) a partir da área média dos picos de desorção (A_{des}):

$$n_{des} = \frac{A_{des}}{A_{cal}} \cdot n_{cal} \quad \text{Eq. 3.3}$$

Finalmente, conhecendo-se n_{des} , calcula-se a área específica (S_g) da amostra pela seguinte expressão:

$$S_g = \frac{n_{des} \cdot N_A \cdot A_{N_2}}{m_{cat}} \quad \text{Eq. 3.4}$$

Na qual S_g é dada em m^2/g , n_{des} é dado em mol, N_A é o número de Avogadro ($6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), A_{N_2} é a área de cobertura de uma molécula de N_2 ($1,6 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$), e m_{cat} é a massa de catalisador (em sua forma reduzida), em gramas.

Uma amostra de $Fe_xP_yO_z/SiO_2$ foi submetida a fisissorção de N_2 pelas duas técnicas descritas acima. A diferença nos valores de S_g foi de apenas 2%, logo, assume-se que os valores de S_g podem ser comparados, independentemente da técnica utilizada na sua determinação.

3.8 Quimissorção de CO

A determinação da quantidade de CO quimissorvida por cada amostra foi realizada *in situ*, na unidade multipropósito apresentada na Figura 3.1.

Após a síntese do fosfeto por TPR empregando-se 200 mg de $Me_xP_yO_z/SiO_2$, e 200 mL/min de H_2 , a amostra foi resfriada em He (50 mL/min). Após a estabilização dos sinais no espectrômetro de massas, alinhou-se a mistura 20% (v/v) CO/He para o *loop* e He puro para o reator. Ambas as vazões foram ajustadas para 50 mL/min.

Com o reator em *by-pass* e o *loop* já preenchido com a mistura 20% (v/v) CO/He, realizaram-se dois pulsos de verificação, alinhando-se He puro para o *loop*, de forma que a mistura 20% (v/v) CO/He contida no *loop* fosse injetada diretamente na linha de saída do reator, de onde uma alíquota segue para o espectrômetro de massas. Observou-se então um pico de do sinal $m/z = 28$,

correspondente à quantidade de CO contida no *loop*. Após o retorno do sinal $m/z = 28$ à linha de base, o alinhamento inicial foi feito, de forma a preencher novamente o *loop* com a mistura 20% (v/v) CO/He.

Após as injeções de verificação, iniciou-se o procedimento de quimissorção de CO. O conteúdo do *loop* foi injetado no reator (carreado pela corrente de He), observando-se um pico do sinal $m/z = 28$, correspondente à quantidade de CO não quimissorvida pela amostra. Após 5 minutos o sinal do íon $m/z = 28$ retornou à linha de base e o alinhamento inicial foi feito, de forma a preencher novamente o *loop* com a mistura 20% (v/v) CO/He, durante 3 minutos. O procedimento foi repetido até que se observassem 3 picos idênticos do sinal do íon $m/z = 28$, *i.e.*, até que a amostra atingisse a saturação. Dessa forma, pode-se dizer que a área média destes últimos picos ($A_{máx}$) corresponde à quantidade de CO contida no *loop*.

O perfil típico do sinal do íon $m/z = 28$ obtido durante o procedimento de quimissorção de CO é apresentado na Figura 3.3.

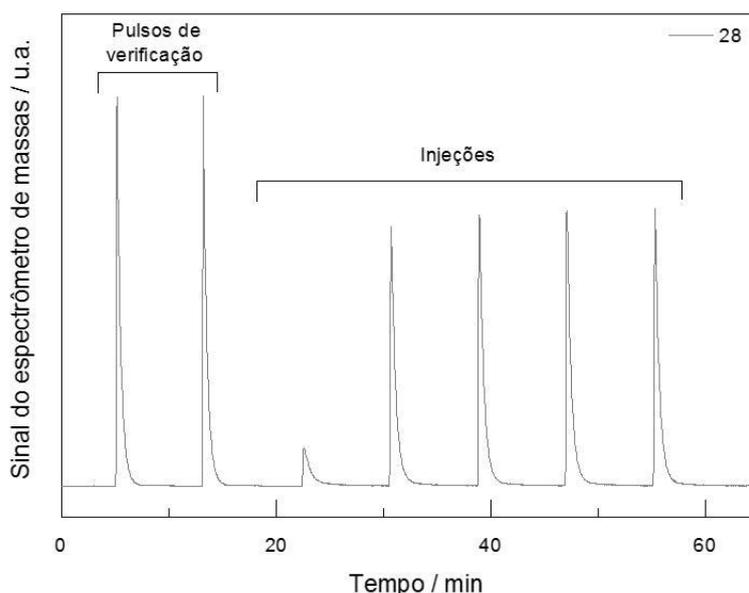


Figura 3.3 – Perfil típico do sinal do íon $m/z = 28$ registrado durante procedimento de quimissorção *in situ* de CO em fosfetos.

A partir do volume do *loop* ($V_{loop} = 2,396$ mL), das condições de temperatura e pressão às quais o *loop* está submetido ($T = 25$ °C e $P = 1$ atm), e da fração volumétrica de CO na mistura ($y_{CO} = 0,20$), calcula-se a quantidade de matéria de CO contida no *loop* (n_{CO}^{loop}):

$$n_{CO}^{loop} = \frac{P \cdot y_{CO} \cdot V_{loop}}{R \cdot T} = 19,7 \mu mol \quad \text{Eq. 3.5}$$

A diferença entre a área máxima e a área de um determinado pico i (A_i) corresponde à quantidade de CO quimissorvida pela amostra naquele pulso, logo, a quantidade total de CO quimissorvido (n_{CO}), ponderada pela massa de catalisador (m_{cat}), pode ser escrita como:

$$n_{CO} = \frac{n_{CO}^{loop} \cdot \sum_i \left(1 - \frac{A_i}{A_{máx}} \right)}{m_{cat}} \quad \text{Eq. 3.6}$$

3.9 Dessorção de CO à temperatura programada

Com o objetivo de avaliar a natureza e a força dos sítios dos diferentes fosfetos, foi realizado o experimento de dessorção de CO à temperatura programada (TPD-CO), na unidade multipropósito apresentada na Figura 3.1.

Após a síntese do fosfeto por TPR empregando-se 100 mg de $Me_xP_yO_z/SiO_2$ e 100 mL/min de H_2 , a amostra foi resfriada em He (50 mL/min) e posteriormente saturada com CO por meio de pulsos da mistura 20% (v/v) CO/He. Após o último pulso de CO, fluiu-se He (100 mL/min) pelo reator por pelo menos 30 min a fim de remover todo o CO fracamente adsorvido na amostra. Após a estabilização dos sinais do EM, submeteu-se o reator a aquecimento até 1000 °C, a 15 °C/min, sob uma corrente de 100 mL/min de He, monitorando-se o sinal do íon $m/z = 28$ (CO) no EM.

O sinal do íon $m/z = 28$ foi decomposto por meio de funções Gaussianas utilizando-se o software Peak Fit 4, a fim de se obter uma estimativa da fração de CO desorvida em cada faixa de temperatura.

3.10 Reação de superfície à temperatura programada

A fim de monitorar a evolução da reação de hidrogenação de AL catalisada por Ni_2P/SiO_2 , foram realizados experimentos de reação de superfície à temperatura programada (TPSR). A influência da presença de água no meio foi verificada pela utilização de duas cargas distintas: AL comercial puro e solução 5% (m/m) AL/ H_2O .

Tais experimentos foram executados em três etapas principais:

- 1 – Síntese por TPR do $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$;
- 2 – Gotejamento da carga;
- 3 – TPSR.

As duas primeiras etapas foram realizadas em uma unidade que contém um forno acionado por um controlador de temperatura (Therma, modelo TH 90DP-201-000), além de válvulas micrométricas e um bolhômetro para ajuste de vazão dos gases alimentados. Já a terceira etapa foi realizada em uma unidade que possui um forno acionado por um controlador de temperatura (Therma, modelo TH 2031P-201), controladores de vazão mássica dos gases (MKS, modelo Type 247), e um espectrômetro de massas (Pfeiffer Vacuum, modelo QME 200) para análise contínua dos gases efluentes do reator. Para evitar a condensação de produtos, a tubulação entre o reator e o espectrômetro de massas foi mantida à temperatura de 150 °C.

Para que todo o procedimento fosse realizado sem expor a amostra de fosfeto à atmosfera, utilizou-se um reator de quartzo dotado de duas válvulas: uma de três vias no ramo de entrada (V1) e uma de bloqueio simples no ramo de saída (V2), representado na Figura 3.4.

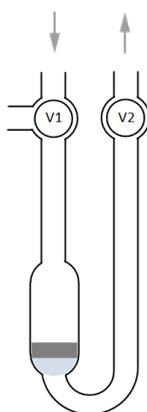


Figura 3.4 – Representação do reator utilizado para os testes de TPSR.

Após a síntese do catalisador $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ (200 mg de $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$, 200 mL/min H_2 , 650 °C, 1 °C/min), o sistema foi resfriado até a temperatura ambiente sob vazão de 50 mL/min de He. Em seguida, mantendo a corrente de He para que não houvesse contaminação do sistema com ar, introduziu-se uma agulha de aproximadamente 20 cm de comprimento no reator.

Sobre o leito foi gotejada uma quantidade de reagente líquido suficiente para cobrir a superfície do catalisador, sem que houvesse excesso livre em contato com as

paredes do reator. A agulha foi removida e o reator foi bloqueado para que fosse então instalado na unidade experimental. Purgou-se o trecho de tubulação da válvula de entrada e alinhou-se H₂ com vazão de 100 mL/min para o reator. Após a estabilização dos sinais no EM, iniciou-se o aquecimento do reator a uma taxa de 10 °C/min, da temperatura ambiente até 250 °C, permanecendo nesta temperatura até que os sinais observados no espectrômetro de massas retornassem às suas respectivas linhas de base.

As posições das válvulas e a indicação dos gases utilizados em cada etapa do experimento são representadas na Figura 3.5.

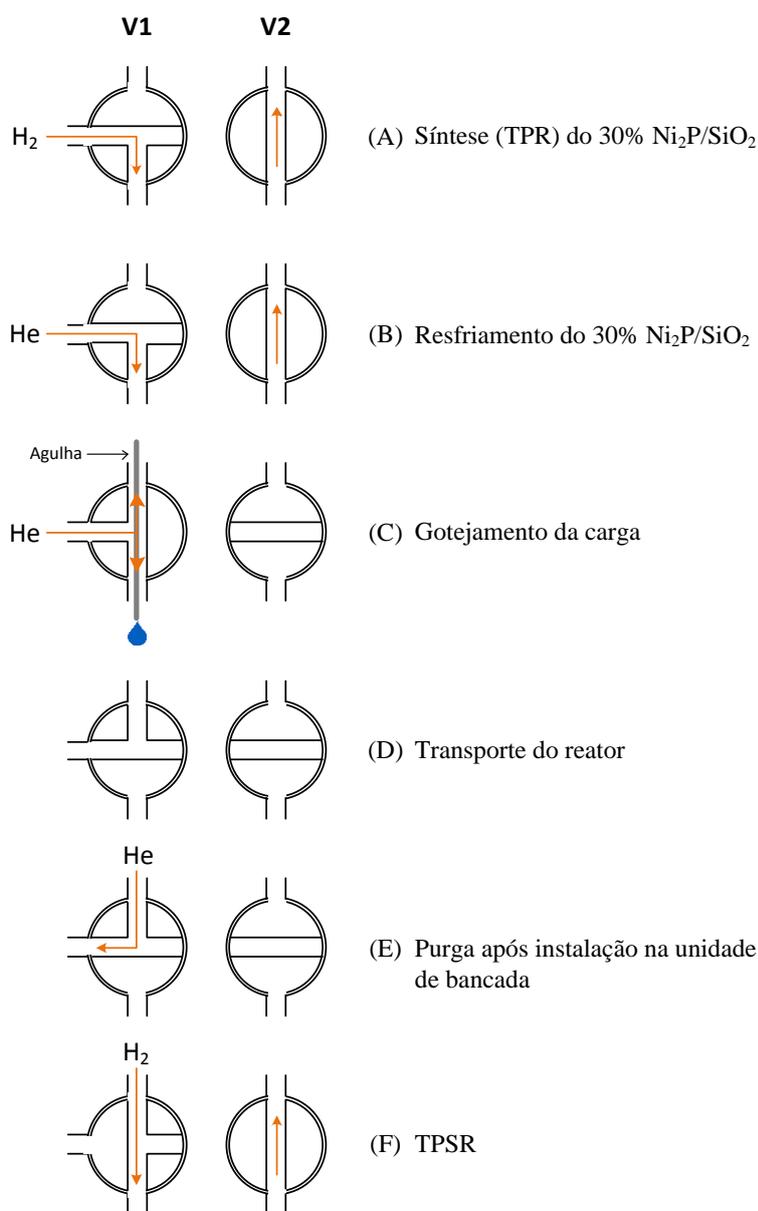


Figura 3.5 – Posições das válvulas de entrada (V1) e de saída (V2) do reator e indicação dos gases utilizados durante cada etapa do TPSR.

Todo o procedimento foi realizado de forma a impedir a contaminação do sistema com ar, evitando a oxidação do fosfeto de níquel. A saturação da superfície foi feita por gotejamento, pois, além de possuir baixíssima pressão de vapor, o ácido levulínico sofre desidratação quando submetido a aquecimento, resultando na produção de angélica-lactona [82]. Assim, se ao invés de se ter gotejado a carga sobre o catalisador tivesse sido utilizado um saturador aquecido a 160 °C, seriam observados apenas os fragmentos referentes à angélica lactona no espectrômetro de massas. Por essa mesma razão, durante o gotejamento do reagente sobre o leito catalítico, evitou-se o contato do líquido com a parede do reator, garantindo assim que todos os compostos observados no EM eluíssem do leito catalítico.

3.11 Avaliação catalítica

3.11.1 Unidade experimental

Os testes de avaliação catalítica foram conduzidos em unidade automatizada de operação contínua Microactivity Efficient, da PID Eng&Tech, empregando-se um reator tubular de 9 mm de diâmetro interno e 195 mm de comprimento, em escoamento descendente. Para as condições operacionais empregadas, estão presentes três fases: sólida, composta pelo leito catalítico, líquida, contendo a carga e os produtos da reação, e gasosa, formada pela corrente de hidrogênio que se mistura à carga líquida antes da entrada do reator.

A carga líquida é introduzida na unidade por meio de uma bomba de HPLC da marca Gilson, modelo 307, enquanto o controle de vazão dos gases é feito por controladores de vazão da marca Bronkhorst, modelo F-211CV-500-MGD-11-K. A unidade conta com controle automático de temperatura e pressão do reator, além de controle de temperatura da *hot box* que evita condensação nas válvulas e tubulações adjacentes ao reator.

A corrente efluente do reator segue para um separador gás-líquido, equipado com controle de nível e temperatura. A corrente gasosa segue para um medidor de vazão e pode ser descartada ou enviada a um cromatógrafo do tipo Micro GC modelo 4900 da marca Agilent. A corrente líquida é direcionada a um amostrador capaz de coletar até sete amostras líquidas de forma programada, coletando separadamente o efluente líquido no intervalo de tempo entre as amostragens (descarte).

A imagem da tela de controle da unidade, contendo uma representação esquemática do sistema, é apresentada na Figura 3.6.

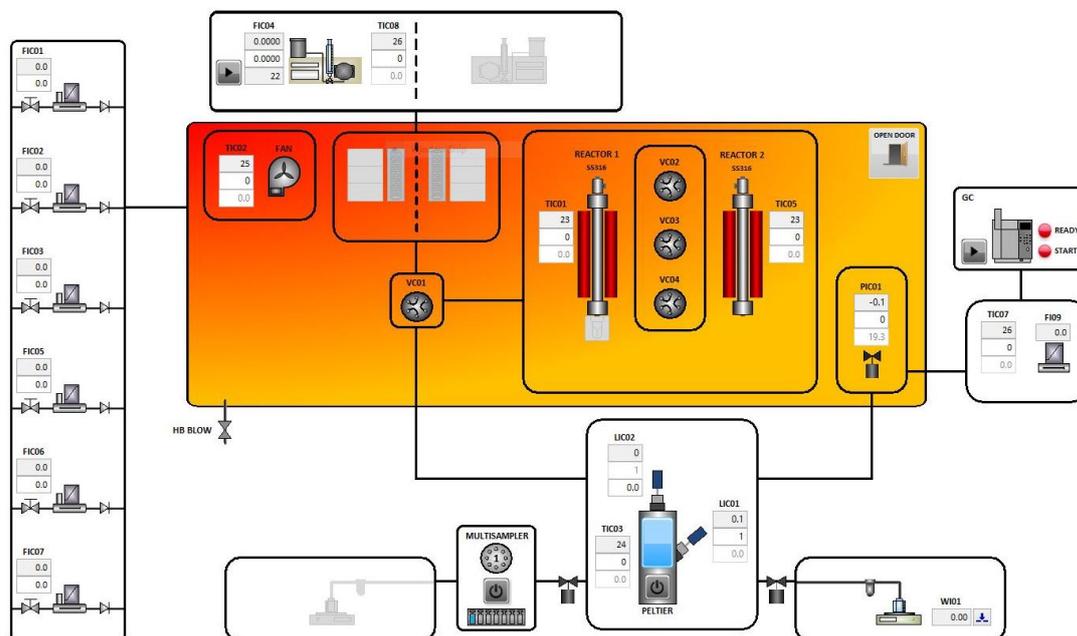


Figura 3.6 – Reprodução da tela principal do sistema supervisor da unidade de avaliação catalítica PID Microactivity Efficient.

3.11.2 Reação de hidrogenação de AL

O carregamento uniforme do reator é de fundamental importância para a minimização dos erros experimentais, permitindo a adequada comparação entre resultados. Dessa forma, padronizou-se o procedimento de carregamento do reator, com base no procedimento recomendado pelo fabricante e nos trabalhos de SOUZA [79] e MAI [16].

A fim de garantir que o leito esteja na porção isotérmica do forno, alojou-se no interior do reator um suporte metálico responsável por sustentar uma placa porosa sobre a qual o leito catalítico foi depositado.

Para os testes com fosfetos suportados, o leito catalítico foi composto por 300 mg de $Me_xP_yO_z/SiO_2$ diluído a uma razão de 1/5 com carvão de silício (SiC), ambos com diâmetro de partícula (dp) máximo de 74 μm (200 mesh).

Acima do leito catalítico, preencheu-se o volume morto com SiC de tamanho de partícula médio de 300 μm (48 mesh), a fim de reduzir o volume de vazios no reator e melhorar as condições de transferência de calor e massa ao longo do reator.

Entre os componentes do leito, foram colocadas camadas de lã de quartzo com o objetivo de manter o leito fixo e evitar o arraste de partículas. Uma camada de lã também foi instalada no topo do reator a fim de evitar que partículas de SiC danificassem as conexões do mesmo. Um desenho esquemático do reator carregado é apresentado na Figura 3.7.

Concluída a montagem e a instalação do reator, realizou-se um teste de pressão a fim de garantir a ausência de vazamentos, fundamental para o bom funcionamento dos controladores da unidade.

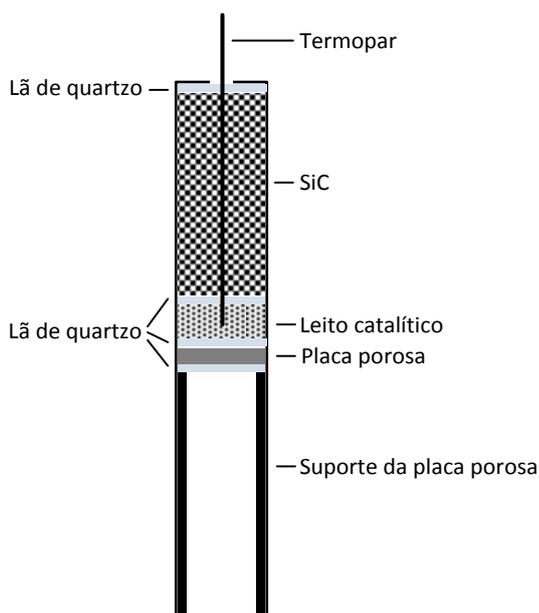


Figura 3.7 – Desenho esquemático do reator carregado.

A síntese dos fosfetos foi realizada *in situ*, seguida de resfriamento até 75 °C e pressurização, compreendendo o preenchimento completo da unidade com carga líquida e pressurização com H₂ até a pressão de trabalho. Na etapa de pressurização adotou-se uma velocidade espacial mássica (WHSV - *weight hourly space velocity*) cerca de sete vezes maior que aquela adotada nas condições de reação, permitindo o molhamento do reator, porém encurtando o tempo de contato entre reagentes e catalisador.

Na etapa seguinte, chamada de estabilização, as vazões de líquido e gás foram ajustadas para as condições de reação, sendo o reator gradualmente aquecido até a temperatura de reação desejada. O sistema foi mantido nessas condições por tempo suficiente para que todo o volume de líquido contido na unidade fosse substituído pela mistura reacional nas condições de estado estacionário. Só então se iniciou a etapa de

amostragem, na qual uma amostra líquida de aproximadamente 1,5 mL era coletada a cada 1h10min. A Tabela 3.4 apresenta as condições gerais adotadas nos testes de avaliação catalítica dos diferentes fosfetos suportados em sílica.

Definiu-se o WHSV em função da vazão mássica de líquido e da massa de precursor presente no leito:

$$WHSV (h^{-1}) = \frac{Q_{carga}(L/h) \cdot \rho(kg/L)}{m_{precursor} (kg)} \quad \text{Eq. 3.7}$$

Tabela 3.4 – Condições gerais para os testes com fosfetos suportados em sílica.

Carga	Solução 5% (m/m) AL em água, contendo 0,13% (m/m) de 1,4-dioxano
Leito	300 mg de precursor ($Me_xP_yO_z/SiO_2$), 1500 mg de SiC, $dp < 74 \mu m$
Síntese	200 mL/min H_2 , 1 °C/min até T_{red} ; <i>hot box</i> 150 °C MoP: $T_{red} = 600$ °C Ni ₂ P e WP: $T_{red} = 650$ °C Fe ₂ P e CoP: $T_{red} = 700$ °C
Resfriamento	50 mL/min H_2 , 75 °C, <i>hot box</i> 50 °C
Pressurização	50 mL/min H_2 , 0,5 mL/min de carga, 30 bar
Estabilização	75 mL/min H_2 , 0,075 mL/min de carga WHSV = 15 h ⁻¹ , razão volumétrica $H_2/carga = 1000$ 30 bar, 125 °C a 2,5 °C/min Volume bombeado durante a estabilização = 12,0 mL
Amostragem	7 a 24 h, sob as mesmas condições da estabilização

Exclusivamente para o catalisador Ni₂P/SiO₂ foram realizados testes a 120 e 130 °C, a fim de definir a condição operacional mais adequada para a avaliação dos demais fosfetos e também calcular a energia de ativação aparente da reação.

Foi realizado um teste com o catalisador 30% (m/m) Ni₂P/C, previamente sintetizado por outra integrante deste laboratório de pesquisas, para o qual as condições empregadas são idênticas àquelas descritas para o catalisador Ni₂P/SiO₂, sendo avaliada apenas a temperatura de reação de 125 °C.

Conforme já definido para os fosfetos suportados em sílica (Me_xP/SiO_2), o catalisador 30% (m/m) Ni₂P/C também será referenciado ao longo do texto apenas como Ni₂P/C, já que todos os fosfetos suportados possuem o mesmo teor nominal de 30% de fase ativa.

Para cada condição avaliada com fosfetos foi utilizado um novo leito catalítico.

Foram realizados também testes com o catalisador 5% Ru/C, previamente sintetizado por outra integrante deste laboratório de pesquisas, para os quais as condições empregadas são descritas na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 – Condições gerais para os testes com 5% Ru/C.

Carga	Solução 5% (m/m) AL em água, contendo 0,13% (m/m) de 1,4-dioxano
Leito	300 mg de precursor, 1500 mg de SiC, dp < 74 µm
Síntese	150 mL/min H ₂ , 2,5 °C/min até 250 °C, <i>hot box</i> 150 °C
Limpeza da superfície	150 mL/min He, 250 °C durante 1 h
Resfriamento	50 mL/min He, 75 °C, <i>hot box</i> 50 °C
Pressurização	50 mL/min H ₂ , 0,5 mL/min de carga, 30 bar
Estabilização	75 mL/min H ₂ , 0,075 mL/min de carga WHSV = 15 h ⁻¹ , razão volumétrica H ₂ /carga = 1000 30 bar, taxa de 2,5 °C/min até T _{reação} T _{reação} = 110, 120, 130, 140 e 150 °C Volume bombeado durante a estabilização = 12,0 mL
Amostragem	7 h, sob as mesmas condições da estabilização

Nos testes com o catalisador 5% Ru/C empregou-se um mesmo leito para avaliação do desempenho a diferentes temperaturas. Após cada alteração de temperatura, executava-se a etapa de estabilização antes de realizar as amostragens. Ao final das avaliações, retornou-se à primeira temperatura avaliada, a fim de verificar a estabilidade do catalisador.

Em relação ao regime de escoamento no reator, a vantagem do escoamento descendente em relação ao ascendente está na ausência de limitações das vazões imposta por condições de inundação, além da distribuição mais homogênea do líquido sobre o leito [83]. Os possíveis regimes de escoamento para um sistema trifásico (sólido, líquido e gás) em leitos empacotados com escoamento descendente são apresentados na Figura 3.8.

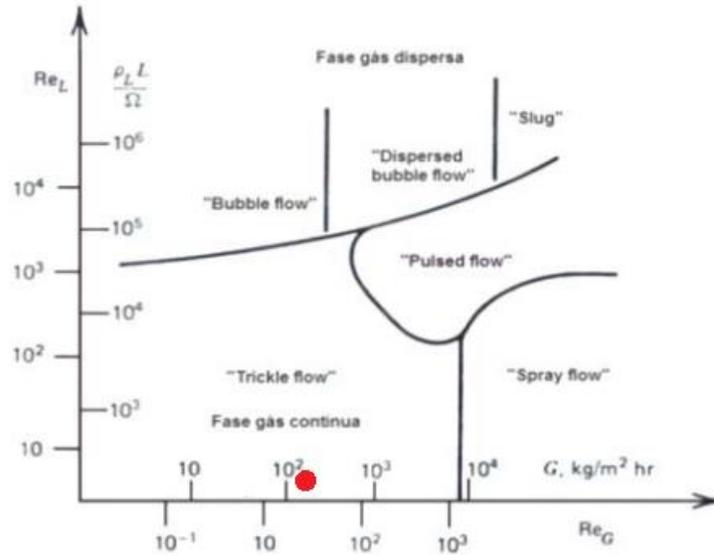


Figura 3.8 – Possíveis tipos de escoamento presentes em leito trifásico de escoamento descendente. Região vermelha corresponde às condições experimentais adotadas.

Adaptado de FROMENT [83].

A fim de garantir o contato adequado entre as fases, todas as condições adotadas resultam em escoamento do tipo leito gotejante (*trickle flow*), no qual a fase líquida está dispersa na fase gás, contínua. Tal fato pode ser facilmente verificado pelo cálculo das coordenadas definidas a seguir:

$$G = \frac{Q_V \cdot \rho_g}{\Omega} \quad \text{Eq. 3.8}$$

$$G_L = \frac{L \cdot \rho_{líq}}{\Omega} \quad \text{Eq. 3.9}$$

Nas quais:

G = velocidade mássica do gás ($\text{kg} / \text{m}^2\text{h}$)

G_L = velocidade mássica do líquido ($\text{kg} / \text{m}^2\text{h}$)

Q_V = vazão volumétrica do gás (m^3 / h)

L = vazão volumétrica do líquido (m^3 / h)

ρ_g = massa específica do gás (kg / m^3)

$\rho_{líq}$ = massa específica do líquido (kg / m^3)

Ω = área da seção reta do reator (m^2)

3.11.3 Análise por cromatografia gasosa e espectrometria de massas

A identificação e a quantificação dos componentes presentes nas amostras líquidas foram realizadas por cromatografia gasosa e espectrometria de massas (CG/EM) em um equipamento CG/EM da Agilent, modelo 7890 – 5975C, dotado de uma torre de injeção automática, um detector de ionização de chama (FID) e um detector seletivo de massas. Utilizou-se uma coluna cromatográfica VF-WAXms de 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura de filme (polietilenoglicol).

Utilizou-se o método cromatográfico desenvolvido por MAI [16], empregando-se vazão de 1,7 mL/min de He como gás de arraste, razão de divisão (*split*) de 1:100, temperatura do injetor de 250 °C, temperatura do detector por ionização de chama (FID) de 300 °C, temperatura da interface CG/EM de 250 °C. A programação de temperatura do forno consiste em três etapas:

Etapa 1: isotérmica a 90 °C por 3 min;

Etapa 2: rampa até 250 °C, a 10 °C/min;

Etapa 3: isotérmica a 250 °C por 3 min.

Com o objetivo de compensar eventuais interferências ocorridas durante as análises em CG/EM, utilizou-se o método da adição de padrão interno [84]. A carga foi dopada com 1,4-dioxano, de modo a conter 5,00% (m/m) de ácido levulínico e 0,13% (m/m) de 1,4-dioxano em água destilada e deionizada.

Sendo o volume do reator constante, a conversão de ácido levulínico pode ser definida como:

$$X_{A,\%} = \frac{C_{AL,0} - C_{AL}}{C_{AL,0}} * 100 \quad \text{Eq. 3.10}$$

Se a curva de calibração para a razão entre as áreas do ácido levulínico e do 1,4-dioxano em função da concentração de ácido levulínico é linear, *i.e.*:

$$A_{AL}/A_D = f \cdot C_{AL} \quad \text{Eq. 3.11}$$

Então a conversão pode ser reescrita, como segue:

$$X_{A,\%} = \frac{\left[\left(\frac{1}{f} \cdot \frac{A_{AL}}{A_D} \right)_0 - \left(\frac{1}{f} \cdot \frac{A_{AL}}{A_D} \right) \right]}{\left(\frac{1}{f} \cdot \frac{A_{AL}}{A_D} \right)_0} * 100 \quad \text{Eq. 3.12}$$

Como o fator f é constante, tem-se que:

$$X_{A,\%} = \frac{\left[\left(\frac{A_{AL}}{A_D} \right)_0 - \left(\frac{A_{AL}}{A_D} \right) \right]}{\left(\frac{A_{AL}}{A_D} \right)_0} * 100 \quad \text{Eq. 3.13}$$

Para o desenvolvimento apresentado, adotou-se a seguinte notação:

X_A = conversão de ácido levulínico (%)

C = concentração (mol/L)

A = área do pico cromatográfico (u.a.)

f = fator cromatográfico (L/mol)

e os seguintes subscritos:

AL refere-se ao ácido levulínico

D refere-se ao 1,4-dioxano

0 na condição inicial, referente à carga

Na determinação da distribuição dos produtos, utilizada neste trabalho como um indicativo da seletividade, a porcentagem correspondente a cada produto ($Y_i(\%)$) foi calculada por meio da seguinte equação:

$$Y_i(\%) = \frac{A_i}{\sum_{i=1}^n A_i} \cdot 100 \quad \text{Eq. 3.14}$$

Na qual,

A_i = área do pico cromatográfico do produto i

$\sum_{i=1}^n A_i$ = somatório das áreas dos picos cromatográficos dos n produtos

3.11.4 Determinação da energia de ativação aparente

O equacionamento para a determinação da energia de ativação parte da equação de balanço do reator de leito fixo com escoamento empistonado (Eq. 3.15) e da equação da taxa de reação (Eq. 3.16). Assume-se que a reação de hidrogenação de AL seja de pseudo-primeira ordem em relação ao AL, devido ao grande excesso de H₂ utilizado. A notação adotada no desenvolvimento a seguir é apresentada na Tabela 3.6.

Tabela 3.6 – Notação adotada para o cálculo dos parâmetros cinéticos.

Variável	Descrição	Unidade
$-r_A$	Taxa de reação de hidrogenação de AL	mol/g _{cat} ·s
X_A	Conversão de AL	-
F_{A0}	Vazão molar de AL	mol/s
C_{A0}	Concentração inicial de AL (na carga)	mol/L
Q_0	Vazão da carga	L/s
w	Massa de catalisador	g
k	Velocidade específica de reação	L/g _{cat} ·s
k_0	Fator pré-exponencial da equação de Arrhenius	L/g _{cat} ·s
E_a	Energia de ativação aparente	J/mol
R	Constante universal dos gases	J/K.mol
T	Temperatura absoluta	K

$$-r_A = F_{A0} \frac{dX_A}{dw} \quad \text{Eq. 3.15}$$

$$-r_A = kC_{A0}(1 - X_A) \quad \text{Eq. 3.16}$$

Definindo-se F_{A0} e igualando-se as duas equações, obtém-se:

$$F_{A0} = Q_0 C_{A0} \quad \text{Eq. 3.17}$$

$$Q_0 C_{A0} \frac{dX_A}{dw} = kC_{A0}(1 - X_A) \quad \text{Eq. 3.18}$$

Reorganizando a Eq. 3.18 e integrando-a em relação a X_A e w , chega-se a uma expressão para k (Eq. 3.21):

$$\int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(1-X_A)} = \frac{k}{Q_0} \int_0^w dw \quad \text{Eq. 3.19}$$

$$\ln\left(\frac{1}{1-X_A}\right) = \frac{k}{Q_0} w \quad \text{Eq. 3.20}$$

$$k = \frac{Q_0}{w} \ln\left(\frac{1}{1-X_A}\right) \quad \text{Eq. 3.21}$$

Por outro lado, sabe-se que k é definido pela equação de Arrhenius, conforme Eq. 3.22, na qual despreza-se a influência da temperatura sobre k_0 :

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{Eq. 3.22}$$

Igualando-se a Eq. 3.21 à Eq. 3.22, chega-se à Eq. 3.23.

$$\frac{Q_0}{w} \ln\left(\frac{1}{1-X_A}\right) = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{Eq. 3.23}$$

Definindo k_0^* e escrevendo a equação resultante em sua forma logarítmica, obtém-se:

$$k_0^* = \frac{k_0 w}{Q_0} \quad \text{Eq. 3.24}$$

$$\ln[-\ln(1-X_A)] = \ln(k_0^*) - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad \text{Eq. 3.25}$$

Assim, a partir dos dados de conversão a diferentes temperaturas, os parâmetros cinéticos k_0 e E_a foram estimados, para uma dada condição de massa de catalisador e vazão de carga.

3.11.5 Avaliação da existência de limitações difusionais

Em reações gás-líquido catalisadas por sólidos porosos, os fenômenos de transferência de massa entre as diversas fases influenciam fortemente a atividade catalítica e a seletividade. Os reagentes nas fases líquida e gasosa devem se difundir através da camada limite formada ao redor da partícula de catalisador, para então se

difundirem pelos poros do catalisador, nos fenômenos chamados de difusão externa e interna, respectivamente, até encontrarem os sítios ativos [85].

Após a adsorção nos sítios ativos, a reação ocorre e os produtos são desorvidos, desde o interior do poro até o seio gás-líquido (fase *bulk*) [85]. A existência de limitações difusionais pode ser verificada calculando-se o critério de Mears para difusão externa (Eq. 3.26) e de Weisz-Prater para difusão interna (Eq. 3.27), segundo os quais, se não ocorrem limitações difusionais, as seguintes condições são satisfeitas [86]:

$$\frac{-r_A \rho_b r n}{k_c C_{A,b}} < 0,15 \quad \text{Eq. 3.26}$$

$$\frac{-r_A \rho_c r^2}{D_e C_{A,s}} < 1,00 \quad \text{Eq. 3.27}$$

Nas quais:

- r_A = taxa de reação observada (kmol/kg_{cat}·s)
- ρ_b = massa específica aparente do leito (kg/m³)
- ρ_c = massa específica real do catalisador (kg/m³)
- r = raio da partícula (m)
- n = ordem da reação
- k_c = coeficiente de transferência de massa (m/s)
- D_e = difusividade efetiva (m²/s)
- $C_{A,b}$ = concentração de AL na fase *bulk* (kmol/m³)
- $C_{A,s}$ = concentração de AL na superfície do catalisador (kmol/m³)

Conhecendo-se a massa específica real da fase ativa e do suporte, e o teor suportado, x , estima-se a massa específica real do catalisador, ρ_c , empregando-se a seguinte relação [86]:

$$\frac{1}{\rho_c} = \frac{x}{\rho_{\text{fase ativa}}} + \frac{(1-x)}{\rho_{\text{suporte}}} \quad \text{Eq. 3.28}$$

A difusividade efetiva de um componente, D_e , pode ser calculada por meio das seguintes correlações [85]:

$$\frac{1}{D_e} = \frac{1}{D_{b,e}} + \frac{1}{D_{k,e}} \quad \text{Eq. 3.29}$$

$$D_{b,e} = \frac{D_b \theta}{\tau} \quad \text{Eq. 3.30}$$

$$D_{k,e} = 1,94 \cdot 10^4 \frac{\theta^2}{\tau S_g \rho_c} \left(\frac{T}{M} \right)^{0,5} \quad \text{Eq. 3.31}$$

Sendo:

- D_e = difusividade efetiva do AL (cm²/s)
- $D_{b,e}$ = difusividade efetiva para difusão no *bulk* (cm²/s)
- $D_{k,e}$ = difusividade efetiva para difusão de Knudsen (cm²/s)
- D_b = difusividade no *bulk* (AL em água) (cm²/s)
- θ = fração de vazios (porosidade) da partícula sólida
- τ = fator de tortuosidade dos poros
- S_g = área específica do catalisador (cm²/g)
- ρ_c = massa específica do catalisador (g/cm³)
- T = temperatura de reação (K)
- M = massa molar da espécie em difusão (g/mol)

Para soluções aquosas diluídas, a difusividade no *bulk*, D_b , pode ser obtida pela correlação de Haydud-Laudie [87]:

$$D_b = \frac{13,16 \cdot 10^{-5}}{\mu_w^{1,14} V_A^{0,589}} \quad \text{Eq. 3.32}$$

Na qual:

- D_b = difusividade do componente A na água, *bulk* (cm²/s)
- μ_w = viscosidade dinâmica da água (cP)
- V_A = Volume molar do AL (cm³/mol)

Os parâmetros e propriedades não especificados são obtidos experimentalmente ou encontrados na literatura.

3.11.6 Determinação do erro experimental

Para a determinação do erro experimental associado aos resultados de avaliação catalítica, foram realizados quatro testes catalíticos idênticos, empregando o catalisador MoP/SiO₂, conforme condições descritas na Tabela 3.4 em 7 h de reação.

Sendo a quantidade de réplicas insuficiente para que se determine adequadamente a distribuição de probabilidade, assume-se que os dados seguem a distribuição normal, empregando-se a distribuição de t de student para a determinação do intervalo de confiança da média verdadeira, μ .

A média amostral, \bar{x} , a variância amostral, s^2 , e o desvio padrão amostral, $s_{\bar{x}}$, são definidos, respectivamente, como:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad \text{Eq. 3.33}$$

$$s^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \quad \text{Eq. 3.34}$$

$$s_x = \sqrt{\frac{s^2}{n}} \quad \text{Eq. 3.35}$$

O valor da variável t pode ser encontrado em tabelas, como função do grau de liberdade, φ , e do nível de incerteza, α , sendo t definido como:

$$t = \frac{\bar{x} - \mu}{s_{\bar{x}}} \quad \text{Eq. 3.36}$$

Assim, o intervalo de confiança da média verdadeira pode ser expresso na forma:

$$\mu = \bar{x} \pm t_{\alpha, \varphi} \cdot s_{\bar{x}} \quad \text{ou} \quad \mu = \bar{x} \pm \text{erro} \quad \text{Eq. 3.37}$$

A fim de verificar a hipótese de as variâncias verdadeiras serem iguais para todos os pontos analisados, realizou-se o teste F de Fisher. A variável normalizada F é definida a partir da variância amostral, s^2 , e da variância verdadeira, σ^2 , de dois conjuntos de dados, x e y:

$$F = \frac{s_x^2/\sigma_x^2}{s_y^2/\sigma_y^2} \quad \text{Eq. 3.38}$$

Se as variâncias verdadeiras dos dois conjuntos de dados são iguais, então:

$$F = \frac{s_x^2}{s_y^2} \quad \text{Eq. 3.39}$$

Definindo-se o grau de confiança em 90%, e sabendo que cada conjunto de dados tem 4 pontos, logo, 3 graus de liberdade, consulta-se na tabela apresentada no Anexo A em busca do limite superior para o valor de F. O limite inferior é calculado com base na propriedade de simetria da distribuição F de Fisher. Os limites obtidos nesse caso são:

$$\frac{1}{9,277} < F = \frac{s_x^2}{s_y^2} < 9,277 \quad \text{Eq. 3.40}$$

Calcula-se o valor de s^2 para cada conjunto de 4 amostras correspondentes ao mesmo tempo de amostragem e obtém-se o valor de F para cada par de s^2 . Se os valores de F estiverem dentro do intervalo definido anteriormente, então pode-se afirmar, ao nível de confiança de 90%, que as variâncias calculadas são iguais.

Capítulo 4

Resultados e discussão

4.1 Caracterização dos fosfatos²

4.1.1 Difração de Raios-X

Os difratogramas do suporte (SiO_2) e dos fosfatos suportados são apresentados na Figura 4.1. Observa-se que o difratograma da sílica apresenta um pico largo na região de $2\theta = 22^\circ$, característico deste material (PDF 39-1425), o que se reflete nos difratogramas das amostras suportadas.

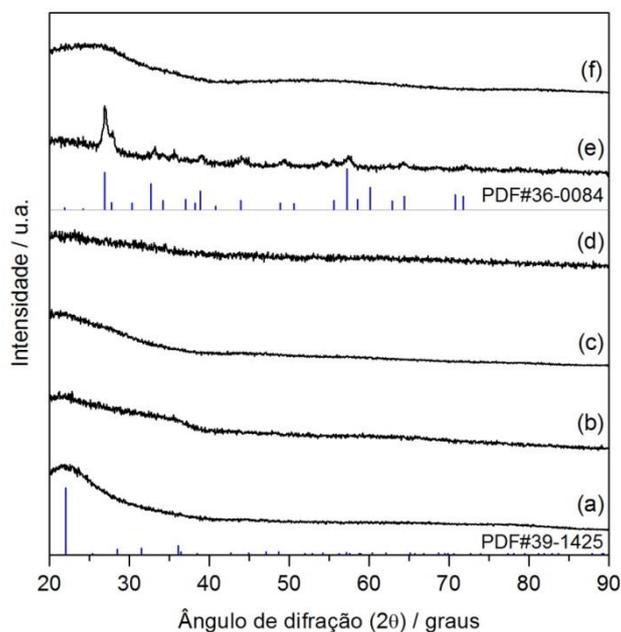


Figura 4.1 – Difratogramas de Raios-X de amostras de sílica (a) e dos fosfatos de Ni (b), Mo (c), Co (d), Fe (e) e W (f), suportados em sílica.

² As caracterizações dos precursores de 5% Ru/C, 30% $\text{Ni}_2\text{P}/\text{C}$ e Ni_2P mássico são apresentadas no Apêndice A.

Excetuando-se o difratograma do $\text{Fe}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$, não são observados picos definidos nos difratogramas dos fosfatos suportados, indicando ou que se tratam de espécies amorfas ou que as estruturas cristalinas apresentam um tamanho de cristalito inferior ao limite de detecção do equipamento (2 nm).

No difratograma do $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$ observa-se um pico largo na faixa $30 < 2\theta < 35$, característico deste fosfato, tal qual reportado por AMORIM [46] e MACÊDO [88]. SAWHILL *et al.* [65] observaram que, para uma amostra de $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$ preparada empregando o mesmo procedimento que o utilizado neste trabalho e contendo o mesmo teor de fase ativa, a energia de ligação do P observada por XPS corresponde àquela do P na forma $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$, reportada anteriormente por FRANKE *et al.* [89], e, portanto, concluíram que essa deve ser a espécie de níquel presente na amostra.

PÉREZ-ESTÉBANEZ e ISASI-MARÍN [90] sintetizaram $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ mássico segundo procedimento semelhante ao adotado neste trabalho, porém empregando diferentes temperaturas de calcinação (de 550 °C a 810 °C). Enquanto a amostra calcinada a 550 °C não apresentou picos de difração (indicando que a espécie formada possuía característica amorfa), as amostras calcinadas a temperaturas mais elevadas apresentaram picos referentes à forma cristalina do $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$. Como a temperatura de calcinação empregada no presente estudo foi inferior àquela estudada por PÉREZ-ESTÉBANEZ e ISASI-MARÍN [90], acredita-se que a fase formada seja $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ amorfo.

O difratograma do $\text{Fe}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$ apresenta picos característicos de Fe_2PO_5 (PDF 36-0084). WANG *et al.* [56] realizaram a síntese do catalisador 14% $\text{Fe}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ empregando diferentes razões Fe/P (1/2, 1/1, 2/1 e 3/1). Todos os precursores apresentaram característica amorfa, porém, com base nos resultados de TPR, os autores sugeriram que a espécie $\text{Fe}_x\text{P}_y\text{O}_z$ seja na verdade uma combinação de fosfato de ferro e óxido de ferro, com exceção da amostra preparada empregando-se razão Fe/P de 1/2, que apresentou perfil de redução que sugere a presença de fosfato de ferro, apenas.

No entanto, o difratograma do $\text{Fe}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$ sintetizado no presente estudo (empregando-se razão Fe/P de 2/1) revela apenas a existência da espécie Fe_2PO_5 em sua forma cristalina e com tamanho de cristalito suficientemente grande para ser detectado por DRX. Comparando-se com o resultado de DRX relatado por WANG *et al.* [56] para o mesmo catalisador, pode-se atribuir a cristalinidade e/ou o maior tamanho dos cristalitos de Fe_2PO_5 ao maior teor adotado no presente estudo, de 30% (m/m).

4.1.2 Fisissorção de N₂

A Figura 4.2 apresenta a isoterma de adsorção de N₂ a -196 °C, obtida para a amostra Mo_xP_yO_z/SiO₂, e representativa das demais amostras Me_xP_yO_z/SiO₂. O perfil observado corresponde ao de uma isoterma do Tipo II, típica de materiais não porosos, como é o caso da sílica Aerosil.

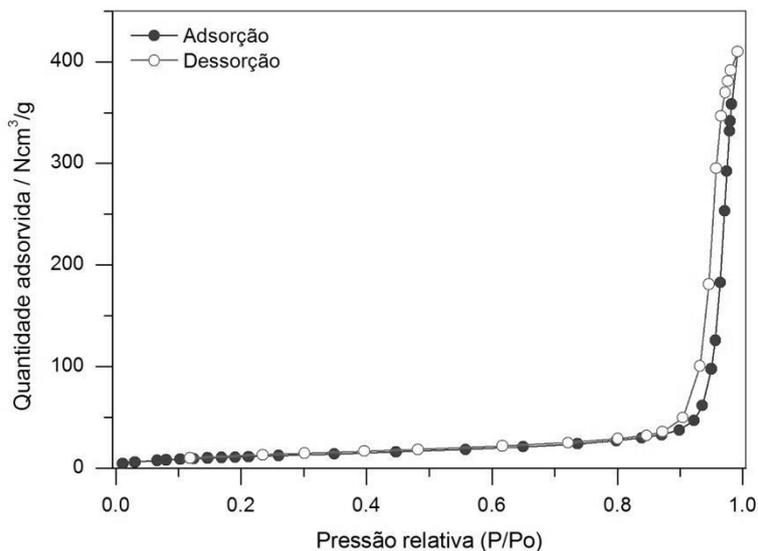


Figura 4.2 – Isotherma típica de adsorção de N₂ a -196 °C para as amostras Me_xP_yO_z/SiO₂, obtida para Mo_xP_yO_z/SiO₂.

Os resultados de área específica do suporte e dos fosfatos são apresentados na Tabela 4.1. Conforme descrito na Seção 2.6, a sílica Aerosil é, na verdade, um material não poroso, formado pela aglomeração de partículas de sílica maciças e esféricas, formando um cordão, no qual os espaços intersticiais entre as partículas formam pseudo-poros, conferindo área específica compatível com a de uma espécie porosa.

Tabela 4.1 – Área específica do suporte e dos fosfatos suportados.

Amostra	S _g (m ² /g)
SiO ₂	166
Ni _x P _y O _z /SiO ₂	75
Mo _x P _y O _z /SiO ₂	43
Co _x P _y O _z /SiO ₂	42
Fe _x P _y O _z /SiO ₂	101
W _x P _y O _z /SiO ₂	46

A redução da área específica observada para as amostras $\text{Me}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$ em relação à sílica pura se justifica pela incorporação das espécies $\text{Me}_x\text{P}_y\text{O}_z$, de baixa área específica, cujos aglomerados de partículas se sobrepõem à superfície da sílica, reduzindo a área de sílica livre.

A diferença entre os valores de área específica dos fosfatos suportados pode ter duas origens: diferentes valores de área específica das espécies $\text{Me}_x\text{P}_y\text{O}_z$, ou diferentes graus de recobrimento da sílica pelo fosfato ($\text{Me}_x\text{P}_y\text{O}_z$).

WANG *et al.* [56] não observaram diferença significativa na área específica de $\text{Me}_x\text{P}_y\text{O}_z$ (Me = Ni, Co e Fe) mássico, logo, descarta-se a hipótese da influência dessa variável sobre a área específica dos fosfatos.

Sabendo-se que os fosfatos possuem diferentes composições e propriedades, espera-se que características como labilidade, interações intermoleculares (fosfato-fosfato e fosfato-suporte) sejam diferentes, logo, espera-se que a aglomeração de partículas ocorra de forma singular para cada fosfato.

Desse modo, os resultados de área específica reportados na Tabela 4.1 podem indicar que as partículas de fosfatos de W, Mo e Co recubram uma maior fração da superfície da sílica que as partículas de fosfatos de Ni e Fe, e, conseqüentemente, obstruam mais os espaços intersticiais que conferem à sílica um valor de área específica considerável. As partículas de fosfatos de Ni e Fe se aglomerariam formando partículas maiores, bloqueando menos pseudo-poros, conforme representado na Figura 4.3. No caso do $\text{Fe}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$, os cristalitos de Fe_2PO_5 são grandes o suficientes para serem observados por DRX.

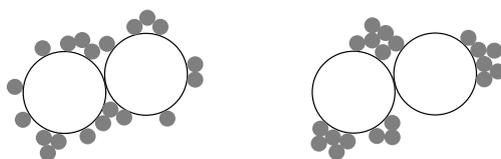


Figura 4.3 – Representação esquemática dos diferentes graus de recobrimento da sílica, resultando em amostras de diferentes valores de área específica.

4.1.3 Espectrometria de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado

A composição mássica dos fosfatos, obtida por ICP-OES, é apresentada na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Composição mássica dos fosfatos suportados.

Amostra	% Metal	% P	% Si	% O
Ni _x P _y O _z /SiO ₂	18,36	6,60	23,59	51,45
Mo _x P _y O _z /SiO ₂	19,88	5,40	26,07	48,65
Co _x P _y O _z /SiO ₂	13,24	8,91	17,95	59,90
Fe _x P _y O _z /SiO ₂	18,74	4,16	22,34	54,76
W _x P _y O _z /SiO ₂	18,05	2,54	23,52	55,89

Na Tabela 4.3, compara-se a proporção metal : fósforo presente nos fosfatos, determinada por ICP, com os valores teóricos empregados para sua preparação. Observa-se que em todos os casos houve perda de fósforo de 15 a 16%, em base molar, com exceção do Fe_xP_yO_z/SiO₂, para o qual a perda foi de 20%.

Tabela 4.3 – Proporção molar Me:P teórica e real dos fosfatos sintetizados.

Amostra	Proporção Me:P teórica	Proporção Me:P real
Ni _x P _y O _z /SiO ₂	2 : 1,60	2 : 1,36
Mo _x P _y O _z /SiO ₂	1 : 1,00	1 : 0,84
Co _x P _y O _z /SiO ₂	1 : 1,50	1 : 1,28
Fe _x P _y O _z /SiO ₂	2 : 1,00	2 : 0,80
W _x P _y O _z /SiO ₂	1 : 1,00	1 : 0,84

Acredita-se que essa diferença nos teores de fósforo seja provocada majoritariamente pela hidratação do fosfato de amônio, (NH₄)₂HPO₄. Adicionalmente, durante a calcinação a 500 °C foi observada a deposição de um sólido branco na tampa da cápsula de cerâmica, que pode ser atribuída à sublimação de P₂O₅, em função da possível ocorrência de um pico de temperatura durante a calcinação, já que este óxido se funde a 290 °C e sublima a 514 °C.

Apesar das perdas de P observadas nos precursores preparados com excesso de P (Ni_xP_yO_z/SiO₂ e Co_xP_yO_z/SiO₂), as proporções Me:P obtidas ainda são superiores à proporção estequiométrica dos fosfatos desejados, o que é fundamental para a obtenção das fases esperadas (Ni₂P e CoP) após a etapa de redução. Por outro lado, para os precursores preparados sem excesso de P (Mo_xP_yO_z/SiO₂, Fe_{2x}P_yO_z/SiO₂ e W_xP_yO_z/SiO₂), as proporções Me:P obtidas são inferiores à estequiometria dos fosfatos desejados, o que sugere que após a etapa de redução se possa vir a obter fosfatos mais ricos em metal ou a formação de espécies metálicas, além dos fosfatos.

Destaca-se que a razão molar Ni/P obtida para o $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$ de 2/1,36 (= 1,47) é muito próxima à razão presente na espécie $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ (=1,50), corroborando a hipótese de que este seja de fato o composto formado após a etapa de calcinação, conforme sugerido na Seção 4.1.1. Já para o $\text{Fe}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$, a razão Fe/P de 2/0,80 difere razoavelmente daquela esperada para o Fe_2PO_5 , observado por DRX, sugerindo haver outros compostos de Fe, não detectados, presentes no precursor. Como nenhuma outra espécie foi observada no difratograma, pode-se concluir que, caso existam outros compostos de Fe presentes, estes possuem estrutura amorfa ou tamanho de partícula inferior ao limite de detecção do equipamento.

A partir dos dados de ICP-OES dos fosfatos, calculou-se o teor mássico de fosfato presente nos precursores (partindo-se do teor mássico de sílica nas amostras), bem como o maior teor mássico de cada fosfeto que poderia ser obtido após o TPR, conforme apresentado na Tabela 4.4. Assume-se que quando houver excesso de P no fosfato este será perdido na síntese do fosfeto, sob a forma de PH_3 . Para os demais casos, assume-se que toda a quantidade de fósforo e metal presente nos fosfatos contribua para a formação do fosfeto. A metodologia detalhada de cálculo é apresentada no Apêndice B.

Tabela 4.4 – Teor mássico de fosfeto suportado em sílica, calculado a partir dos resultados de ICP-OES.

Catalisador	Teor de fosfato, % (m/m)	Teor de fosfeto, % (m/m)
$\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$	36,9	26,9
MoP/SiO_2	30,2	26,6
CoP/SiO_2	52,0	29,6
$\text{Fe}_2\text{P}/\text{SiO}_2$	40,2	27,7
WP/SiO_2	37,1	24,7

4.2 Síntese dos fosfetos³

Os perfis de formação de água observados durante a redução dos fosfatos suportados em sílica, obtidos sob as mesmas condições de TPR, até a temperatura de 1000 °C, são apresentados na Figura 4.4. As linhas verticais pontilhadas indicam a

³ Os resultados das sínteses dos catalisadores 5% Ru/C, 30% $\text{Ni}_2\text{P}/\text{C}$ e Ni_2P mássico são apresentados no Apêndice A.

temperatura selecionada para a síntese de cada fosfeto, adotando como critério o retorno do sinal do íon $m/z = 18$ à linha de base.

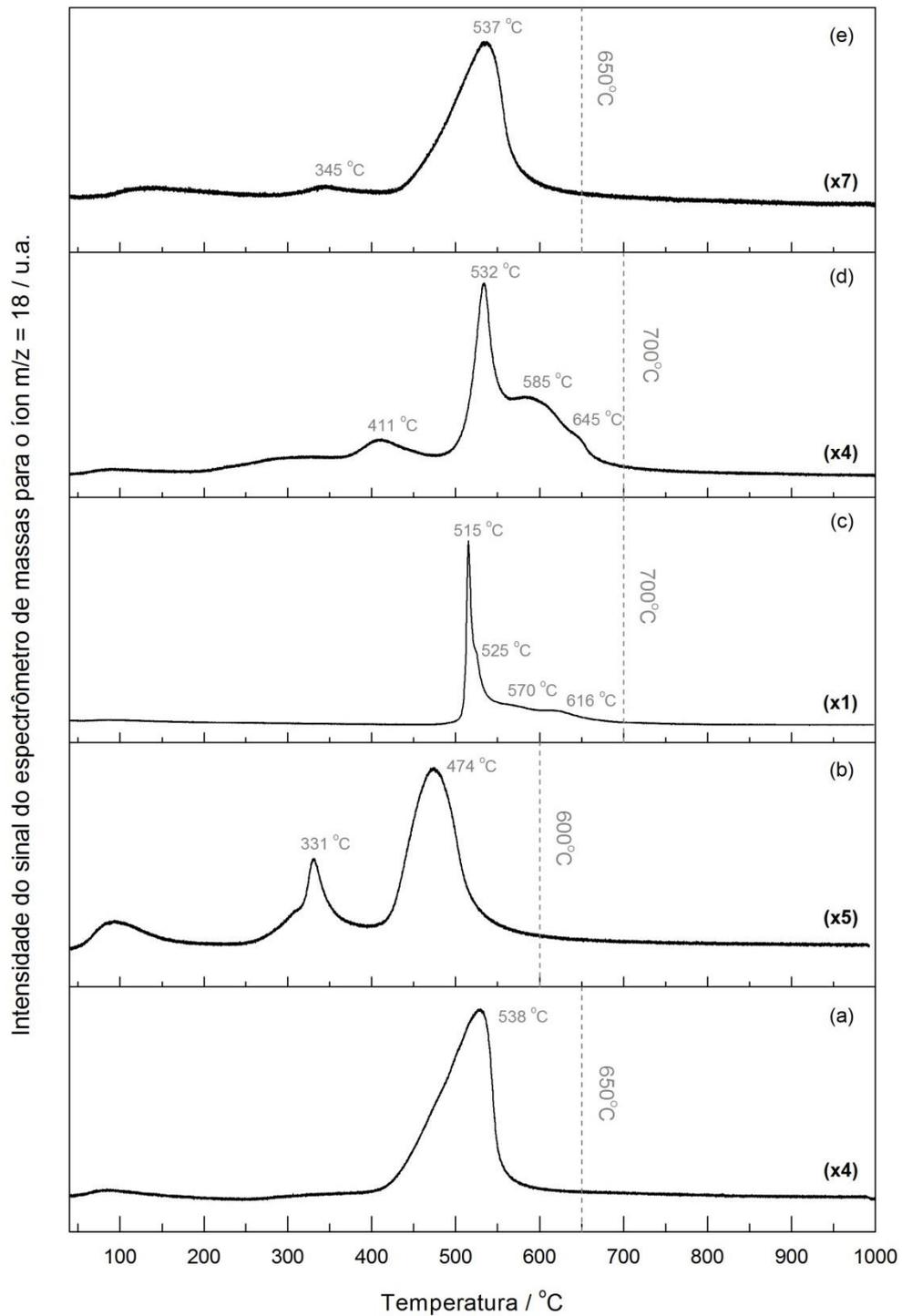


Figura 4.4 – Perfis de formação de água durante a síntese de Ni_2P (a), MoP (b), CoP (c), Fe_2P (d) e WP (e) suportados em sílica.

Entre os íons monitorados, destaca-se a variação do sinal do íon $m/z = 34$, associada à formação de fosfina (PH_3), conforme Figura 4.5.

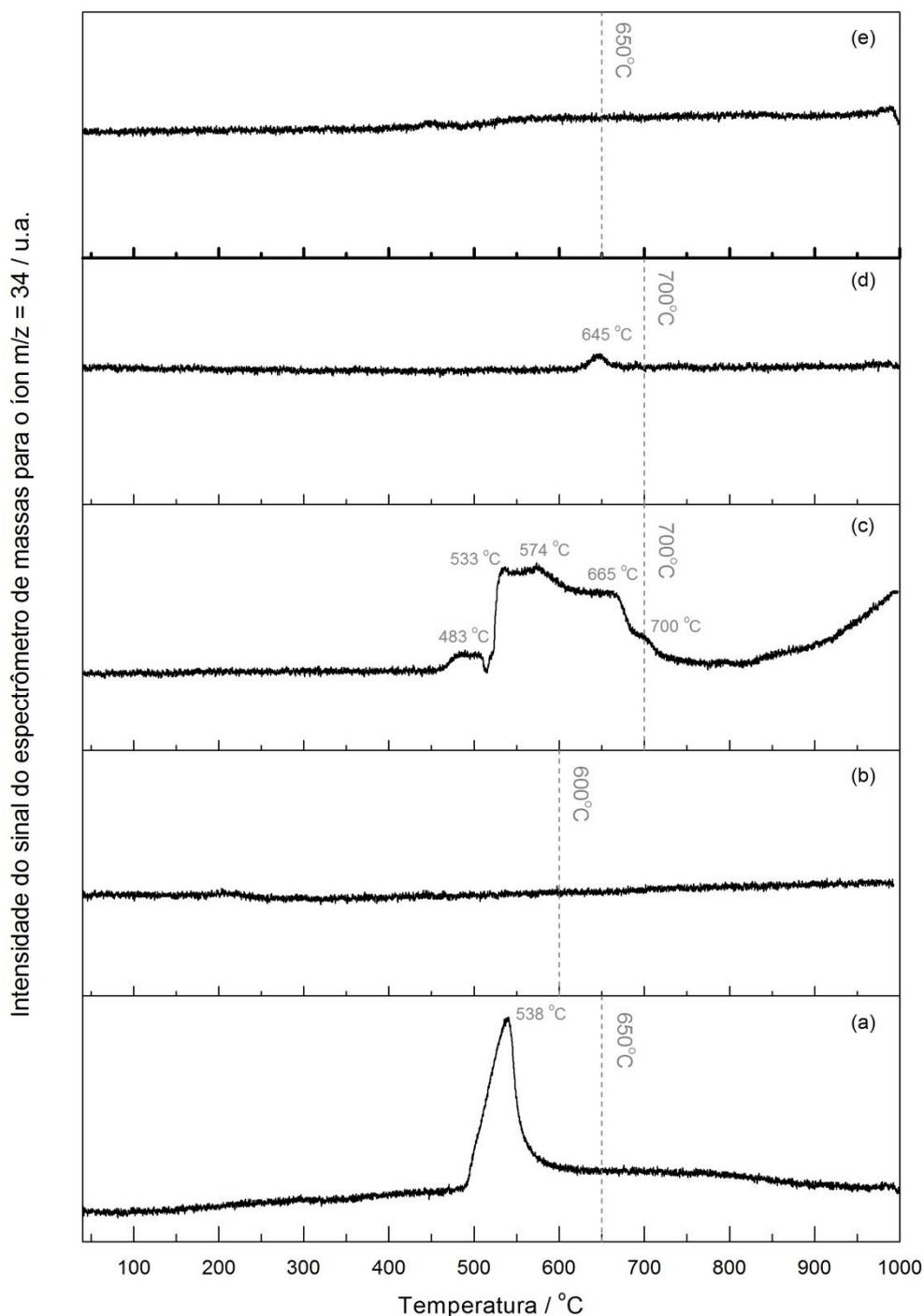


Figura 4.5 – Perfil de formação de fosfina (PH_3) durante a síntese de Ni_2P (a), MoP (b), CoP (c), Fe_2P (d) e WP (e) suportados em sílica.

BUI *et al.* [47] sugerem, com base no trabalho de STINNER *et al.* [66], que a primeira etapa da redução do fosfato seja, provavelmente, a redução total ou parcial do

metal de transição a um estado de oxidação inferior (Me^0 , por exemplo). O metal de transição, então, catalisa a redução do fosfato residual ($\text{Me}_x\text{P}_y\text{O}_z$) conduzindo à formação de Me^0 e fosfina (PH_3), que reage com o metal reduzido formando o fosfeto de metal de transição (Me_xP). O eventual excesso de PH_3 deixa o sistema, assim como a água, formada durante a redução.

Analisando-se o perfil do sinal do íon $m/z = 18$, todos os fosfetos apresentaram um pico na faixa entre 50 e 150 °C, referente à dessorção de água adsorvida na amostra.

Durante a síntese do $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ observa-se um único pico referente à água com um máximo na temperatura de 538 °C, acompanhado de um pico referente à fosfina, indicando a redução simultânea do fosfato $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z$ e do óxido P_2O_5 , presente no precursor devido ao excesso de P empregado na síntese.

Tal simultaneidade na evolução dos picos de H_2O e PH_3 não ocorre na síntese do CoP/SiO_2 , na qual se observa um pico do sinal do íon $m/z = 18$ bastante intenso localizado em 515 °C, seguido de três ombros pouco definidos. A liberação de PH_3 se inicia na temperatura de 483 °C e ganha intensidade a partir de 533 °C, temperatura ligeiramente superior àquela do pico principal de redução do fosfato.

O perfil de formação de água do $\text{Mo}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$ apresenta dois picos intensos, com máximos em 331 e 474 °C, sugerindo que a reação ocorra em duas etapas. Não houve liberação de PH_3 durante a síntese do MoP, indicando que toda a fosfina eventualmente produzida tenha sido consumida na síntese do fosfeto.

Na síntese do $\text{Fe}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ observa-se um primeiro pico do sinal do íon $m/z = 18$ a 411 °C, seguido por outro pico mais intenso localizado em 532 °C e por dois ombros (a 585 e 645 °C). O último ombro, a 645 °C é acompanhado por um discreto pico de fosfina, indicando perda de fósforo durante o TPR, embora não tenha sido empregado excesso de P na síntese do $\text{Fe}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$.

WANG *et al.* [56] sintetizaram fosfetos de Fe, Ni e Co mássicos, utilizando diferentes razões metal/fósforo. Os autores observaram que para razões de Fe/P maiores que 1, o perfil de TPR exibia um pico que antecedia o de maior intensidade. Foi sugerido que, para tais razões de Fe/P, o precursor fosse formado não somente por fosfato de ferro, mas também por óxidos de ferro, justificando um maior número de picos de redução. Os autores observaram ainda que o aumento da razão Fe/P provocou uma redução na temperatura do pico principal, provavelmente em função de uma maior quantidade de Fe^0 formado durante a síntese, que age como catalisador de hidrogenação para as reações subsequentes.

Finalmente, o perfil de redução do $W_xP_yO_z/SiO_2$ exibe um pico principal a 537 °C, precedido de um pico pouco intenso a 345 °C, em concordância com resultados reportados na literatura [47,55]. Não foi observada alteração no sinal do íon $m/z = 34$, indicando que não houve liberação de PH_3 , conforme esperado, já que não foi empregado excesso de P na síntese do $W_xP_yO_z/SiO_2$.

4.3 Caracterização dos fosfetos⁴

4.3.1 Difração de Raios-X

Os difratogramas da sílica e dos fosfetos suportados em sílica (Me_xP/SiO_2 na forma passivada) são apresentados na Figura 4.6, juntamente com os padrões de difração correspondentes aos picos observados em cada amostra.

Nos difratogramas das amostras suportadas observa-se um pico largo e pouco intenso na faixa $20^\circ < 2\theta < 30^\circ$, associado à utilização da sílica como suporte. Todas as amostras apresentam uma única fase cristalina, correspondendo precisamente às fases desejadas.

⁴ As caracterizações dos catalisadores 5% Ru/C, 30% Ni_2P/C e Ni_2P mássico são apresentadas no Apêndice A.

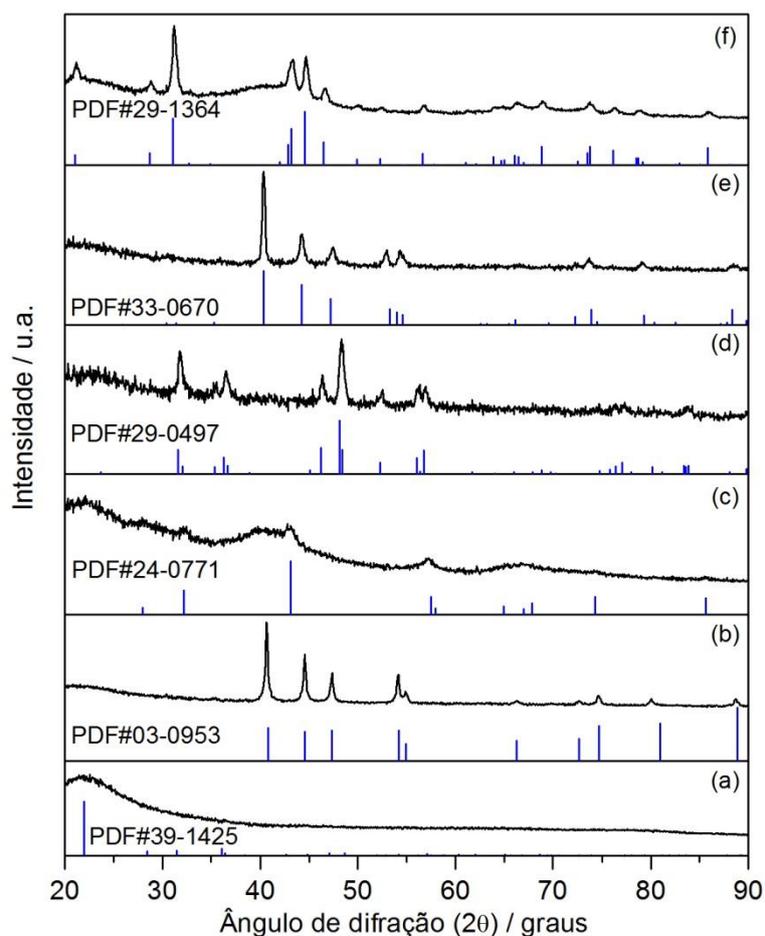


Figura 4.6 – Difratogramas de amostras de sílica (a), Ni₂P (b), MoP (c), CoP (d), Fe₂P (e) e WP (f), suportados em sílica, e seus respectivos padrões de difração.

Na Tabela 4.5 são apresentadas a fase cristalina, conforme fichas cristalográficas dos padrões de difração (PDF) indicados na Figura 4.6, e o comprimento de cristalito calculado empregando-se o software MDI Jade 5, adotando-se como referência o pico mais intenso em cada difratograma.

Tabela 4.5 – Estrutura cristalina e tamanho de cristalito das amostras Me_xP/SiO₂.

Amostra	Fase cristalográfica	Comprimento do cristalito (nm)
Ni _x P/SiO ₂	Ni ₂ P hexagonal	37
Mo _x P/SiO ₂	MoP hexagonal	5
Co _x P/SiO ₂	CoP ortorrômbico	17
Fe _x P/SiO ₂	Fe ₂ P hexagonal	35
W _x P/SiO ₂	WP ortorrômbico	17

Particularmente para a amostra MoP/SiO₂ (Figura 4.6-c), nota-se que os picos não apresentam boa definição, sugerindo a presença de cristalitos de MoP de pequeno tamanho. A determinação do tamanho de cristalito fica comprometida devido à incerteza introduzida pela baixa definição dos picos.

Nota-se que Ni₂P e Fe₂P, ambos de estrutura cristalina hexagonal, possuem tamanho de cristalito bastante próximo, o que é razoável, já que as duas espécies apresentam a mesma estrutura cristalina, conforme apresentado na Figura 2.8, e os metais possuem raios atômicos semelhantes (Ni = 124 pm e Fe 126 pm). O mesmo ocorre para WP e CoP, ambos de estrutura cristalina ortorrômbica. Nesse caso, embora haja uma ligeira diferença entre os raios atômicos dos metais (Co = 125 pm e W = 139 pm), tal diferença parece não ser suficientemente grande para afetar o tamanho do cristalito formado em cada uma das espécies.

4.3.2 Fisissorção de N₂

Os valores de área específica (S_g) da sílica e dos catalisadores Me_xP/SiO₂ são apresentados na Tabela 4.6. As amostras suportadas apresentam valores de S_g semelhantes, ligeiramente inferiores ao valor do suporte puro, e sempre superiores aos obtidos para os precursores Me_xP_yO_z/SiO₂, apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.6 – Área específica dos fosfetos suportados em sílica.

Amostra	S_g (m ² /g)
SiO ₂	166
Ni ₂ P/SiO ₂	147
MoP/SiO ₂	138
CoP/SiO ₂	127
Fe ₂ P/SiO ₂	123
WP/SiO ₂	140

A redução do valor de área específica em relação à sílica se justifica pela incorporação da fase ativa Me_xP, de baixa área específica, ao suporte. Conhecendo-se os valores de área específica da fase ativa, S_{g,Me_xP} , e do suporte, S_{g,SiO_2} , e o teor de fase ativa, x , o valor de área específica de um catalisador suportado é dado por:

$$S_g = (1 - x) \cdot S_{g,SiO_2} + x \cdot S_{g,Me_xP} \quad \text{Eq. 4.1}$$

Com base na literatura, os fosfetos mássicos preparados segundo o protocolo de síntese utilizado neste trabalho apresentam $S_{g,Me_xP} \leq 10 \text{ m}^2/\text{g}$ [53,55,56,59]. Assim, para um teor nominal de Me_xP de 27% (média dos teores de fosfatos calculados, conforme Tabela 4.4), considerando-se $S_{g,Me_xP} = 10 \text{ m}^2/\text{g}$ espera-se que a área dos fosfetos suportados seja próxima a $125 \text{ m}^2/\text{g}$.

Considerando que a espécie suportada (fosfato ou fosfeto) tenha área específica significativamente inferior ao suporte (sílica), a Eq. 4.1 nos diz que quanto maior o teor da espécie suportada, menor será a área específica do catalisador suportado, já que menor será a contribuição da área específica da sílica.

4.3.3 Quimissorção de CO

Os valores de quimissorção de CO e de dispersão obtidos para os fosfetos suportados são exibidos na Tabela 4.7. Sabe-se que a quimissorção de CO ocorre de forma linear sobre os metais em Ni_2P [91,92], MoP [93] e CoP [57]. Assim, a dispersão foi calculada assumindo-se que uma molécula de CO seja quimissorvida em cada sítio metálico de superfície nos fosfetos Me_xP , empregando-se a seguinte equação:

$$Dispersão = \frac{QuimCO (\mu mol CO/g)}{Teor (\mu mol Me/g)} \cdot 100 \quad \text{Eq. 4.2}$$

Tabela 4.7 – Quimissorção de CO e dispersão dos fosfetos suportados em sílica.

Fosfeto	QuimCO ($\mu\text{molCO/g}$)	Dispersão (%)
Ni_2P/SiO_2	87	2,4%
MoP/SiO_2	116	5,5%
CoP/SiO_2	88	2,7%
Fe_2P/SiO_2	38	1,0%
WP/SiO_2	15	1,3%

Os baixos valores de dispersão indicam a existência de partículas grandes e/ou aglomerados de partículas em extensão significativa, como consequência da utilização de um suporte de área específica relativamente baixa e de altos teores de fase ativa.

Os fosfetos de Ni, Mo e Co possuem capacidade de quimissorção de CO muito superior a dos fosfetos de Fe e W. Em particular, o catalisador MoP/SiO_2 , além de apresentar maior valor de quimissorção de CO, possui a maior dispersão entre os

fosfetos estudados, o que indica que tal amostra possui partículas suportadas de menor tamanho que as demais, além de apresentar cristalitos menores, conforme observado por DRX.

ZHAO *et al.* [50] observaram que o catalisador 7,64% (m/m) $\text{Fe}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ apresentou capacidade de quimissorção 53% inferior à do 7,92% (m/m) $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$, ambos sintetizados utilizando-se a mesma técnica e empregando-se o mesmo teor molar de metal de 1,6 mmol/g_{suporte}. Tal comportamento foi atribuído à possível aglomeração de cristalitos de Fe_2P , formando partículas de maior tamanho e reduzindo a dispersão do fosfeto.

Os autores constataram ainda, por espectroscopia de infravermelho de CO adsorvido em $\text{Fe}_2\text{P}/\text{SiO}_2$, que a banda de CO foi observada em uma frequência intermediária entre a frequência característica da adsorção linear e a da adsorção em ponte. Assim, sugeriram que possa ocorrer a adsorção de múltiplas moléculas de CO sobre Fe.

Dessa forma, o valor de dispersão para o catalisador $\text{Fe}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ pode ser ainda inferior ao indicado na Tabela 4.7.

4.3.4 Dessorção de CO à temperatura programada

Os perfis de TPD-CO fornecem informações importantes sobre o tipo, a distribuição e a força dos sítios presentes nos catalisadores. Observando-se a Figura 4.7, na qual são apresentados os sinais do íon $m/z = 28$ registrado durante o TPD-CO dos fosfetos suportados, nota-se que a cada fosfeto possui um perfil de desorção particular, e que está relacionado à diferença da natureza e força dos sítios.

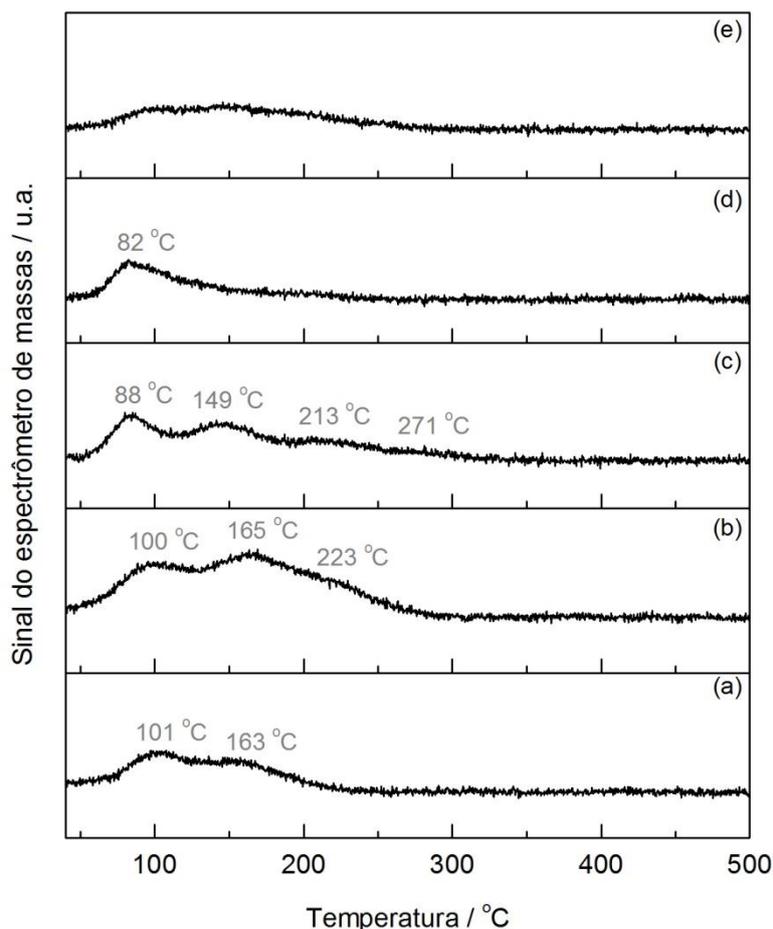


Figura 4.7 – Perfil do sinal do íon $m/z = 28$ durante TPD-CO dos fosfetos Ni_2P (a), MoP (b), CoP (c), Fe_2P (d) e WP (e), suportados em sílica.

O perfil de dessorção de CO obtido para o $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ está de acordo com o observado por AMORIM [46] e MACÊDO [88], apresentando dois picos com máximos em 101 e 163 °C. Para MoP/SiO_2 , observam-se dois picos bem definidos, com máximos em 100 e 165 °C, seguido de um ombro em 223 °C. A maior intensidade de sinais está associada à maior capacidade de quimissorção de CO deste catalisador.

Já para o CoP/SiO_2 , são observados dois picos bem definidos, com máximos em 88 e 149 °C, seguidos de dois ombros em 213 e 271 °C. A baixa quantidade de CO quimissorvido nos catalisadores $\text{Fe}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ e WP/SiO_2 compromete a qualidade do perfil de dessorção de CO, dificultando a identificação do número de picos existentes. No entanto, observa-se que a dessorção ocorre entre 50 e 250 °C para o $\text{Fe}_2\text{P}/\text{SiO}_2$, com um pico bem definido em 82 °C, e entre 50 e 300 °C para o WP/SiO_2 .

Os fosfetos de Ni, Mo e Co suportados em sílica foram os catalisadores que apresentaram maiores valores de quimissorção de CO. Observa-se que a temperatura

final de dessorção de CO nestes catalisadores segue a ordem: Ni₂P < MoP < CoP, indicando a presença de sítios mais fortes no CoP e MoP, em relação ao Ni₂P. Sabe-se que a força dos sítios é um parâmetro importante no desempenho catalítico, já que sítios muito fracos não favorecem a adsorção dos reagentes, enquanto sítios muito fortes podem levar à forte adsorção de reagentes ou produtos, comprometendo, em ambos os casos, o desempenho catalítico.

A fim de se obter uma estimativa da fração de CO dessorvida em cada faixa de temperatura, os perfis de TPD-CO obtidos para cada uma destas três amostras foram decompostos em picos descritos por uma função Gaussiana. Os sinais gerados são apresentados na Figura 4.8, na qual são indicadas a temperatura e a porcentagem de área referente a cada pico, além do coeficiente de correlação (R^2) do ajuste do modelo (em vermelho) aos dados experimentais (em preto).

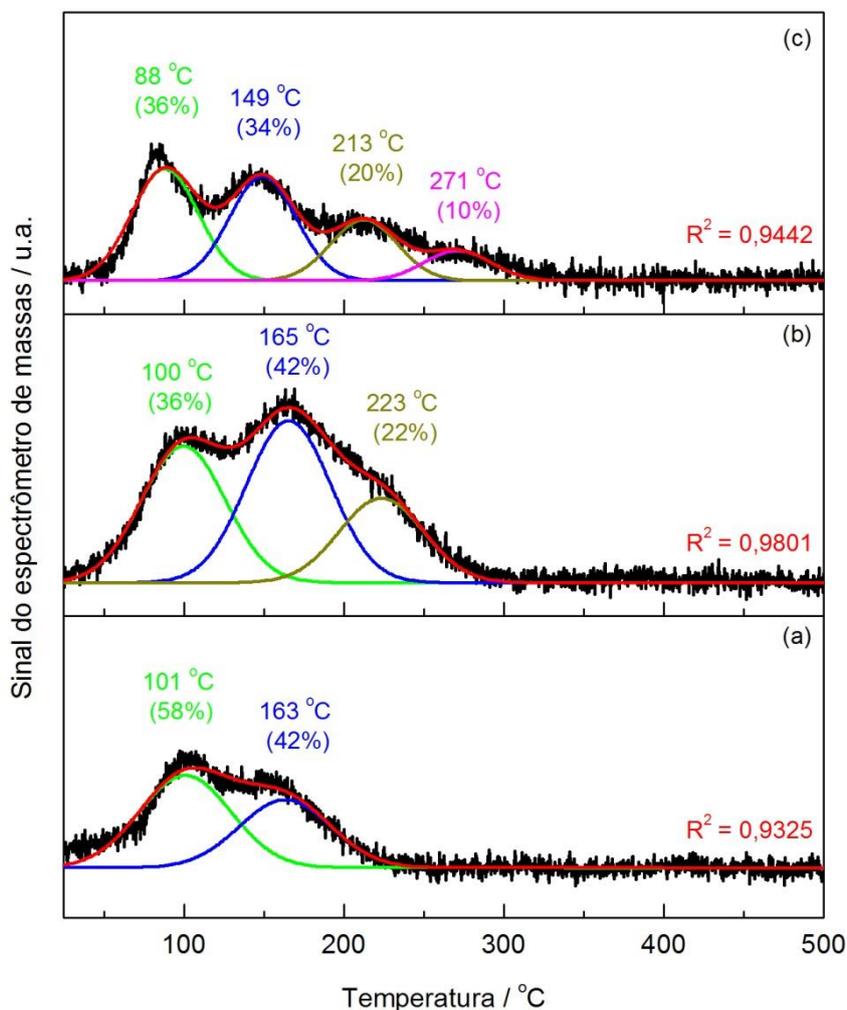


Figura 4.8 – Decomposição do sinal do íon $m/z = 28$ obtido durante TPD-CO nos fosfetos Ni₂P (a), MoP (b), CoP (c) suportados em sílica.

Nota-se que, de fato, os catalisadores CoP/SiO₂ e MoP/SiO₂ possuem uma fração significativa de sítios mais fortes em relação ao Ni₂P/SiO₂. Com isso, ainda que CoP/SiO₂ e Ni₂P/SiO₂ possuam aproximadamente a mesma capacidade de quimissorção de CO, interpretada como a mesma concentração de sítios, cerca de 30% dos sítios presentes no CoP/SiO₂ quimissorvem CO mais fortemente que os sítios presentes no Ni₂P/SiO₂.

Conforme mencionado na Seção 2.5.1, FEITOSA *et al.* [52] propuseram que o primeiro e o segundo pico de dessorção de CO observados no TDP-CO do Ni₂P correspondam respectivamente aos sítios do tipo Ni(1) e Ni(2). Assim, se cada pico de dessorção de CO estiver associado a um tipo de sítio (de natureza ou força diferente), então o produto entre a concentração total de sítios e a fração de área de cada pico de TPD-CO fornece uma estimativa da concentração de cada tipo de sítio presente, conforme dados apresentados na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 – Concentração de sítios de diferentes naturezas e/ou intensidades presentes em alguns fosfetos suportados em sílica, em μmolCO/g.

Fosfeto	Sítio #1	Sítio #2	Sítio #3	Sítio #4	Total
Ni ₂ P/SiO ₂	50	37	-	-	87
MoP/SiO ₂	42	48	26	-	116
CoP/SiO ₂	32	30	17	9	88

Observa-se que o catalisador Ni₂P/SiO₂ apresenta uma maior concentração de sítios mais fracos (Sítios #1), correspondentes à faixa de temperatura de 70 a 130 °C. Tal resultado será discutido junto aos resultados de avaliação catalítica, na seção 4.4.2.

4.4 Avaliação catalítica

4.4.1 Determinação do erro experimental

Os resultados de conversão de AL em função do tempo obtidos em diversos experimentos para o catalisador MoP/SiO₂ são apresentados na Tabela 4.9, enquanto que na Tabela 4.10 são apresentados os valores de conversão média, desvio padrão amostral, variância amostral e erro experimental definido a partir da distribuição t de student para o nível de confiança de 90%, conforme apresentado na Seção 3.11.6.

Tabela 4.9 – Resultados de conversão de AL em função do tempo para as quatro réplicas.

Tempo (h)	Exp #1	Exp #2	Exp #3	Exp #4
0.00	35%	30%	27%	31%
1.17	34%	31%	28%	39%
2.33	35%	31%	29%	40%
3.50	38%	30%	29%	40%
4.67	35%	30%	29%	38%
5.83	35%	28%	30%	37%
7.00	31%	28%	30%	36%

Uma vez que a determinação do erro experimental para cada caso estudado demandaria muitos recursos e tempo, avaliou-se a possibilidade de aplicar o erro experimental determinado a partir das quatro réplicas realizadas empregando-se o catalisador MoP/SiO₂ a todos os experimentos de avaliação catalítica, incluindo experimentos de maior duração. Assim, realizou-se o teste F de Fisher a fim de verificar se as variâncias calculadas para cada tempo de amostragem podem ser consideradas iguais.

Tabela 4.10 – Estimadores e tratamento estatístico para cada amostragem.

Tempo (h)	\bar{x}	$s_{\bar{x}}$	$s_{\bar{x}}^2$	erro
0,00	31%	0,035	0,0012	0,041
1,17	33%	0,044	0,0019	0,051
2,33	34%	0,047	0,0022	0,056
3,50	34%	0,054	0,0030	0,064
4,67	33%	0,043	0,0019	0,051
5,83	32%	0,041	0,0017	0,049
7,00	31%	0,038	0,0014	0,045

Definiu-se o intervalo de F, conforme critérios estabelecidos na Seção 3.11.5, e calculou-se o valor de F para cada par de variâncias, conforme apresentado na Tabela 4.11.

$$0,108 < F = \frac{s_{\bar{x}}^2}{s_{\bar{y}}^2} < 9,277$$

Tabela 4.11 – Valores de F calculados para cada par de variâncias.

$s_y^2 \backslash s_x^2$	0,0012	0,0019	0,0022	0,0030	0,0019	0,0017	0,0014
0,0012	1,0000	1,5856	1,8699	2,4670	1,5649	1,4202	1,1908
0,0019	0,6307	1,0000	1,1793	1,5559	0,9869	0,8957	0,7510
0,0022	0,5348	0,8480	1,0000	1,3194	0,8369	0,7595	0,6368
0,0030	0,4053	0,6427	0,7579	1,0000	0,6343	0,5757	0,4827
0,0019	0,6390	1,0132	1,1949	1,5765	1,0000	0,9076	0,7609
0,0017	0,7041	1,1164	1,3166	1,7370	1,1018	1,0000	0,8384
0,0014	0,8398	1,3316	1,5703	2,0718	1,3142	1,1927	1,0000

Como todos os valores de F calculados encontram-se dentro do intervalo definido, pode-se dizer que as variâncias calculadas são iguais, ao nível de 90% de confiança. Adota-se então a abordagem da variância homocedástica, considerando-se que o erro experimental seja constante para todos os experimentos ao longo do tempo, representado pelo erro experimental médio, $\bar{\epsilon}$:

$$\bar{\epsilon} = 5,1\%$$

Em algumas figuras as barras de erros foram omitidas para facilitar a visualização dos resultados.

4.4.2 Desempenho dos fosfetos suportados em sílica

Os resultados dos testes de avaliação catalítica empregando os fosfetos suportados em sílica, avaliados nas mesmas condições reacionais e empregando-se a mesma massa de fosfato são apresentados na Figura 4.9.

Os cromatogramas típicos e fragmentogramas dos compostos pertinentes às análises das amostras líquidas são apresentados no Apêndice C.

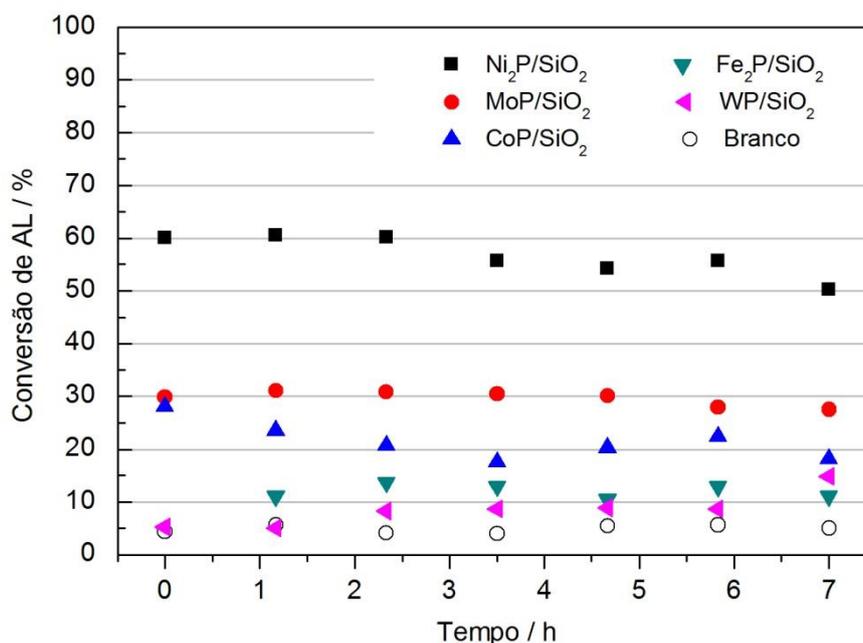


Figura 4.9 – Conversão de AL em função do tempo para fosfetos suportados em sílica (WHSV 15 h⁻¹, 30 bar, 125 °C, 7 h de duração).

Observa-se que o desempenho inicial dos fosfetos suportados em sílica segue a seguinte ordem: Ni₂P > MoP ≈ CoP > Fe₂P ≈ WP, com clara tendência de desativação do fosfeto mais ativo, Ni₂P/SiO₂. O desempenho inferior dos catalisadores Fe₂P/SiO₂ e WP/SiO₂ pode ser atribuído à menor concentração de sítios nestas amostras em relação às demais, conforme determinado por quimissorção de CO.

Embora CoP/SiO₂ e Ni₂P/SiO₂ apresentem aproximadamente a mesma concentração de sítios ativos, conforme observado por quimissorção de CO (Tabela 4.7), a Figura 4.9 revela que suas atividades são distintas. Essa diferença de atividade pode estar associada à diferente natureza dos sítios ativos. Com efeito, a decomposição dos picos do perfil de dessorção de CO apresentada na Seção 4.3.4 mostra a presença de sítios mais fortes na amostra CoP/SiO₂ quando comparados com Ni₂P/SiO₂. Assim, pode-se supor que os sítios mais fortes presentes no CoP/SiO₂ proporcionem uma interação forte o suficiente para desfavorecer a dessorção do produto de reação (ou adsorver fortemente o reagente), que pode resultar no bloqueio de parte dos sítios catalíticos. A mesma análise se aplica ao MoP/SiO₂, que possui a maior capacidade de quimissorção de CO, porém possui uma fração de sítios mais fortes que aqueles do Ni₂P/SiO₂.

Adicionalmente, analisando-se novamente os dados da Tabela 4.8, observa-se que há uma correlação direta entre o desempenho catalítico e a concentração de sítios mais fracos (aqueles associados ao primeiro pico de TPD-CO). Com efeito, a ordem de concentração de sítios fracos observada na Tabela 4.8 é a mesma que a observada para o padrão de atividade, o que sugere que estes sítios sejam particularmente ativos para esta reação nas condições avaliadas.

Testes de 24 h de duração foram realizados com os dois catalisadores mais ativos ($\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ e MoP/SiO_2), a fim de investigar sua estabilidade. Conforme apresentado na Figura 4.10, observou-se uma desativação acentuada do $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$, com queda de conversão de 60 para 36% em 24 h.

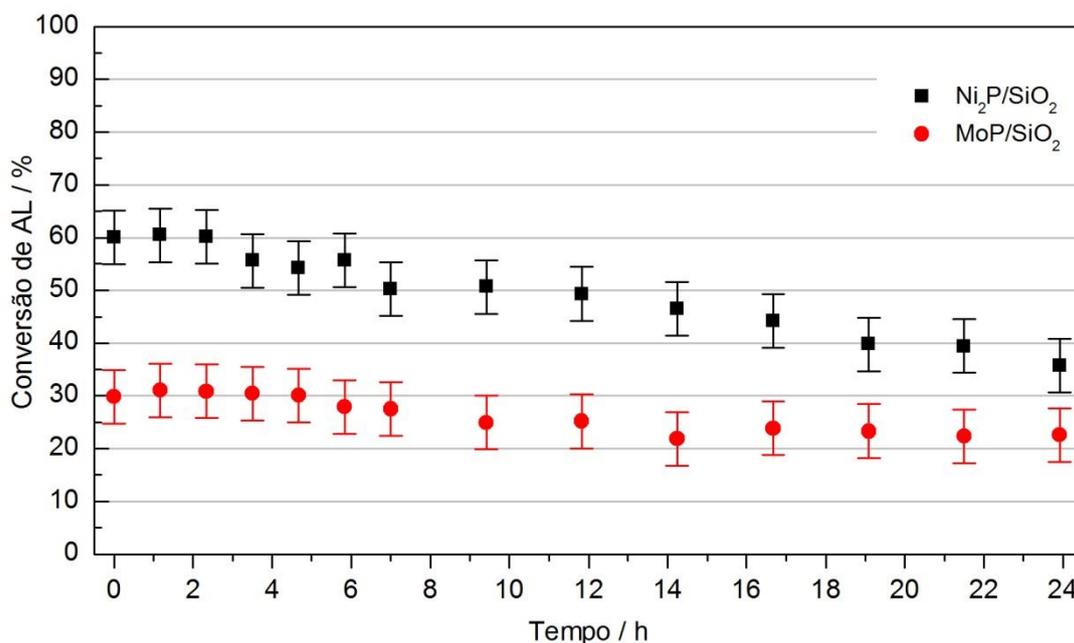


Figura 4.10 – Conversão de AL em função do tempo para Ni_2P e MoP suportados em sílica (WHSV 15 h^{-1} , 30 bar, $125 \text{ }^\circ\text{C}$, 24 h de duração).

Já para o catalisador MoP/SiO_2 , a conversão caiu de 30 para 23% no mesmo intervalo de tempo. Embora haja uma clara tendência de queda de conversão ao longo do tempo, considerando-se o erro experimental de 5,1%, não é possível afirmar que os valores de conversão obtidos ao longo do experimento com MoP/SiO_2 sejam estatisticamente diferentes.

Observou-se que os efluentes líquidos coletados ao longo dos testes catalíticos com os fosfatos suportados apresentavam coloração característica do metal de transição

em solução, sugerindo lixiviação da fase ativa. A fim de confirmar tal hipótese, investigou-se a presença de metais em tais efluentes por meio da técnica de ICP-OES.

Adicionalmente, em algumas amostras foi possível observar a presença de material particulado branco, de aspecto semelhante ao do suporte empregado, sílica aerossil. A Figura 4.11 exibe o aspecto do efluente líquido coletado durante o teste de avaliação catalítica do $\text{Fe}_2\text{P}/\text{SiO}_2$, no qual se observa claramente a presença de particulado branco imediatamente após o término do experimento. Cerca de 24 h após o término do experimento, a amostra adquiriu coloração alaranjada.



Figura 4.11 – Aspecto do efluente coletado durante teste com $\text{Fe}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ imediatamente após o término do experimento (WHSV 15 h^{-1} , 30 bar, $125 \text{ }^\circ\text{C}$).

A Figura 4.12 mostra o aspecto dos efluentes líquidos coletados sob as mesmas condições reacionais e mesmo tempo de reação (WHSV 15 h^{-1} , 30 bar, $125 \text{ }^\circ\text{C}$, 7 h de reação), porém empregando-se diferentes catalisadores. As concentrações dos respectivos metais presentes nos efluentes, determinadas por ICP-OES, são apresentadas na Tabela 4.12.



Figura 4.12 – Aspecto dos efluentes obtidos durante testes catalíticos empregando-se, da esquerda para a direita, fosfeto de Ni, Mo, W, Fe e Co suportado em sílica.

Tabela 4.12 – Concentração de metal nos efluentes coletado após teste de 7 h a WHSV 15 h^{-1} , 30 bar e $125 \text{ }^\circ\text{C}$, com 5% (m/m) AL/ H_2O como carga.

Catalisador	Metal analisado	Concentração ($\mu\text{g/mL}$)
$\text{Ni}_2\text{P/SiO}_2$	Ni	$273,9 \pm 85,1$
MoP/SiO_2	Mo	$9,3 \pm 0,3$
WP/SiO_2	W	$164,3 \pm 5,8$
$\text{Fe}_2\text{P/SiO}_2$	Fe	$823,9 \pm 28,6$
CoP/SiO_2	Co	$660,9 \pm 0,3$

A coloração dos efluentes e a confirmação da presença dos respectivos metais de transição não deixam dúvidas sobre a ocorrência de lixiviação dos fosfetos, explicando assim o fenômeno de desativação observado. O efluente obtido no teste catalítico com MoP/SiO_2 apresentou concentração de metal bastante inferior aos demais, indicando que a lixiviação ocorreu em menor intensidade.

4.4.3 Influência do solvente na lixiviação da fase ativa

Sabe-se que os fosfetos de metais de transição suportados são estáveis em meio orgânico, sendo largamente estudados em reações de hidrotratamento de derivados de petróleo [7]. Sabe-se também que as espécies Ni_xP_y são insolúveis em água [94]. No entanto, são raras as publicações relatando o uso de fosfetos de metais de transição em meio aquoso.

A fim de avaliar a resistência hidrotérmica dos fosfetos, realizou-se um experimento na unidade contínua de avaliação catalítica (PID) semelhante ao descrito na Tabela 3.4, com 7 h de duração, porém empregando-se apenas água destilada e deionizada como carga (pH aproximadamente igual a 5,5), utilizando-se o catalisador $\text{Fe}_2\text{P}/\text{SiO}_2$. O efluente coletado apresentou aspecto incolor, mesmo 10 dias após o término do experimento, sendo observada apenas uma pequena quantidade de particulado branco no recipiente. A concentração de Fe presente no efluente, determinada por ICP-OES, foi de apenas 8,1 $\mu\text{g}/\text{mL}$.

Conclui-se que a presença de ácido levulínico em solução aquosa provoca lixiviação em extensão muito mais significativa que a água pura, uma vez que a concentração de Fe no efluente contendo AL (aproximadamente 824 $\mu\text{g}/\text{mL}$, conforme Tabela 4.12) é 100 vezes maior que aquela no efluente contendo apenas água destilada.

Com o objetivo de investigar a influência do solvente sobre a lixiviação da fase ativa, duas amostras de $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ foram sintetizadas por TPR e suspensas em soluções de 5% (m/m) AL em dois diferentes solventes: água e 1,4-dioxano. Cada sistema foi submetido à agitação em placa magnética e a aquecimento a 85 °C por 4 h.

Empregou-se a mesma quantidade de catalisador e de solução de AL em cada experimento e, após as 4 h sob agitação a 85 °C, as soluções foram filtradas em filtros Milipore Millex HV PVDF de 0,45 μm . A solução aquosa, de pH em torno de 2, adquiriu coloração esverdeada, enquanto a solução orgânica permaneceu incolor, conforme observado na Figura 4.13.



Figura 4.13 – Aspecto dos filtrados obtidos após teste de lixiviação empregando-se $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ e solução contendo 5% (m/m) de AL em água (à esquerda) e dioxano (à direita).

Qualitativamente, nota-se que a escolha do solvente exerce forte influência sobre a lixiviação do Ni_2P , já que a coloração final das soluções indica que tal fenômeno tenha ocorrido em maior extensão quando a solução 5% (m/m) $\text{AL}/\text{H}_2\text{O}$ foi empregada. A concentração de Ni presente na amostra aquosa, determinada por ICP-OES, foi de $1600,3 \pm 14 \mu\text{g}/\text{mL}$.

Não foi possível realizar a mesma quantificação para a amostra orgânica, porém, pode-se supor que, havendo algum níquel em solução, a sua concentração seja suficientemente baixa para que não haja qualquer alteração na cor da amostra, sendo então, bastante inferior à concentração de níquel na amostra aquosa.

Ao estudar a conversão de celulose em fase aquosa empregando $\text{Ni}_x\text{P}/\text{C}$ em diferentes composições (teor mássico de níquel de 10% e teor mássico de fósforo variando de 0 a 3,4%), YANG *et al.* [95] observaram que após a reação, conduzida em reator batelada a $230 \text{ }^\circ\text{C}$ e 50 bar de H_2 por 40 min, os catalisadores sofreram uma transformação em sua estrutura cristalina, passando a exibir picos de difração característicos de níquel metálico, ao invés dos picos dos fosfetos originais (NiP , Ni_2P , Ni_{12}P_5 ou Ni_3P). Os autores realizaram experimentos submetendo sistemas contendo $\text{Ni}_{12}\text{P}_5/\text{C}$ e água destilada a diferentes graus de severidade, variando a temperatura desde a ambiente até $230 \text{ }^\circ\text{C}$ e estendendo o tempo de reação a até 12 h. As amostras de catalisador foram analisadas por DRX a fim de identificar as estruturas cristalinas presentes em cada condição e por ICP para determinar os teores de Ni e P.

À temperatura de $150 \text{ }^\circ\text{C}$ a fase cristalina de Ni_{12}P_5 já havia sido parcialmente convertida em uma espécie amorfa e, à temperatura de $170 \text{ }^\circ\text{C}$, não se observavam mais os picos de difração referentes ao Ni_{12}P_5 . Elevando a temperatura até $230 \text{ }^\circ\text{C}$, uma nova transformação ocorreu, e partículas de Ni metálico começam a se formar, tornando-se mais numerosas à medida que o tempo de reação aumentava.

Os autores reportaram ainda a diminuição dos teores de Ni e P nos catalisadores ao longo do teste, provocada pela lixiviação da fase ativa, acompanhada pela acidificação do meio reacional, possivelmente pela formação da espécie H_3PO_4 a partir do P lixiviado.

Embora o catalisador $\text{Ni}_{12}\text{P}_5/\text{C}$ tenha sido empregado nesta investigação minuciosa sobre a mudança de fase provocada pela água em diferentes temperaturas, a mesma espécie (Ni metálico) foi observada em todos os catalisadores após a reação de conversão de celulose em meio aquoso. Dessa forma, os autores sugerem que

fenômenos de mudança de fase semelhantes ocorram em todos os fosfetos de níquel submetidos às mesmas condições reacionais.

YANG *et al.* [95] sugerem, então, que o fosfeto de níquel suportado tenha sofrido uma dupla transformação quando submetido a aquecimento em meio aquoso: i) diminuição do teor por lixiviação e ii) transformação de estrutura cristalina (Ni_xP cristalino \rightarrow Ni_xP amorfo \rightarrow Ni metálico).

Os resultados apresentados nesta seção indicam que tenha ocorrido a lixiviação dos fosfetos provocada pela água, tal qual demonstrado por YANG *et al.* [95] para o Ni_{12}P_5 . Adicionalmente, conforme experimentos realizados com $\text{Fe}_2\text{P}/\text{SiO}_2$, a lixiviação se intensifica significativamente com a adição de AL à água, devido à acidificação da solução. A utilização de solução de AL em solvente orgânico (notadamente 1,4-dioxano), não ocasionou lixiviação do Ni_2P em níveis apreciáveis, sendo este um meio mais favorável à estabilidade do $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ e, possivelmente, dos demais fosfetos de metais de transição.

4.4.4 Comparação entre $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ e $\text{Ni}_2\text{P}/\text{C}$ e Ni_2P mássico

De modo a se avaliar a influência do suporte sobre a desativação do Ni_2P , realizou-se um teste catalítico de 24 h de duração empregando-se $\text{Ni}_2\text{P}/\text{C}$ como catalisador, em condições idênticas àquelas adotadas para $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$, descritas na Tabela 3.4. A comparação entre os resultados obtidos para esses dois catalisadores é apresentada na Figura 4.14.

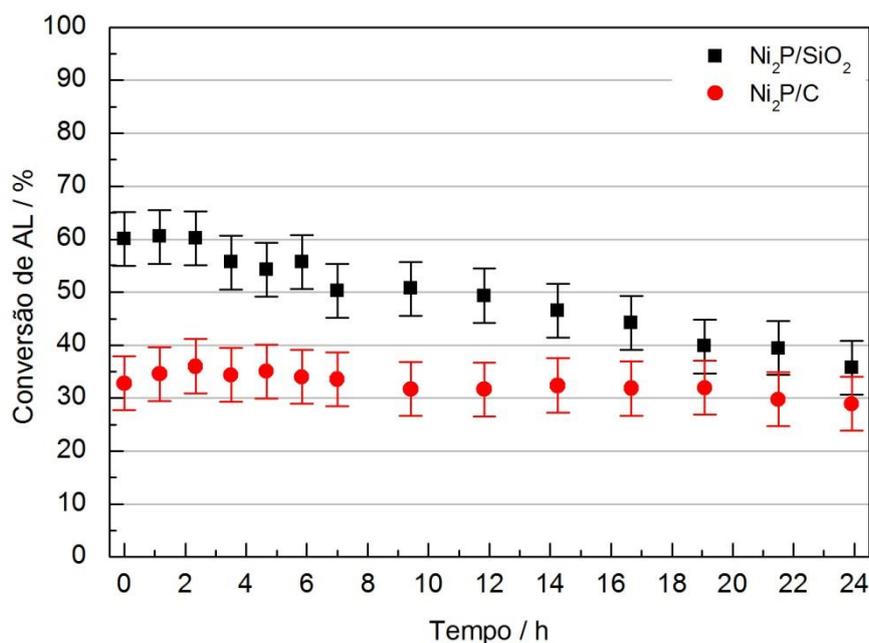


Figura 4.14 – Conversão de AL em função do tempo para Ni₂P suportado em sílica e em carvão ativado (WHSV 15 h⁻¹, 30 bar, 125 °C).

Embora os valores de conversão estejam dentro do limite do erro experimental, para o catalisador suportado em carvão ativado nota-se uma leve tendência de desativação, bastante inferior àquela observada para o catalisador suportado em sílica.

Com o objetivo de verificar se a desativação ocorre por solubilização da fase ativa, independentemente do suporte utilizado, foi realizado um teste catalítico com Ni₂P mássico, empregando-se condições de síntese semelhantes às empregadas nos testes com catalisadores Ni₂P suportados, porém, com temperatura de síntese de 700 °C. Utilizou-se um leito catalítico que contivesse, após o TPR, aproximadamente a mesma massa catalisador presente nos leitos de Ni₂P/SiO₂ (cerca de 210 mg), adotando-se, também, tamanho de partícula semelhante. As vazões de carga líquida e gasosa foram as mesmas utilizadas para os catalisadores suportados, mantendo-se constante o WHSV. Nessas condições obteve-se conversão de 32% sem tendência de desativação durante 6 h.

Os efluentes líquidos coletados durante os testes com os catalisadores 30% Ni₂P/C e Ni₂P mássico tiveram seus teores de Ni determinados por ICP-OES. A comparação entre as concentrações de Ni presentes nos efluentes gerados nos testes catalíticos utilizando-se Ni₂P suportado em carvão ativado, sílica e na forma mássica é apresentada na Tabela 4.13.

Tabela 4.13 – Concentração de metal nos efluentes coletado após de 7 h de reação a WHSV 15 h⁻¹, 30 bar e 125 °C, com 5% (m/m) AL/H₂O como carga.

Catalisador	Concentração de Ni (µg/mL)
Ni ₂ P/SiO ₂	273,9 ± 85,1
Ni ₂ P/C	122,4 ± 16,2
Ni ₂ P mássico	4,3 ± 0,0

Fica claro que a utilização da sílica como suporte favorece a lixiviação do Ni₂P, possivelmente devido à baixa interação entre a fase ativa e o suporte e à menor resistência hidrotérmica da sílica, descrita na Seção 2.6, em comparação ao carvão ativado. Embora em menor extensão, também foi observada lixiviação da fase ativa empregando-se carvão ativado, em concordância com os resultados reportados por YANG *et al.* [95].

Sabe-se que o Ni₂P é considerado insolúvel em água [94] e, segundo o resultado apresentado na Tabela 4.13 para o Ni₂P mássico, observa-se que a presença de AL na água exerce pouco efeito na solubilidade desta espécie, nas condições avaliadas. O catalisador mássico apresentou estabilidade muito superior aos demais em meio aquoso. É razoável supor que esta maior resistência à solubilização se dê pelo fato de que o tamanho de partícula do Ni₂P mássico seja cerca de 2000 vezes maior que o do Ni₂P suportado, logo, em um mesmo intervalo de tempo e sob as mesmas condições a solubilização da espécie mássica ocorre em menor extensão.

4.4.5 Comparação entre 30% (m/m) Ni₂P/SiO₂ e 5% (m/m) Ru/C

A comparação entre o desempenho do fosfeto de melhor desempenho (Ni₂P/SiO₂) e o catalisador usado como referência (5% (m/m) Ru/C) é apresentada na Figura 4.15, na qual se observa que a conversão obtida utilizando-se o catalisador de metal nobre é muito superior à do fosfeto, com base na mesma massa de precursor e adotando-se as mesmas condições reacionais.

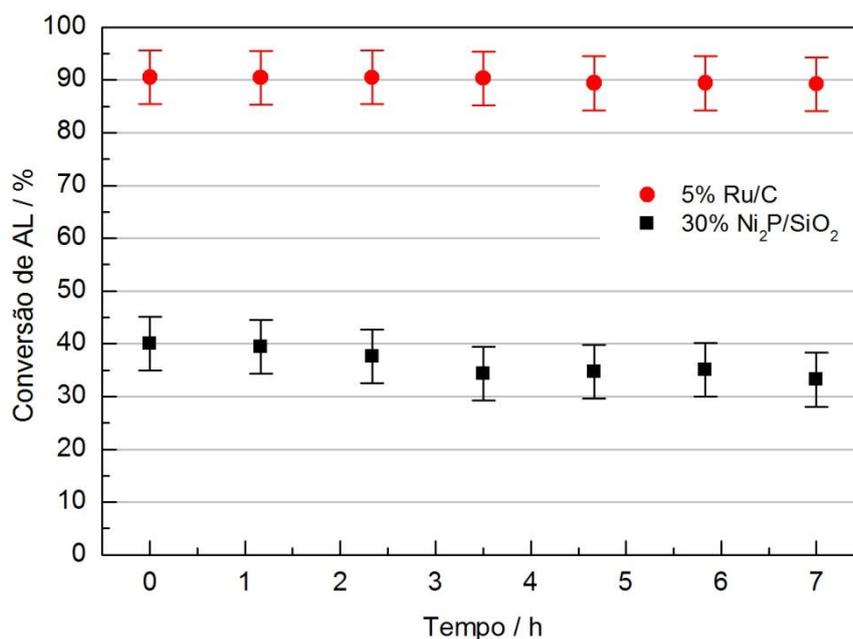


Figura 4.15 – Conversão de AL em função do tempo empregando-se 5% (m/m) Ru/C e 30% (m/m) Ni₂P/SiO₂ (WHSV 15 h⁻¹, 30 bar, 120 °C).

A fim de comparar a atividade por sítio catalítico, calculou-se o TOF (*turnover frequency*), conforme Eq. 4.3:

$$TOF (s^{-1}) = \frac{-r_A (mol/g \cdot s)}{QuimCO (mol/g)} \quad \text{Eq. 4.3}$$

A taxa de reação, $-r_A$, foi calculada assumindo-se que a reação seja de pseudo-primeira ordem, devido ao grande excesso de H₂ utilizado:

$$-r_A = k \cdot C_{A,0} \cdot (1 - X_A) \quad \text{Eq. 4.4}$$

sendo k a velocidade específica de reação, em L/g.s, $C_{A,0}$ a concentração inicial de AL, em mol/L, e X_A a conversão. Uma vez que houve desativação do catalisador Ni₂P/SiO₂ por lixiviação, optou-se por adotar a conversão obtida no instante inicial (tempo = 0 h). A determinação dos parâmetros cinéticos necessários para o cálculo de k será apresentada no item 4.4.7.

O TOF obtido para o catalisador 30% (m/m) Ni₂P/SiO₂ é superior ao obtido para o 5% (m/m) Ru/C em uma ordem de grandeza, conforme dados apresentados na Tabela 4.14, evidenciando que o Ni₂P/SiO₂ possui desempenho catalítico superior ao catalisador de referência, em termos de atividade por sítio catalítico.

Tabela 4.14 – TOF calculado para as amostras Ni₂P/SiO₂ e Ru/C (WHSV 15 h⁻¹, 30 bar, 120 °C).

Catalisador	TOF (s ⁻¹)
30% (m/m) Ni ₂ P/SiO ₂	9.10 ⁻³
5% (m/m) Ru/C	9.10 ⁻⁴

4.4.6 Distribuição de produtos

A distribuição de produtos para cada um dos fosfetos suportados em sílica, para os catalisadores 5% (m/m) Ru/C e Ni₂P mássico e para o teste branco é apresentada na Figura 4.16, na qual a sigla NI se refere a um produto não identificado, cujo tempo de retenção é ligeiramente superior ao do AL, conforme Figura 4.17.

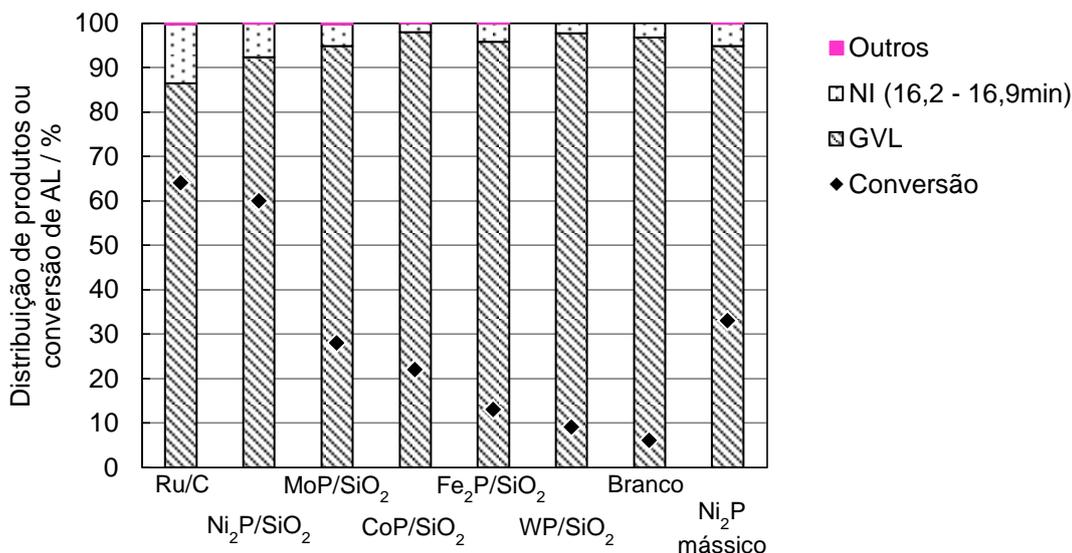


Figura 4.16 – Distribuição de produtos obtida para diferentes catalisadores e para o teste branco.

Com exceção do 5% (m/m) Ru/C, todos os testes foram realizados sob as mesmas condições reacionais (WHSV 15 h⁻¹, 125 °C, 30 bar), nas quais, todos os fosfetos apresentaram alta seletividade para GVL (92 a 98%).

Os dados apresentados para o Ru/C correspondem a uma condição particular (WHSV 20 h⁻¹, 110 °C, 30 bar), de forma a se obter conversão semelhante àquela do Ni₂P/SiO₂, permitindo então a comparação entre as distribuições de produtos. Observa-se que o Ni₂P/SiO₂ é mais seletivo a GVL (92,3%) que o Ru/C (86,4%). Entre os

produtos assinalados como “Outros”, é possível identificar que uma pequena quantidade (0,1%) de 1,4-pentanodiol é formada quando se emprega Ru/C.

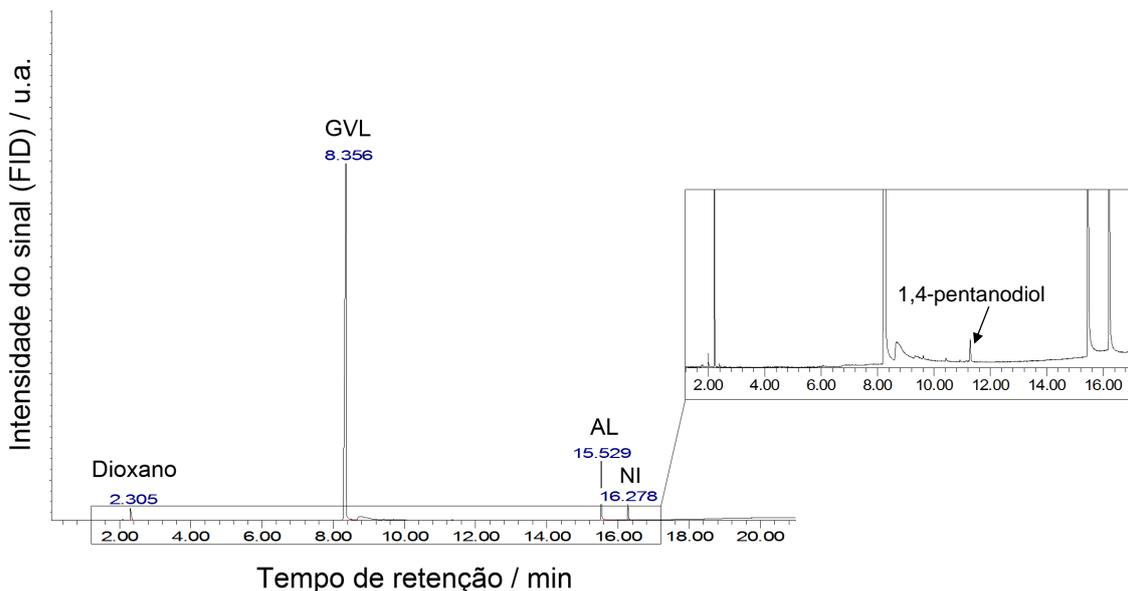


Figura 4.17 – Cromatograma do produto de reação de hidrogenação de AL empregando-se 5% (m/m) Ru/C (WHSV 20 h⁻¹, 30 bar, 130 °C, conversão de 82%).

Valor de seletividade semelhante para 5% (m/m) Ru/C foi reportado por MAI [16], que obteve 88,3% de seletividade para GVL na reação de hidrogenação de AL em sistema trifásico, utilizando água como solvente, a 150 °C e 30 bar, com conversão de 82%. Adicionalmente, AL-SHAAL *et al.* [25] reportaram seletividade para GVL de 86,6% na mesma reação, processada em batelada, empregando-se 5% (m/m) Ru/C como catalisador e água como solvente, a 130 °C e 12 bar de H₂, com conversão de 99,5%.

Para todos os casos, o segundo produto de maior incidência é um composto não identificado (NI) cujo tempo de retenção na coluna cromatográfica é ligeiramente superior ao do AL e cuja proporção diminui com o aumento de temperatura, ao passo que a proporção de GVL aumenta, conforme dados obtidos a partir de testes com Ru/C a diferentes temperaturas, apresentados na Figura 4.18.

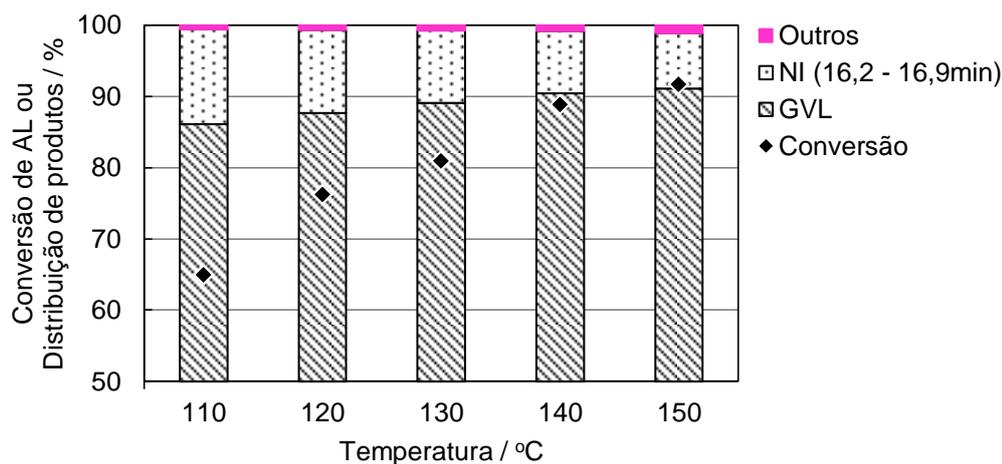


Figura 4.18 – Conversão e distribuição de produtos obtida para 5% (m/m) Ru/C a diferentes temperaturas (WHSV 20 h⁻¹, 30 bar).

Com o intuito de verificar a estabilidade deste produto formado, algumas amostras foram reanalisadas em CG/EM após cerca de 2 meses armazenadas a aproximadamente 5 °C. Os dados cromatográficos indicaram redução da proporção desse composto, paralelamente ao aumento da proporção de AL na amostra.

Tais fatos sugerem que o produto desconhecido seja um intermediário instável de reação. Não foi encontrado nas bases de dados disponíveis na literatura padrão de fragmentação que seja compatível com o padrão obtido para este composto não identificado, apresentado na Figura 4.19.

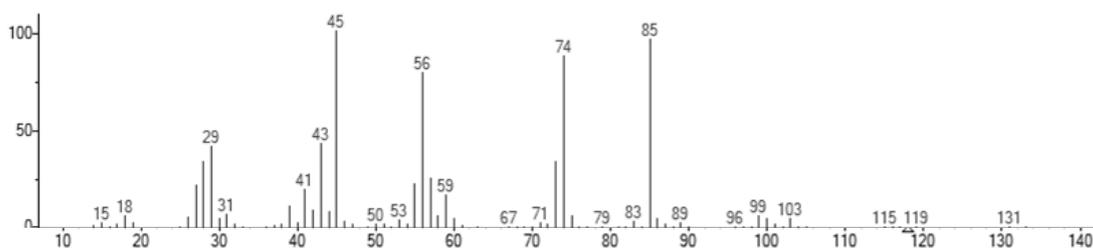


Figura 4.19 – Fragmentograma de composto não identificado presente nos produtos de reação de hidrogenação de AL a GVL.

Conforme já mencionado, os dois intermediários conhecidos para esta reação são a $\alpha(\beta)$ -angélica lactona e o ácido γ -hidroxivalérico. O perfil de fragmentação do primeiro é conhecido, sendo seu tempo de retenção determinado a partir da injeção de amostra padrão, não sendo compatível com o perfil e com o tempo de retenção obtido para o intermediário desconhecido. Já o ácido γ -hidroxivalérico é um intermediário

instável, de massa molar igual a 118 g/mol (ligeiramente superior ao AL, cuja massa molar é de 116 g/mol) e cujo perfil de fragmentação não se encontra disponível nas bases de dados disponíveis na literatura. Por ser mais polar que o AL e possuir maior massa molar, espera-se que o tempo de retenção do ácido γ -hidroxivalérico seja superior ao do AL em uma coluna polar, tal qual a utilizada nesse estudo.

Os fragmentos mais intensos exibidos na Figura 4.19 podem ser obtidos pela fragmentação do ácido γ -hidroxivalérico, conforme proposta apresentada na Figura 4.20.

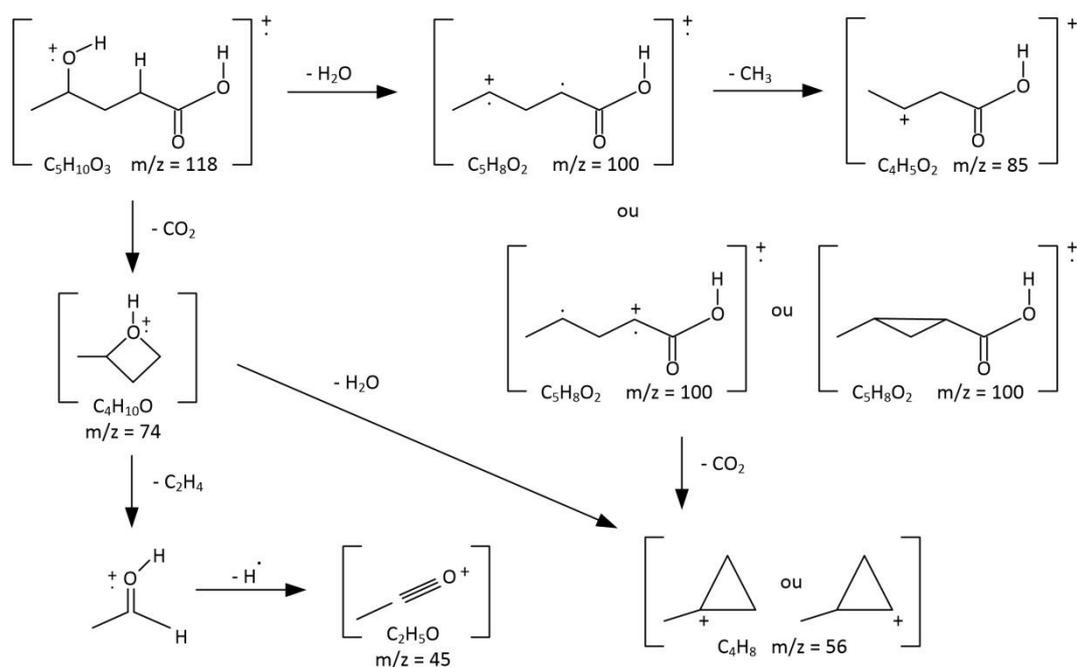


Figura 4.20 – Proposta de fragmentação do ácido γ -hidroxivalérico.

YAN *et al.* [19] propõem que a rota reacional utilizando-se Ru/C seja via formação de ácido γ -hidroxivalérico e, de acordo com os experimentos realizados, o mesmo composto ‘NI’ é formado utilizando-se tanto Ru/C quanto fosfetos suportados em sílica. Por todas essas razões, pode-se concluir que o composto ‘NI’ presente nas amostras seja o ácido γ -hidroxivalérico. Assim, a hidrogenação de AL a GVL empregando-se os cinco fosfetos avaliados ocorre via formação de γ -hidroxivalérico, nas condições reacionais adotadas.

4.4.7 Cinética de desativação e energia de ativação aparente

Os resultados de conversão empregando-se $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ a diferentes temperaturas são apresentados na Figura 4.21, na qual se observa que a desativação do catalisador ocorre em todas as temperaturas avaliadas. Por essa razão foram utilizados apenas os dados de conversão inicial (X_0) de cada condição para o cálculo dos parâmetros cinéticos da reação de hidrogenação de AL empregando-se $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$.

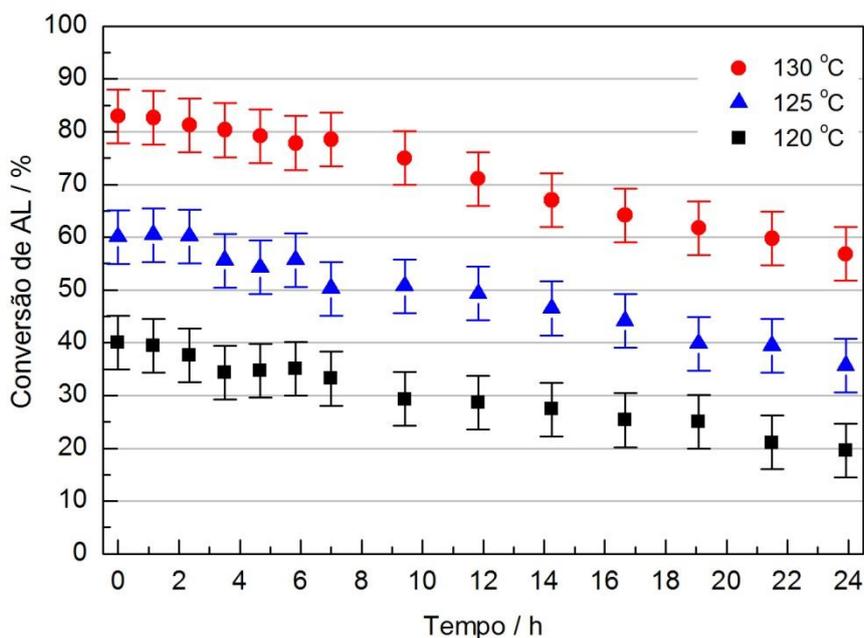


Figura 4.21 – Conversão de AL em função do tempo para $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ a diferentes temperaturas de reação (WHSV 15 h^{-1} , 30 bar).

LEVENSPIEL [96] propõe que a cinética de desativação de um catalisador sólido pode ser descrita por um modelo do tipo Lei de Potência, no qual a variação da atividade com o tempo é função de uma constante de desativação (k_D) e das concentrações das espécies presentes.

A fim de se obter um modelo capaz de descrever a cinética de desativação do $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ e de fornecer uma estimativa adequada de X_0 , propôs-se um modelo cinético de desativação do tipo Lei de Potência, no qual a taxa de desativação ($-dX/dt$) é função de k_D , X , e da ordem de reação (n), conforme Eq. 4.5:

$$-\frac{dX}{dt} = k_D X^n \quad \text{Eq. 4.5}$$

Rearranjando e definindo os limites de integração, obtém-se:

$$\int_{X_0}^X \frac{dX}{X^n} = -k_D \int_0^t dt \quad \text{Eq. 4.6}$$

Avaliou-se a qualidade do modelo para $n = 0, 1$ e 2 , obtendo-se maiores coeficientes de determinação, R^2 , para o modelo de ordem zero. Assim, com $n = 0$, integrando-se a Eq. 4.6, chega-se a:

$$X = X_0 - k_D t \quad \text{Eq. 4.7}$$

Os parâmetros calculados e os valores de R^2 para cada temperatura são apresentados na Tabela 4.15. O modelo de desativação de ordem zero denota que a taxa de desativação é constante para uma mesma temperatura, ou seja, independe da conversão, indicando que as variações de concentrações de AL e GVL não influenciaram no processo de desativação. Ainda, os valores obtidos para k_D indicam que a taxa de desativação é diretamente proporcional à temperatura, o que é razoável, pois o aumento de temperatura leva ao aumento do número de colisões entre as moléculas presentes, inclusive entre água e Ni_2P . Tais observações ratificam a hipótese de desativação provocada por lixiviação da fase ativa pela carga reacional aquosa, nas condições avaliadas.

Tabela 4.15 – Parâmetros e R^2 obtidos para o modelo de desativação de ordem zero.

Temperatura	k_D (h^{-1})	X_0	R^2
120 °C	0,0082	0,3908	0,974
125 °C	0,0102	0,6041	0,972
130 °C	0,0115	0,8436	0,989

Os resultados de conversão a diferentes temperaturas empregando-se o catalisador 5% (m/m) Ru/C são apresentados na Figura 4.22. Este catalisador apresentou alta estabilidade ao longo do tempo, logo, cada ponto nesta figura representa a média das conversões obtidas durante um experimento de 7 h à temperatura constante. A barra de erros interna representa a variabilidade da conversão dentro de uma mesma condição, enquanto a barra de erros externa delimita o erro experimental global, tal qual o apresentado nos demais resultados de avaliação catalítica.

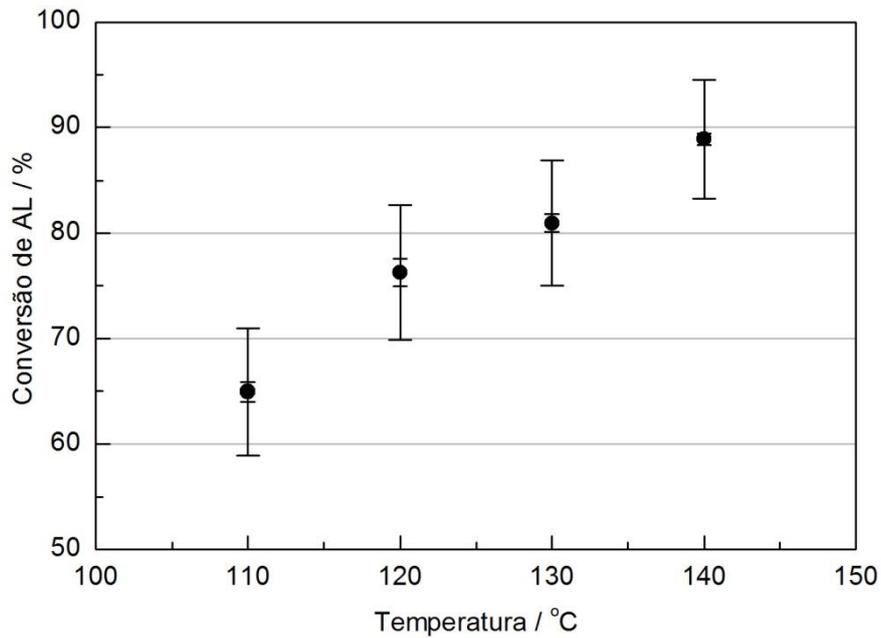


Figura 4.22 – Conversão de AL em função da temperatura de reação para 5% (m/m) Ru/C (WHSV 20 h⁻¹, 30 bar).

Considerando-se a Eq. 3.25, os valores de $\ln[-\ln(1-X_A)]$ e $1/T$ foram calculados a partir dos dados de conversão a diferentes temperaturas para 30% (m/m) Ni₂P/SiO₂ e 5% (m/m) Ru/C, conforme exibido na Figura 4.23.

$$\ln[-\ln(1 - X_A)] = \ln(k_0^*) - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad \text{Eq. 3.25}$$

O ajuste linear, então, permite a estimação dos parâmetros E_a e k_0^* , a partir do qual se determina k_0 , conforme resultados apresentados na Tabela 4.16.

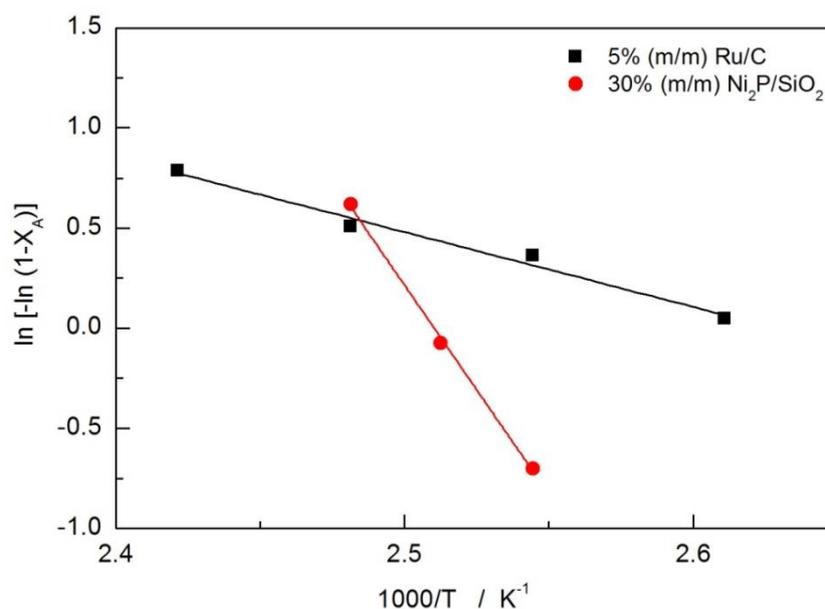


Figura 4.23 – Correlação entre $\ln[-\ln(1-X_A)]$ e $1000/T$ para 30% (m/m) $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ e 5% (m/m) Ru/C. Linhas contínuas representam o ajuste linear dos dados.

Tabela 4.16 – Parâmetros cinéticos estimados.

Catalisador	E_a (kJ/mol)	k_0 (L/g.s)
5% (m/m) Ru/C	31	1,0 E-01
30% (m/m) $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$	174	2,6 E+17

Nota-se que a energia de ativação aparente da reação de hidrogenação de ácido levulínico empregando-se $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ é bastante superior à obtida empregando-se Ru/C.

ABDELRAHMAN *et al.* [26] realizaram um estudo cinético da reação de hidrogenação de AL a GVL em meio aquoso empregando 5% (m/m) Ru/C. Os autores propuseram um modelo cinético de ordem zero em relação ao AL e de ordem 0,5 em relação ao H_2 , e calcularam a energia de ativação aparente em diferentes faixas de temperatura, em condições livres de limitações difusionais externas. Mostrou-se que, nas condições avaliadas, para faixas de temperaturas baixas (30 a 70 °C) a energia de ativação aparente era de 48 ± 5 kJ/mol, enquanto para faixas de temperaturas moderadas (90 a 150 °C), a energia de ativação aparente caía para 20 ± 6 kJ/mol devido à existência de limitações difusionais intrapartícula.

Diante do resultado obtido por ABDELRAHMAN *et al.* [26], o resultado de energia de ativação obtido para o catalisador 5% (m/m) Ru/C, apresentado na Tabela 4.16, deixa dúvidas sobre a existência de limitações difusionais intrapartícula.

No presente trabalho, a existência de limitações difusionais foi avaliada calculando-se os critérios de Mears e de Weisz-Prater, para limitações extra e intrapartícula, respectivamente, tal qual discutido na seção a seguir.

4.4.8 Avaliação da existência de limitações difusionais

Para a avaliação de existência de limitações difusionais do AL em meio aquoso para os catalisadores 5% (m/m) Ru/C e 30% (m/m) Ni₂P/SiO₂, foram utilizados os dados apresentados na Tabela 4.17, adotando-se as condições mais críticas e os parâmetros mais conservadores em cada análise.

Tabela 4.17 – Variáveis empregadas no cálculo dos critérios de Mears e Weisz-Prater.

Variável	Descrição e unidade	Ru/C	Ni ₂ P/SiO ₂	Ref./Obs.
-r _A	Taxa de reação observada (kmol/kg _{cat} ·s)	9,0E-07	6,8E-07	a
n	Ordem da reação	1	1	b
ρ _b	Massa específica aparente do leito (kg/m ³)	2.100	2.800	c
ρ _{suporte}	Massa específica real do suporte (kg/m ³)	2.100	2.200	[77,97]
ρ _{fase ativa}	Massa específica real da fase ativa (kg/m ³)	12.450	7.090	[98]
ρ _c	Massa específica real do catalisador (kg/m ³)	2.191	2.774	a
θ	Fração de vazios (porosidade) da partícula de catalisador	0.6	0.3	b
r	Raio da partícula (m)	3.70E-05	3.70E-05	c
k _c	Coefficiente de transferência de massa (m/s)	1.40E-04	1.40E-04	[26]
D _e	Difusividade efetiva do AL (m ² /s)	4.84E-11	2.45E-10	a
C _{A,b}	Concentração de AL na fase <i>bulk</i> (kmol/m ³)	0.432	0.432	c
C _{A,s}	Concentração de AL na superfície do cat.(kmol/m ³)	0.432	0.432	b
D _{b,e}	Difusividade efetiva para difusão no <i>bulk</i> (cm ² /s)	5.02E-07	2.50E-06	a
D _{k,e}	Difusividade efetiva para difusão de Knudsen (cm ² /s)	1.28E-05	1.33E-04	a
D _b	Difusividade no <i>bulk</i> (AL em água) (cm ² /s)	5.43E-05	4.99E-05	a
τ	Fator de tortuosidade dos poros	65	6	[87]
S _g	Área específica do catalisador (cm ² /g)	7.24E+06	1.47E+06	c
T	Temperatura de reação (K)	413	403	c
M	Massa molar da espécie em difusão (g/mol)	116	116	-
μ _w	Viscosidade dinâmica da água (cP)	0.195	0.211	d
V _A	Volume molar do AL (cm ³ /mol)	106	106	d

Obs.: a) Calculado; b) Premissa adotada; c) Experimental; d) Obtido em simulador de processos

A concentração de H₂ no meio reacional foi calculada de acordo com a metodologia proposta por ABDELRHAMAN *et al.* [26], obtendo-se o valor de 177 mol/L. Sabe-se que a difusividade de gases é superior a de líquidos em 4 ordens de grandeza [87], e que os parâmetros D_e e k_c são diretamente proporcionais à difusividade. Logo, analisando-se matematicamente os critérios de Weisz-Prater e de Mears, conclui-se que os valores dos critérios calculados para o reagente gasoso (H₂) será sempre inferior aos calculados para o reagente líquido (AL).

O valor calculado para o critério de Mears para o AL sugere não haver limitações difusionais externas nas condições avaliadas, tonando válida a premissa de que a concentração de AL na superfície do catalisador seja igual à concentração de AL na fase *bulk*, adotada para o cálculo do critério de Weisz-Prater.

Os valores calculados para os dois sistemas (Ru/C e Ni₂P/SiO₂), apresentados na Tabela 4.18, atendem aos critérios propostos por Mears e por Weisz-Prater, logo, conclui-se que não há limitação difusional externa ou interna, nas condições avaliadas.

Tabela 4.18 – Valores calculados para os critérios de Mears e Weisz-Prater.

Descrição e unidade	5% Ru/C	Ni ₂ P/SiO ₂
Critério de Mears $\left(\frac{-r_A \rho_b r n}{k_c C_{A,b}} < 0,15\right)$	0.0012	0.0012
Critério de Weisz-Prater $\left(\frac{-r_A \rho_c r^2}{D_e C_{A,s}} < 1,00\right)$	0.1292	0.0245

4.5 Reação de superfície à temperatura programada

Experimentos de TPSR permitiram acompanhar a evolução da reação de hidrogenação de ácido levulínico à pressão atmosférica empregando-se Ni₂P/SiO₂, conforme descrito na Seção 3.10, e utilizando-se como reagente:

- i) AL comercial com 98% de pureza;
- ii) mistura 5% (m/m) AL/H₂O.

Os fragmentogramas dos compostos envolvidos na reação de hidrogenação de AL podem ser encontrados no Apêndice C. No Apêndice D são apresentados os sinais de todos os íons monitorados durante o experimento e uma tabela contendo informações sobre os principais fragmentos dos compostos investigados durante o TPSR.

Os sinais de alguns íons selecionados, obtidos no experimento empregando-se AL puro (pureza de 98%), são apresentados na Figura 4.24.

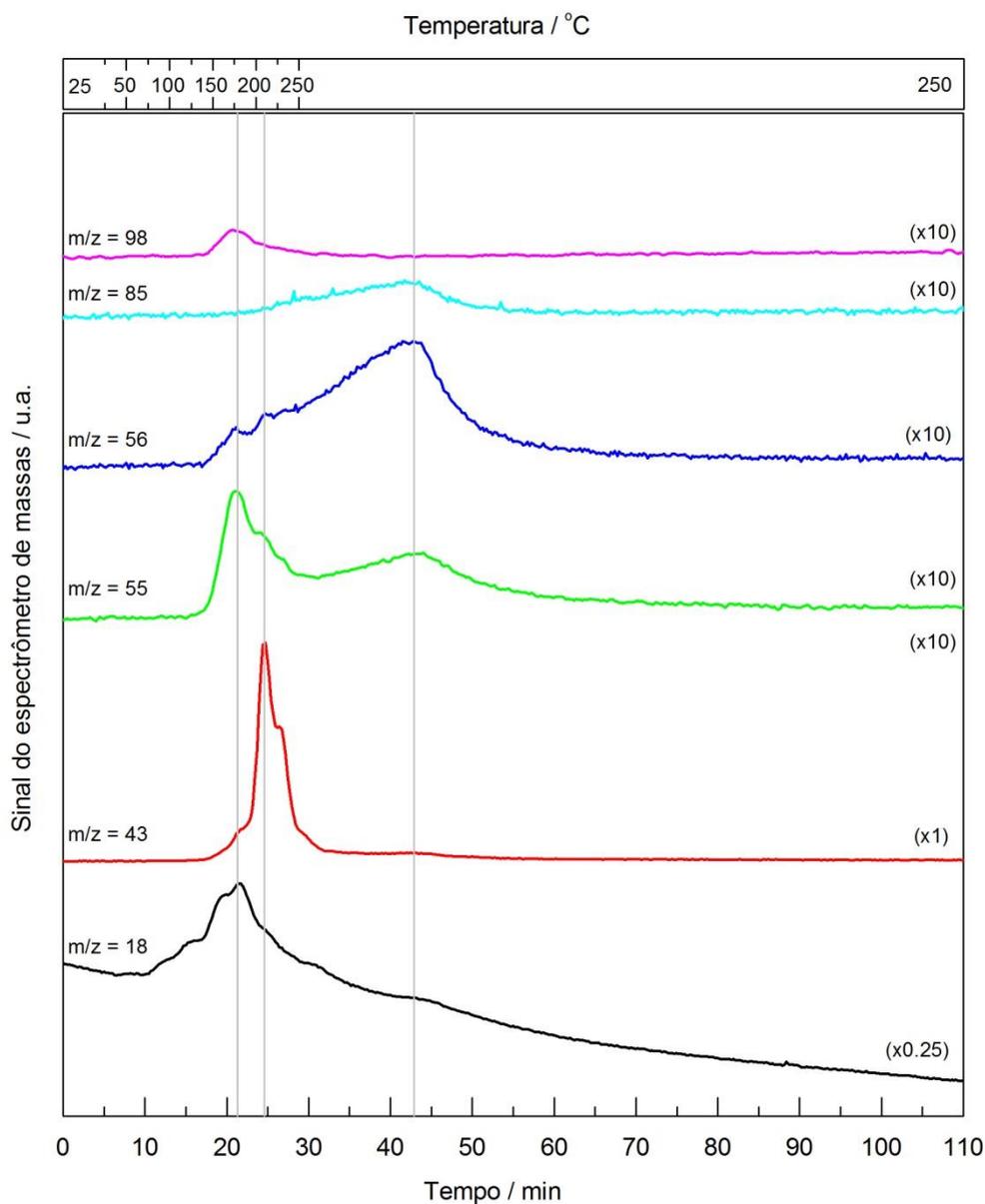


Figura 4.24 – Sinais registrados durante TPSR de AL puro empregando-se $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$.

Na discussão a seguir os eventos serão referidos pelo tempo e pela temperatura em que ocorreram, já que ao alcançar-se a temperatura máxima de $250\text{ }^\circ\text{C}$ manteve-se o sistema em condições isotérmicas até que todos os sinais dos íons retornassem às suas respectivas linhas de base.

À temperatura de $185\text{ }^\circ\text{C}$ ($t = 21\text{ min}$) observam-se picos dos sinais dos íons $m/z = 55$ e 98 ($\alpha(\beta)$ -angélica lactona) e 18 (H_2O), indicando que parte do ácido

levulínico adsorvido sofreu desidratação, formando água e $\alpha(\beta)$ -angélica lactona, que é parcialmente dessorvida. É sabido que esta reação ocorre ao se aquecer AL a temperaturas brandas à pressão atmosférica [82].

A 215 °C (25 min) observa-se um pico do íon $m/z = 43$ (AL), resultante da dessorção de parte do AL não reagido. É possível observar a formação de um ombro à direita desse pico, que pode estar associado à ocorrência de reabsorção do AL ou a diferentes cinéticas de dessorção.

O último conjunto de picos aparece a 250 °C ($t = 43$ min), já em regime isotérmico, com variação dos sinais dos íons $m/z = 55, 56$ e 85 , indicando claramente a formação de GVL.

Conforme já discutido, na literatura são propostas duas rotas para a formação de GVL a partir de AL, conforme Figura 4.25. Em uma delas, o AL é desidratado, formando $\alpha(\beta)$ -angélica lactona, que posteriormente é hidrogenada formando GVL. Já na outra, o AL é hidrogenado formando ácido γ -hidroxivalérico. A GVL formada pode sofrer hidrogenação mais profunda se submetida a condições de alta pressão, resultando na formação de 1,4-pentanodiol ou, ainda, 2-MTHF.

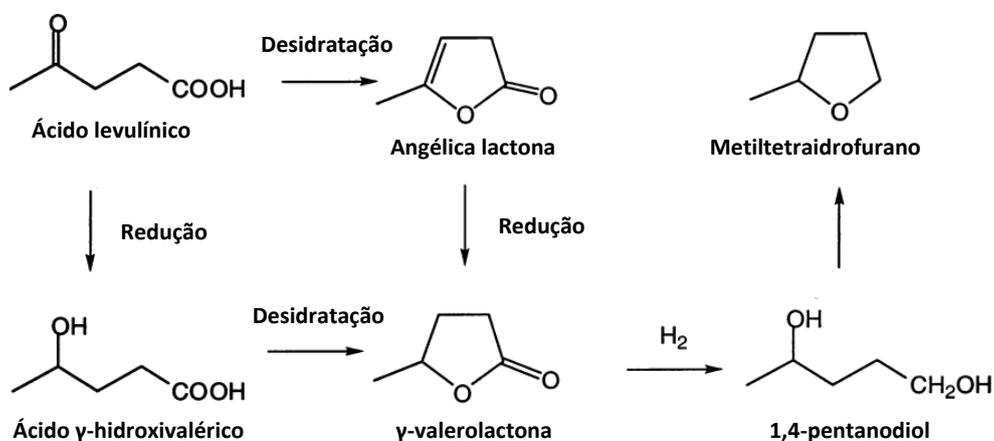


Figura 4.25 – Produção de GVL, 1,4-pentanodiol e MTHF a partir de AL Adaptado de BOZELL *et al.* [99].

Avaliou-se o perfil de fragmentação de diversos compostos passíveis de serem formados ou volatilizados nesse sistema, mas não foram observados perfis que correspondessem a outros compostos além de AL, $\alpha(\beta)$ -angélica lactona, GVL e água.

No segundo experimento, semelhante ao descrito anteriormente, porém empregando-se a mistura 5% (m/m) AL/H₂O como carga reacional, foram obtidos os mesmos resultados que no primeiro experimento. Assim, embora a água concorra com o AL na adsorção em sítios ativos, a transformação AL → GVL parece seguir a mesma rota reacional, independentemente da presença de água na carga.

Pode-se concluir que nas condições reacionais empregadas no TPSR, à pressão atmosférica e empregando-se Ni₂P/SiO₂ como catalisador, o ácido levulínico é primeiramente desidratado, formando $\alpha(\beta)$ -angélica lactona e água, que é hidrogenada à γ -valerolactona.

Conclusões

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, conclui-se que:

- A metodologia empregada na síntese dos fosfetos suportados em sílica foi adequada, já que todas as amostras apresentam uma única fase cristalina, observada por DRX, correspondendo precisamente às fases desejadas.
- Os fosfetos de níquel, molibdênio e cobalto suportados em sílica são ativos na hidrogenação de AL a GVL, sendo o Ni₂P o fosfeto de melhor desempenho. Já os fosfetos de ferro e tungstênio são inativos para esta reação nas condições avaliadas. A atividade catalítica dos fosfetos está associada à concentração de sítios catalíticos de fraca intensidade, capazes de desorver moléculas de CO na faixa de temperatura de 70 a 130 °C. O melhor desempenho do Ni₂P pode ainda ser associado à alta densidade eletrônica ao redor dos átomos de Ni, conforme cálculos de DFT disponíveis na literatura, o que facilita a dissociação do H₂ [51].
- O catalisador 30% (m/m) Ni₂P/SiO₂ apresentou desempenho catalítico superior ao catalisador 5% (m/m) Ru/C em uma ordem de grandeza em termos de TOF, embora o catalisador de metal nobre tenha resultado em maiores conversões com base na mesma massa de precursor. O catalisador Ni₂P/SiO₂ mostrou-se mais seletivo a GVL que o Ru/C.
- A hidrogenação de AL a GVL nas condições reacionais adotadas para a avaliação catalítica (sistema trifásico, WHSV 15 h⁻¹, 30 bar entre 110 e 140 °C) empregando-se 5% (m/m) Ru/C ou 30% (m/m) Me_xP/SiO₂ ocorre via formação de ácido γ -hidroxivalérico. Já à pressão atmosférica, nas condições empregadas no TPSR, a síntese de GVL ocorre via formação de angélica lactona, demonstrando a forte influência da pressão sobre a rota reacional.
- Os fosfetos suportados avaliados sofrem desativação por lixiviação seguida de solubilização da fase ativa, provocada pela utilização de água como

solvente e agravada pela redução de pH do meio devido à presença de AL. A taxa de desativação é diretamente proporcional à temperatura, em concordância com a teoria das colisões, e segue cinética de ordem zero, indicando que as variações de concentrações de AL não influenciaram significativamente no processo de desativação. O catalisador Ni₂P mássico apresentou estabilidade muito superior à sua forma suportada, mostrando que a solubilização ocorre em menor extensão ao se empregar partículas de tamanhos maiores.

Referências bibliográficas

- [1] INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, *Key World Energy*, 2012.
- [2] POPULATION REFERENCE BUREAU, *World Population Data Sheet*, 2014.
- [3] UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME, *Waste Agricultural Biomass*, 2014.
- [4] ALONSO, D. M., WETTSTEIN, S. G., DUMESIC, J. A., “Gamma-valerolactone, a sustainable platform molecule derived from lignocellulosic biomass”, *Green Chemistry*, v. 15, pp. 584–595, 2013.
- [5] CORMA, A., IBORRA, S., VELTY, A., “Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals”, *Chemical Reviews*, v. 107, pp. 2411–2502, 2007.
- [6] WRIGHT, W. R. H., PALKOVITS, R., “Development of heterogeneous catalysts for the conversion of levulinic acid to γ -valerolactone”, *ChemSusChem*, v. 5, pp. 1657–1667, 2012.
- [7] OYAMA, S. T., GOTT, T., ZHAO, H. *et al.*, “Transition metal phosphide hydroprocessing catalysts: A review”, *Catalysis Today*, v. 143, pp. 94–107, 2009.
- [8] UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME. *Global Partnership on Waste Management: Waste Agricultural Biomass to Energy - Work Plan for 2012-2013*, 2011.
- [9] SERRANO-RUIZ, J. C., PINEDA, A., BALU, A. M. *et al.*, “Catalytic transformations of biomass-derived acids into advanced biofuels”, *Catalysis Today*, v. 195, n. 1, pp. 162–168, 2012.
- [10] WORLD ECONOMIC FORUM. *The Future of Industrial Biorefineries*, Geneva, 2010.
- [11] YAN, K., JARVIS, C., GU, J. *et al.*, “Production and catalytic transformation of levulinic acid: A platform for speciality chemicals and fuels”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 51, pp. 986–997, 2015.
- [12] LIDE, D. R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Boca Raton, FL: CRC Press, 2005.
- [13] NIST. *NIST Chemistry WebBook*. Disponível em: <<http://webbook.nist.gov/chemistry/>>. Acesso em: 1/10/2015.
- [14] U.S DEPARTMENT OF ENERGY. *Top Value Added Chemicals from Biomass. Volume I — Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas*, 2004.
- [15] HORVÁTH, I. T., MEHDI, H., FÁBOS, V. *et al.*, “ γ -Valerolactone – a

- sustainable liquid for energy and carbon-based chemicals”, *Green Chemistry*, v. 10, n. 9, pp. 238, 2008.
- [16] MAI, E. F. H., *Hidrogenação do ácido levulínico a gama-valerolactona empregando carbeto de molibdênio suportado*, Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, 2015.
- [17] LUO, W., DEKA, U., BEALE, A. M. *et al.*, “Ruthenium-catalyzed hydrogenation of levulinic acid: Influence of the support and solvent on catalyst selectivity and stability”, *Journal of Catalysis*, v. 301, pp. 175–186, 2013.
- [18] GALLETTI, A. M. R., ANTONETTI, C., DE LUISE, V. *et al.*, “A sustainable process for the production of γ -valerolactone by hydrogenation of biomass-derived levulinic acid”, *Green Chemistry*, v. 14, pp. 688–694, 2012.
- [19] YAN, Z. P., LIN, L., LIU, S., “Synthesis of γ -valerolactone by hydrogenation of biomass-derived Levulinic acid over Ru/C catalyst”, *Energy and Fuels*, v. 23, n. 5, pp. 3853–3858, 2009.
- [20] LIGUORI, F., MORENO-MARRODAN, C., BARBARO, P., “Environmentally friendly synthesis of γ -valerolactone by direct catalytic conversion of renewable sources”, *ACS Catalysis*, v. 5, pp. 1882–1894, 2015.
- [21] MANZER, L. E., “Catalytic synthesis of α -methylene- γ -valerolactone: A biomass-derived acrylic monomer”, *Applied Catalysis A: General*, v. 272, pp. 249–256, 2004.
- [22] UPARE, P. P., LEE, J. M., HWANG, D. W. *et al.*, “Selective hydrogenation of levulinic acid to gamma-valerolactone over carbon-supported noble metal catalysts”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 17, n. 2, pp. 287–292, 2011.
- [23] MANZER, L., HUTCHENSON, K., *Production of 5-methyl-dihydro-furan-2-one from levulinic acid in supercritical media*, US Patent, 2003.
- [24] HUANG, B. T., LEVENEUR, S., ZAMAR, T. *et al.*, “Towards production of γ -valerolactone via hydrogenation of aqueous levulinic acid”, *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, pp. 1–9, 2014.
- [25] AL-SHAAL, M. G., WRIGHT, W. R. H., PALKOVITS, R., “Exploring the ruthenium catalysed synthesis of γ -valerolactone in alcohols and utilisation of mild solvent-free reaction conditions”, *Green Chemistry*, v. 14, pp. 1260, 2012.
- [26] ABDELRAHMAN, O. A., HEYDEN, A., BOND, J. Q., “Analysis of kinetics and reaction pathways in the aqueous-phase hydrogenation of levulinic acid to form gamma-valerolactone over Ru/C”, *ACS Catalysis*, v. 4, pp. 1171 – 1181, 2014.
- [27] FU, J., SHENG, D., LU, X., “Hydrogenation of Levulinic Acid over Nickel Catalysts Supported on Aluminum Oxide to Prepare γ -Valerolactone”, *Catalysts*, v. 6, pp. 6, 2016.
- [28] ZHANG, J., CHEN, J., GUO, Y. *et al.*, “Effective Upgrade of Levulinic Acid into γ -Valerolactone over an Inexpensive and Magnetic Catalyst Derived from Hydrotalcite Precursor”, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, v. 3, n. 8, pp. 1708–1714, 2015.
- [29] DU, X.-L., HE, L., ZHAO, S. *et al.*, “Hydrogen-independent reductive

transformation of carbohydrate biomass into γ -valerolactone and pyrrolidone derivatives with supported gold catalysts”, *Angewandte Chemie*, v. 123, n. 34, pp. 7961–7965, 2011.

- [30] SON, P. A., NISHIMURA, S., EBITANI, K., “Production of γ -valerolactone from biomass-derived compounds using formic acid as a hydrogen source over supported metal catalysts in water solvent”, *RSC Advances*, v. 4, n. 21, pp. 10525–10530, 2014.
- [31] ZHANG, Z., “Synthesis of γ -Valerolactone from Carbohydrates and its Applications”, *ChemSusChem*, v. 9, n. 2, pp. 156–171, 2016.
- [32] SERRANO-RUIZ, J. C., BRADEN, D. J., WEST, R. M., *et al.*, “Conversion of cellulose to hydrocarbon fuels by progressive removal of oxygen”, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 100, n. 1-2, pp. 184–189, 2010.
- [33] UPARE, P. P., JEONG, M.-G., HWANG, Y. K., *et al.*, “Nickel-promoted copper-silica nanocomposite catalysts for hydrogenation of levulinic acid to lactones using formic acid as a hydrogen feeder”, *Applied Catalysis A: General*, v. 491, pp. 127–135, 2015.
- [34] YUAN, J., LI, S.-S., YU, L., *et al.*, “Copper-based catalysts for the efficient conversion of carbohydrate biomass into γ -valerolactone in the absence of externally added hydrogen”, *Energy & Environmental Science*, v. 6, n. 11, pp. 3308–3313, 2013.
- [35] MAI, E. F., MACHADO, M. A., DAVIES, T. E., *et al.*, “Molybdenum carbide nanoparticles within carbon nanotubes as superior catalysts for γ -valerolactone production via levulinic acid hydrogenation”, *Green Chemistry*, v. 16, n. 9, pp. 4092–4097, 2014.
- [36] PÖTTGEN, R., HÖNLE, W., VON SCHNERING, H. G., “Phosphides: Solid-state chemistry”. In: *Encyclopedia of inorganic chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd., 2006.
- [37] OYAMA, S. T. “Novel catalysts for advanced hydroprocessing: Transition metal phosphides”, *Journal of Catalysis*, v. 216, pp. 343–352, 2003.
- [38] OYAMA, S. T., WANG, X., REQUEJO, F. G., *et al.*, “Hydrodesulfurization of petroleum feedstocks with a new type of nonsulfide hydrotreating catalyst”, *Journal of Catalysis*, v. 209, n. 1, pp. 1–5, 2002.
- [39] OYAMA, S. T., LEE, Y. K. “The active site of nickel phosphide catalysts for the hydrodesulfurization of 4,6-DMDBT”, *Journal of Catalysis*, v. 258, n. 2, pp. 393–400, 2008.
- [40] MYERS, C. E., FRANZEN, H. F., ANDEREGG, J. W., “X-ray photoelectron spectra and bonding in transition-metal phosphides”, *Inorganic Chemistry*, v. 24, n. 12, pp. 1822–1824, 1985.
- [41] SWEENEY, N. P., ROHRER, C. S., BROWN, O. W. “Dinickel phosphide as a heterogeneous catalyst for the vapor phase reduction of nitrobenzene with hydrogen to aniline and water”, *Journal of the American Chemical Society*, v. 80, n. 16, pp. 799–800, 1958.
- [42] MUETTERTIES, E. L., SAUER, J. C. “Catalytic properties of metal phosphides: I. Qualitative assay of catalytic properties”, *Journal of the American Chemical*

Society, v. 11, n. 96, pp. 3410–3415, 1974.

- [43] NOZAKI, F., ADACHI, R., “Chemical composition of the catalyst prepared by reduction of nickel orthophosphate in hydrogen and catalytic activity for partial hydrogenation of 1,3-butadiene”, *Journal of Catalysis*, v. 40, pp. 166–172, 1975.
- [44] NOZAKI, F., KITO, T., SODESAWA, T. “Promoting effect of oxygen for hydrogenation of butadiene over Ni₂P catalyst”, *Journal of Catalysis*, v. 62, pp. 286–293, 1980.
- [45] NOZAKI, F., TOKUMI, M. “Hydrogenation activity of metal phosphides and promoting effect of oxygen”, *Journal of Catalysis*, v. 79, pp. 207–210, 1983.
- [46] AMORIM, R. M. *Redução da temperatura de síntese do Ni₂P/SiO₂ por adição de paládio*, Dissertação de M.Sc., Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, Brasil, 2005.
- [47] BUI, P., CECILIA, J. A., OYAMA, S. T., *et al.*, “Studies of the synthesis of transition metal phosphides and their activity in the hydrodeoxygenation of a biofuel model compound”, *Journal of Catalysis*, v. 294, pp. 184–198, 2012.
- [48] MOON, J. S., KIM, E. G., LEE, Y. K. “Active sites of Ni₂P/SiO₂ catalyst for hydrodeoxygenation of guaiacol: A joint XAFS and DFT study”, *Journal of Catalysis*, v. 311, pp. 144–152, 2014.
- [49] SCOPUS. Disponível em: <www.scopus.com>. Acesso em: 02/05/2016.
- [50] ZHAO, H., OYAMA, S. T., FREUND, H. *et al.*, “Nature of active sites in Ni₂P hydrotreating catalysts as probed by iron substitution”. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 164, pp. 204–216, 2015.
- [51] RODRIGUEZ, J. A., KIM, J. Y., HANSON, J. C. *et al.*, “Physical and chemical properties of MoP, Ni₂P, and MoNiP hydrodesulfurization catalysts: Time-resolved X-ray diffraction, density functional, and hydrodesulfurization activity studies”, *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 107, n. 26, pp. 6276–6285, 2003.
- [52] FEITOSA, L. F., BERHAULT, G., LAURENTI, D. *et al.*, “Synthesis and hydrodeoxygenation activity of Ni₂P/C – Effect of the palladium salt on lowering the nickel phosphide synthesis temperature”, *Journal of Catalysis*, v. 340, pp. 154–165, 2016.
- [53] CLARK, P., WANG, X., OYAMA, S. T. “Characterization of silica-supported molybdenum and tungsten phosphide hydroprocessing catalysts by ³¹P nuclear magnetic resonance spectroscopy”, *Journal of Catalysis*, v. 207, n. 2, pp. 256–265, 2002.
- [54] STINNER, C., PRINS, R., WEBER, T. “Binary and ternary transition metal phosphides as hydrodenitrogenation catalysts”. *Journal of Catalysis*, v. 202, pp. 187–194, 2001.
- [55] CLARK, P., LI, W., OYAMA, S. T., “Synthesis and activity of a new catalyst for hydroprocessing: tungsten phosphide”, *Journal of Catalysis*, v. 200, n. 1, pp. 140–147, 2001.
- [56] WANG, X., CLARK, P., OYAMA, S. T., “Synthesis, characterization, and hydrotreating activity of several iron group transition metal phosphides”, *Journal*

of Catalysis, v. 208, pp. 321–331, 2002.

- [57] BURNS, A. W., LAYMAN, K. A., BALE, D. H. *et al.*, “Understanding the relationship between composition and hydrodesulfurization properties for cobalt phosphide catalysts”, *Applied Catalysis A: General*, v. 343, n. 1-2, pp. 68–76, 2008.
- [58] SONG, L., ZHANG, S., WEI, Q., “An approach to preparing porous and hollow metal phosphides with higher hydrodesulfurization activity”, *Journal of Solid State Chemistry*, v. 184, n. 6, pp. 1556–1560, 2011.
- [59] TEIXEIRA DA SILVA, V., SOUSA, L. A., AMORIM, R. M. *et al.*, “Lowering the synthesis temperature of Ni₂P/SiO₂ by palladium addition”, *Journal of Catalysis*, v. 279, n. 1, pp. 88–102, 2011.
- [60] BOULLOSA-EIRAS, S., LØDENG, R., BERGEM, H., *et al.* “Potential for metal-carbide, -nitride, and -phosphide as future hydrotreating (HT) catalysts for processing of bio-oils”, *Catalysis*. pp. 29–71, 2014.
- [61] OYAMA, S. T., ONKAWA, T., TAKAGAKI, A., *et al.*, “Production of phenol and cresol from guaiacol on nickel phosphide catalysts supported on acidic supports”, *Topics in Catalysis*, v.58 , n. 4-6, pp. 201–210, 2015.
- [62] ZHAO, H. Y., LI, D., BUI, P., OYAMA, S. T., “Hydrodeoxygenation of guaiacol as model compound for pyrolysis oil on transition metal phosphide hydroprocessing catalysts”, *Applied Catalysis A: General*, v. 391, n. 1-2, pp. 305–310, 2011.
- [63] OYAMA, S. T., CLARK, P., TEIXEIRA DA SILVA, V. L. S., *et al.*, “XAFS characterization of highly active alumina-supported molybdenum phosphide catalysts (MoP/Al₂O₃) for hydrotreating”, *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 105, n. 21 pp. 4961–4966, 2001.
- [64] PHILLIPS, D. C., SAWHILL, S. J., SELF, R., *et al.*, “Synthesis , characterization and hydrodesulfurization properties of silica-supported molybdenum phosphide catalysts”, *Journal of Catalysis*, v. 207, pp. 266–273, 2002.
- [65] SAWHILL, S. J., PHILLIPS, D. C., BUSSELL, M. E., “Thiophene hydrodesulfurization over supported nickel phosphide catalysts” *Journal of Catalysis*, v. 215, pp. 208–219, 2003.
- [66] STINNER, C., TANG, Z., HAOUAS, M., *et al.*, “Preparation and 31P NMR characterization of nickel phosphides on silica”, *Journal of Catalysis*, v. 208, n. 2, pp. 456–466, 2002.
- [67] MONTESINOS-CASTELLANOS, A., ZEPEDA, T. A., PAWELEC, B. *et al.*, “Influence of reduction temperature and metal loading on the performance of molybdenum phosphide catalysts for dibenzothiophene hydrodesulfurization”, *Applied Catalysis A: General*, v. 334, pp. 330–338, 2008.
- [68] FALCONER, J. L., SCHWARZ, J. A., “Temperature-Programmed Desorption and Reaction: Applications to Supported Catalysts”, *Catalysis Reviews*, v. 25, n. 2, pp. 141–227, 1983.
- [69] PITTERMANN, U., RIPPER, S., “Crystallization behaviour of thin NiP alloy films prepared by electroless or galvanic deposition”, *Physica status solidi (a)*, v. 93, pp. 131–142, 1986.

- [70] MASSALSKI, T. B., *Binary Alloys Phase Diagrams -V3*. 2 ed. The Materials Information Society, 1986.
- [71] SAWHILL, S. J., LAYMAN, K. A., VAN WYK, D. R., *et al.*, “Thiophene hydrodesulfurization over nickel phosphide catalysts: Effect of the precursor composition and support”, *Journal of Catalysis*, v. 231, n. 2, pp. 300–313, 2005.
- [72] KUMAR, V. V., NARESH, G., SUDHAKAR, M., *et al.*, “Role of Brønsted and Lewis acid sites on Ni/TiO₂ catalyst for vapour phase hydrogenation of levulinic acid: Kinetic and mechanistic study”, *Applied Catalysis A: General*, v. 505, pp. 217–223, 2015.
- [73] JASIK, A., WOJCIESZAK, R., MONTEVERDI, S., *et al.*, “Study of nickel catalysts supported on Al₂O₃, SiO₂ or Nb₂O₅ oxides”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 242, n. 1-2, pp. 81–90, 2005.
- [74] CHEN, J., ZHOU, S., CI, D., *et al.*, “Influence of supports on structure and performance of nickel phosphide catalysts for hydrodechlorination of chlorobenzene”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 48, n. 8, pp. 3812–3819, 2009.
- [75] INFANTES-MOLINA, A., GRALBERG, E., CECILIA, J. A., FINOCCHIO, E., RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E., “Nickel and cobalt phosphides as effective catalysts for oxygen removal of dibenzofuran: role of contact time, hydrogen pressure and hydrogen/feed molar ratio”. *Catalysis Science & Technology*, v. 5, n. 6, pp. 3403–3415, 2015.
- [76] SHU, Y., LEE, Y. K., OYAMA, S. T. “Structure-sensitivity of hydrodesulfurization of 4,6- dimethyldibenzothiophene over silica-supported nickel phosphide catalysts”, *Journal of Catalysis*, v. 236, n. 1, pp. 112–121, 2005.
- [77] UNGER, K. K. *Porous silica*. Elsevier - Journal of chromatography libraries v.16, Amsterdam, 1979.
- [78] OYAMA, S. T., WANG, X., LEE, Y.-K., *et al.*, “Effect of phosphorus content in nickel phosphide catalysts studied by XAFS and other techniques”, *Journal of Catalysis*, v. 210, pp. 207 – 217, 2002.
- [79] SOUSA, L. A. DE. *Hidrotratamento de óleo de girassol e ácidos graxos empregando carbeto de molibdênio suportado em alumina*, Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, 2013.
- [80] JCPDS-ICDD, *Powder diffraction file database*, 1998.
- [81] BRUNAUER, S., EMMETT, pp. H., TELLER, E., “Adsorption of gases in multimolecular layers”, *Journal of the American chemical society*, v. 60, n. 2, pp. 309–319, 1938.
- [82] LEONARD, R. H., “Levulinic acid as a basic chemical raw material”, *Industrial and Engineering Chemistry*, v. 48, pp. 1330–1341, 1956.
- [83] FROMENT, G. F., BISCHOFF, K. B., DE WILDE, J. *Chemical reactor analysis and design*. 2a ed. New York: Wiley, 1990.
- [84] SKOOG, D. A., WEST, D. M. , HOLLER, F. J., *et al.*, *Fundamentos de química analítica*. 8a. ed. Thomson, 2006.
- [85] KLAEWKLA, R., AREND, M., HOELDERICH, W. F., “A review of mass

- transfer controlling the reaction rate in heterogeneous catalytic systems”, *Mass Transfer - Advanced Aspects*. pp.667–684, 2011.
- [86] FOGLER, H. S., *Elements of chemical reaction engineering*. 3a. ed. Nova Delhi: Prentice-Hall of India, 1999.
- [87] MALONEY, J. O., *Perry's chemical engineers' handbook*. 8a. ed. Nova Iorque: McGraw-Hill, 2008.
- [88] MACÊDO, L. S., *Fosfato de níquel suportado em sílica: influência da temperatura de redução sobre a atividade na reação de hidrodessulfurização do tiofeno*, Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, 2014.
- [89] FRANKE, R., CHASSÉ, T., STREUBEL, P., *et al.*, “Auger parameters and relaxation energies of phosphorus in solid compounds”, *Journal of electron spectroscopy and related phenomena*, v. 56, n. 4, pp. 381–388, 1991.
- [90] PÉREZ-ESTÉBANEZ, M., ISASI-MARÍN, J., “Relationship between the microstructure, structure and magnetic properties in Ni₃(XO₄)₂ orthophosphate and orthovanadate obtained by two different preparation methods”, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 47, n. 3, pp. 326–334, 2008.
- [91] NELSON, A. E., SUN, M., JUNAID, A. S., “On the structure and composition of the phosphosulfide overlayer on Ni₂P at hydrotreating conditions”, *Journal of Catalysis* 2, v. 241, n. 1, pp. 180–188, 2006.
- [92] LAYMAN, K. A., BUSSELL, M. E., “Infrared spectroscopic investigation of CO adsorption on silica-supported nickel phosphide catalysts”, *The journal of Physical Chemistry B*, v. 108, n. 30, pp. 10930–10941, 2004.
- [93] FENG, Z., LIANG, C., WU, W. *et al.*, “Carbon monoxide adsorption on molybdenum phosphides: Fourier transform infrared spectroscopic and density functional theory studies”, *The journal of Physical Chemistry B*, v. 107, n. 49, pp. 13698–13702, 2003.
- [94] HART, J. *Nickel compounds – a category approach for metals in EU legislation*. 2008.
- [95] YANG, P., KOBAYASHI, H., HARA, K. *et al.*, “Phase change of nickel phosphide catalysts in the conversion of cellulose into sorbitol”, *ChemSusChem*, v. 5, n. 5, pp. 920–926, 2012.
- [96] LEVENSPIEL, O. *Chemical Reaction Engineering*. 2a. ed. New York: Wiley, 1972.
- [97] TIGG TM. Disponível em: < <http://www.tigg.com/granular-activated-carbon.html>>. Acesso em 10/01/2016.
- [98] WANG, X., *Novel, high activity hydroprocessing catalysts: Iron group phosphides*, Tese de D.Sc., Virginia Polytechnic Institute and State University, EUA, 2002.
- [99] BOZELL, J. J., MOENS, L., ELLIOTT, D. C. *et al.*, “Production of levulinic acid and use as a platform chemical for derived products”, *Resources, Conservation and Recycling*, v. 28, pp. 227–239, 2000.
- [100] SCHWAAB, M., PINTO, J. C. *Análise de Dados Experimentais I – Fundamentos de Estatística e Estimação de Parâmetros*. Rio de Janeiro: E-papers, 2007.

Anexo A: Tabela para teste F de Fisher

A Figura Ax.1 apresenta os valores da variável F do teste de Fischer. Para o nível de confiança de 90% utiliza-se a distribuição a 95% pois a distribuição é unilateral.

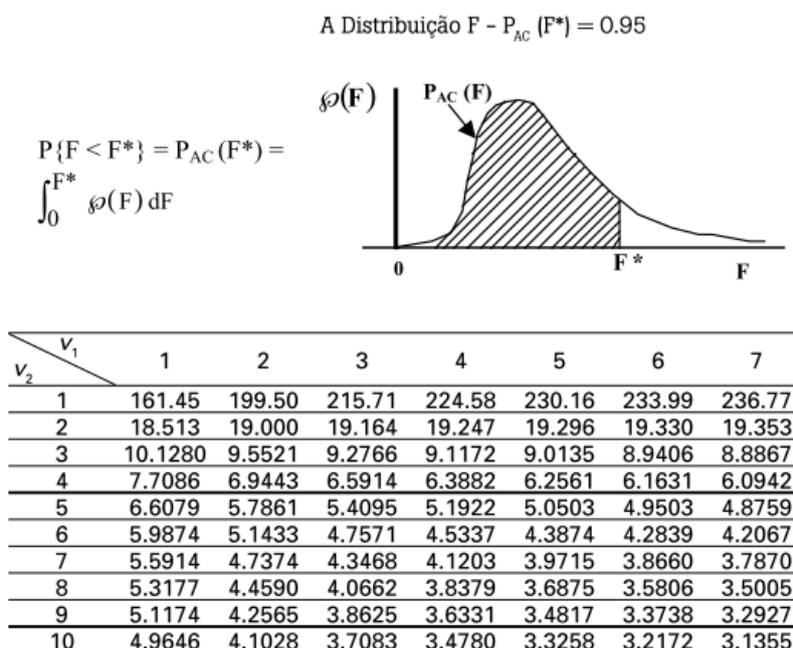


Figura Ax.1 – Valores da variável F em função dos graus de liberdade v_1 e v_2 . Adaptado de SCHWAAB e PINTO [100].

Apêndice A: Caracterizações de amostras adicionais

Ao longo do desenvolvimento da pesquisa, observou-se a necessidade de comparar os resultados obtidos pelo catalisador 30% (m/m) $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ (fosfeto que obteve melhor desempenho) com diferentes catalisadores: 5% (m/m) Ru/C , 30% (m/m) $\text{Ni}_2\text{P}/\text{C}$ e Ni_2P mássico. Embora estes catalisadores não sejam o foco desta pesquisa, considera-se relevante apresentar algumas caracterizações dessas amostras.

A.1 Caracterização dos precursores

A.1.1 Difração de Raios-X

A Figura A.1 exibe os difratogramas dos precursores de Ru/C , $\text{Ni}_2\text{P}/\text{C}$ e Ni_2P mássico.

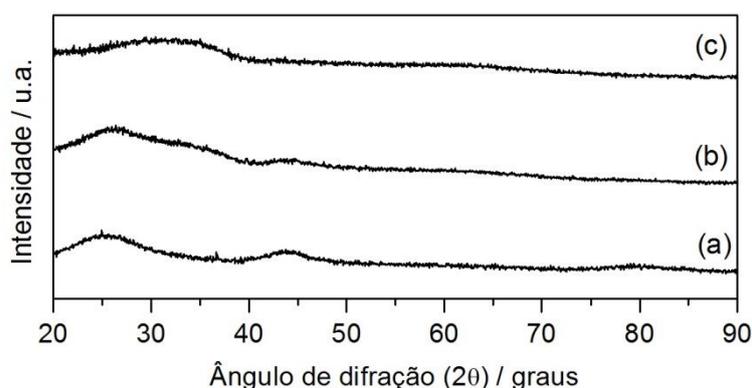


Figura A.1 – Difratogramas de amostras de precursores de Ru/C (a), $\text{Ni}_2\text{P}/\text{C}$ (b) e Ni_2P mássico (c).

Na amostra de 5% (m/m) Ru/C (Figura A.1a), observam-se apenas os picos característicos do carvão ativado ($2\theta = 24^\circ, 43^\circ$ e 79°) [35], indicando que o precursor de Ru tem característica amorfa ou tamanho de cristalito inferior ao limite de detecção do equipamento. Na amostra de precursor de Ni_2P mássico (Figura A.1c), observa-se um pico largo na região entre 25 e 38° , característico de fosfatos de níquel ($\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $2\theta = 30, 35, 63^\circ$ ou $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$, $2\theta = 26, 36$ e 23°). Já na amostra precursora de $\text{Ni}_2\text{P}/\text{C}$

(Figura A.1b), observa-se a soma das contribuições dos picos relativos ao suporte e ao precursor do Ni₂P.

A.2 Síntese dos catalisadores

Os sinais do espectrômetro registrados durante a síntese de Ru/C, Ni₂P/C e Ni₂P mássico por TPR são exibidos na Figura A.2. As linhas tracejadas indicam a temperatura adotada como temperatura de síntese para cada amostra.

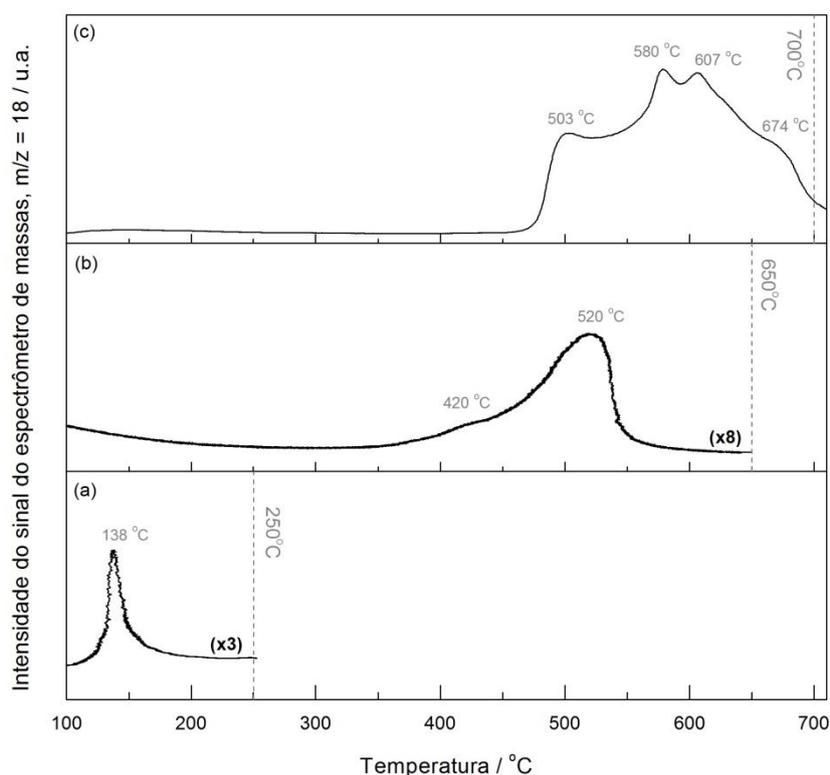


Figura A.2 – Perfis de formação de água durante a síntese de Ru/C (a), Ni₂P/C (b) e Ni₂P mássico (c).

Na amostra mássica, cujo perfil de redução é apresentado na Figura A.2c, a liberação de água ocorre durante uma faixa mais ampla de temperaturas uma vez que a reação ocorre não somente na superfície, mas também no interior da partícula. Deve-se considerar também a dificuldade de difusão dos efluentes de reação desde o interior da partícula sólida até a sua superfície.

A.3 Caracterização dos catalisadores

A.3.1 Difração de Raios-X

Os difratogramas das amostras passivadas de Ru/C, Ni₂P/C e Ni₂P mássico são apresentados na Figura A.3.

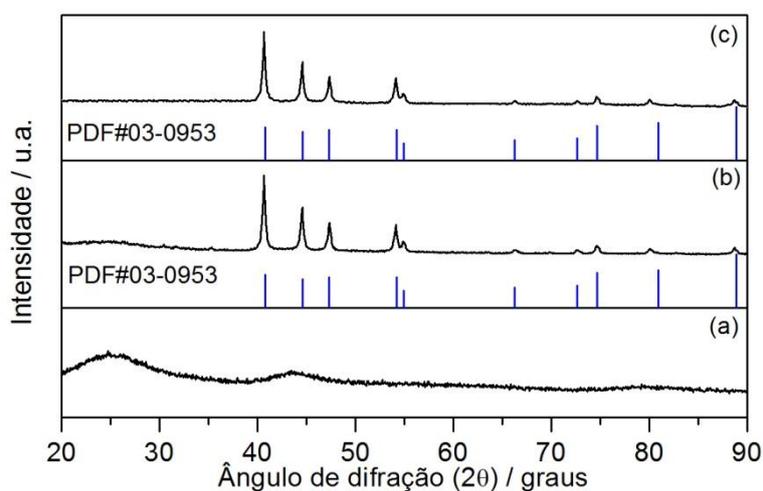


Figura A.3 – Difratogramas das amostras Ru/C (a), Ni₂P/C (b) e Ni₂P mássico (c).

Observam-se os picos característicos do Ni₂P tanto na amostra de Ni₂P/C quanto na amostra de Ni₂P mássico, conforme Figura A.3b e Figura A.3c. Não são observados picos na amostra de Ru/C (Figura A.3a), sugerindo cristалitos de pequeno tamanho.

A.3.2 Fisissorção de N₂

Na Tabela A.1 são apresentados os resultados de área específica dos catalisadores Ru/C, Ni₂P/C e do carvão ativado, utilizado como suporte.

Tabela A.1 – Área específica das amostras suportadas em carvão ativado.

Amostra	S_g (m ² /g _{prec})
30% (m/m) Ni ₂ P/C	193
5% (m/m) Ru/C	489
C	687

A área específica diminui com o aumento do teor de fase ativa, conforme já explicado na Seção 4.3.2.

A.3.3 Quimissorção de CO

Na Tabela A.2 são apresentados os resultados de quimissorção de CO de Ni₂P/C e Ru/C.

Tabela A.2 – Quimissorção de CO das amostras suportadas em carvão ativado.

Amostra	QuimCO ($\mu\text{molCO/g}_{\text{prec}}$)	QuimCO ($\mu\text{molCO/g}_{\text{cat}}$)
30% (m/m) Ni ₂ P/C	35	N.D.
5% (m/m) Ru/C	375	555

Apêndice B: Cálculo da composição de fosfatos e fosfetos suportados

Partindo-se dos dados obtidos por meio de análise de ICP-OES dos precursores (fosfatos) suportados, calculou-se:

- o teor mássico dos fosfatos suportados;
- a proporção molar Me : P presente nos precursores;
- o máximo teor mássico de fosfeto suportado.

A metodologia de cálculo apresentada a seguir para o $Ni_xP_yO_z/SiO_2$ é aplicável aos demais fosfatos, observadas as seguintes premissas:

- Os únicos elementos presentes nas amostras são: o metal de transição (Me = Ni, Mo, Co, Fe ou W), P, O e Si;
- A estequiometria da sílica corresponde exatamente a SiO_2 ;
- O excesso de P do fosfato, caso haja, é perdido durante o TPR, de forma a se obter exatamente a fase de fosfeto observado por DRX (ex: Ni_2P e CoP);
- Caso haja deficiência de P no fosfato, o teor máximo de fosfeto obtido é igual a quantidade total de Me e de P na amostra, independente da estequiometria do fosfato.

A partir dos teores mássicos de Ni, P e Si, calculou-se, por diferença, o teor mássico de oxigênio na amostra, conforme Tabela B.1.

Tabela B.1 – Dados experimentais para amostra de $Ni_xP_yO_z/SiO_2$, expressos em porcentagem mássica.

Elemento	Réplica 1	Réplica 2	Média
Ni	17,98%	18,73%	18,36%
P	6,42%	6,78%	6,60%
Si	23,59%	23,60%	23,60%
O	52,01%	50,89%	51,45%
Soma	100,00%	100,00%	100,00%

Considerando-se a estequiometria esperada da sílica (1 Si : 2 O), calcula-se a quantidade de oxigênio presente no suporte, conforme Eq. B.1, e o teor mássico da amostra de Ni_xP_yO_z/SiO₂, dado pela soma das quantidades de Ni, P e O disponível.

$$m_{O(\text{sílica})} = 2 \cdot m_{Si} / MM_{Si} \cdot MM_O \quad \text{Eq. B.1}$$

Os dados, para uma base de cálculo de 100g de amostra, são apresentados na Tabela B.2, na qual é apresentada também a proporção molar da amostra, calculada a partir da composição mássica da amostra e da massa molar dos elementos.

Tabela B.2 – Teor mássico e proporção molar do Ni_xP_yO_z/SiO₂ suportado em sílica.

	m g/[100g de precursor]	Teor mássico (Ni _x P _y O _z /SiO ₂) %	MM g/mol	n mol/[100g de precursor]	Proporção molar
Ni	18,36		58,69	0,313	2,00
P	6,60	36,85	30,97	0,213	1,36
O (fosfato)	11,90		16,00	0,744	4,76
Si	23,60		19,09	-	-
O (sílica)	39,55	63,15	16,00	-	-

No caso do Ni₂P/SiO₂, a estimativa do teor do fosfeto suportado, que seria obtido após o TPR, foi realizada partindo-se da premissa que todo O e P em excesso são perdidos durante o TPR, restando apenas a quantidade de P suficiente para formar a fase Ni₂P, observada por DRX, conforme Tabela B.3.

Tabela B.3 – Teor mássico do Ni₂P/SiO₂ suportado em sílica.

	m_i g/[100 g de precursor]	Excesso	m_{i-(Ni2P/SiO2)}	Teor mássico %
Ni	18,36	0	18,36	26,9
P	6,60	1,76	4,84	
O (fosfato)	11,90	11,90	0	
Si	23,60	0	23,60	
O (sílica)	39,55	0	39,55	
Total	100,00	13,66	86,34	

Assim, o máximo teor mássico esperado para a amostra Ni₂P/SiO₂ é de 26,9%.

Apêndice C: Cromatogramas e fragmentogramas típicos

O método cromatográfico descrito no item 3.11.3 foi empregado na identificação e quantificação dos reagentes e produtos envolvidos na reação de hidrogenação de AL a GVL. Os padrões de fragmentação foram obtidos na base de dados *NIST Mass Spectrometry Data Center*.

Os cromatogramas típicos da carga reacional (5% (m/m) AL/H₂O, contendo 0,13% (m/m) de 1,4-dioxano como padrão interno) e do produto de reação de hidrogenação de AL empregando-se Ni₂P/SiO₂ são apresentados nas Figuras C.1 a C.3.

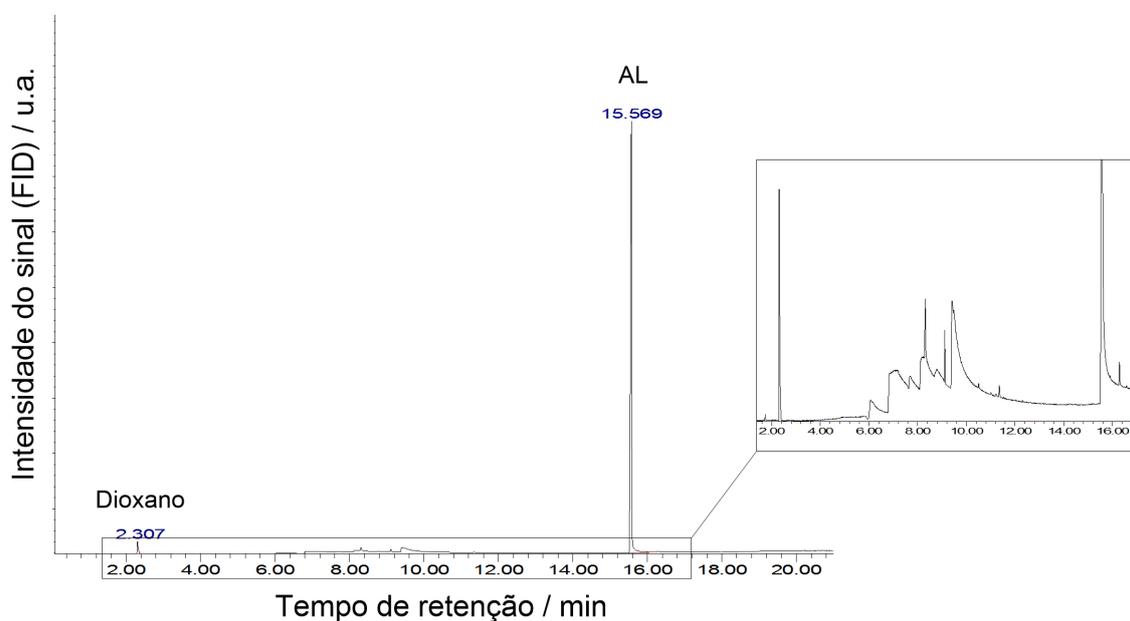


Figura C.1 – Cromatograma da carga reacional (5% AL + 0,13% 1,4-dioxano em H₂O, base mássica)

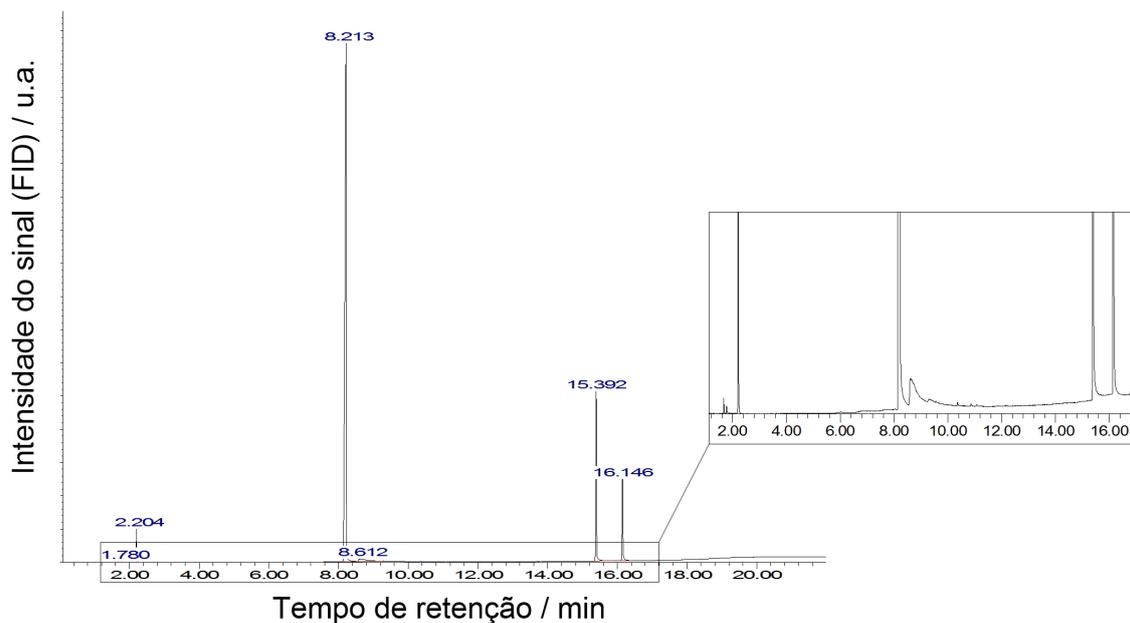


Figura C.2 – Cromatograma do produto de reação de hidrogenação de AL empregando-se $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ (WHSV 15 h^{-1} , 30 bar, $130 \text{ }^\circ\text{C}$, conversão de 83%)

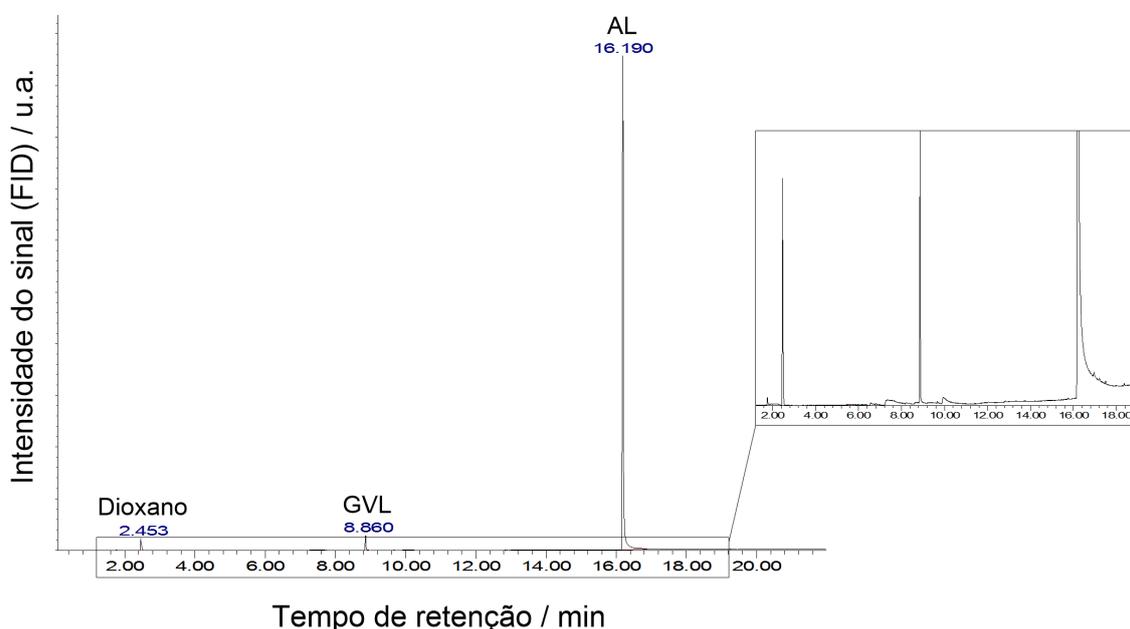


Figura C.3 – Cromatograma do produto de reação de hidrogenação de AL obtido em teste branco (WHSV 15 h^{-1} , 30 bar, $125 \text{ }^\circ\text{C}$, conversão de 5%)

Os cromatogramas e fragmentogramas de alguns compostos envolvidos na reação de hidrogenação de AL a GVL são apresentados nas Figuras C.4 a C.10.

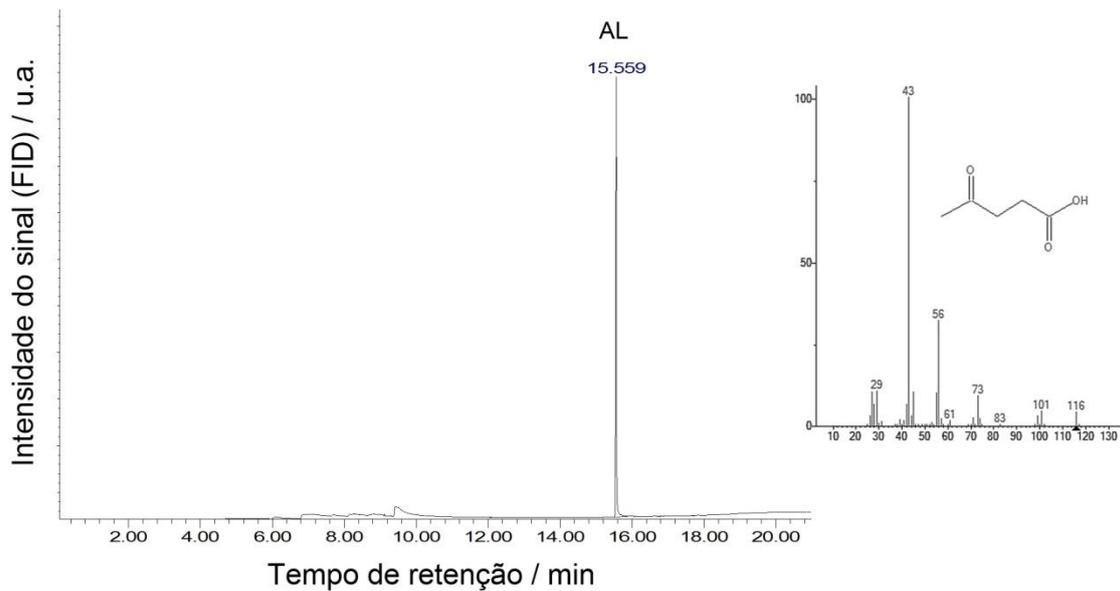


Figura C.4 – Cromatograma e fragmentograma típico do AL.

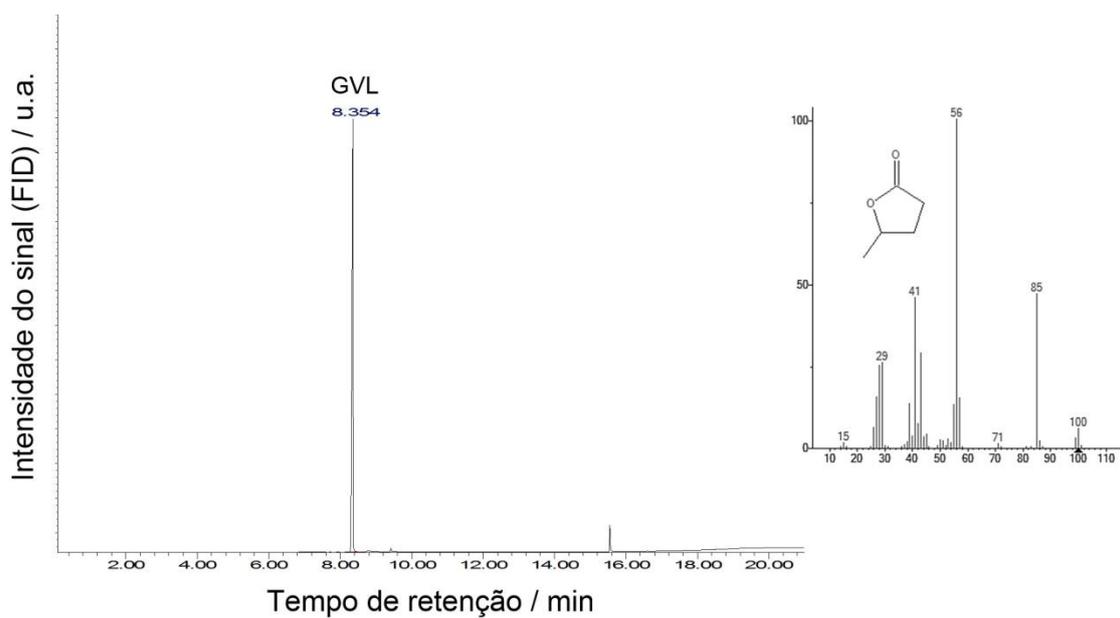


Figura C.5 – Cromatograma e fragmentograma típico da GVL.

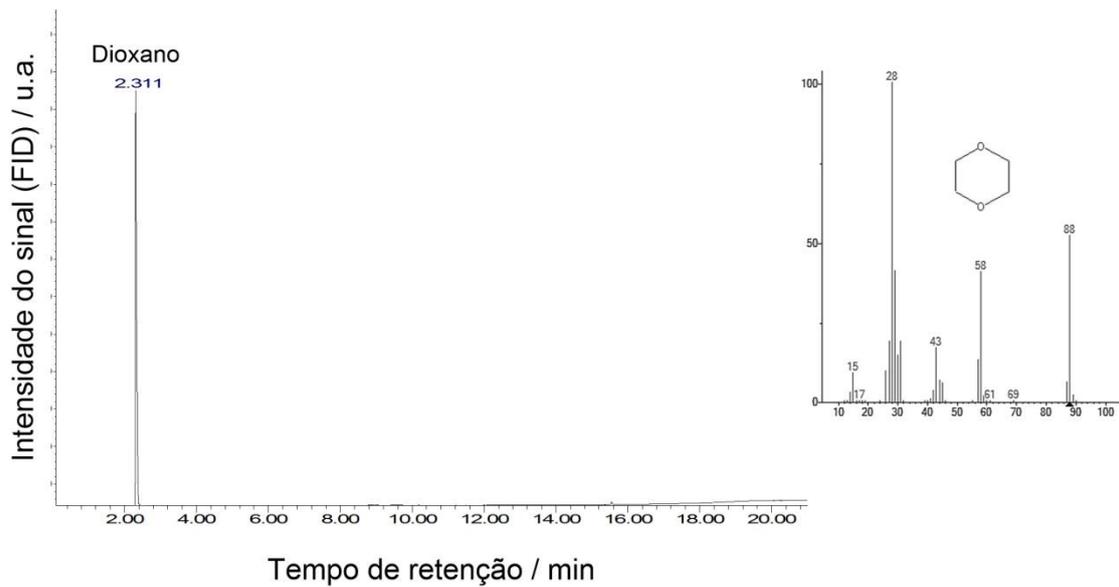


Figura C.6 – Cromatograma e fragmentograma típico do 1,4-dioxano.

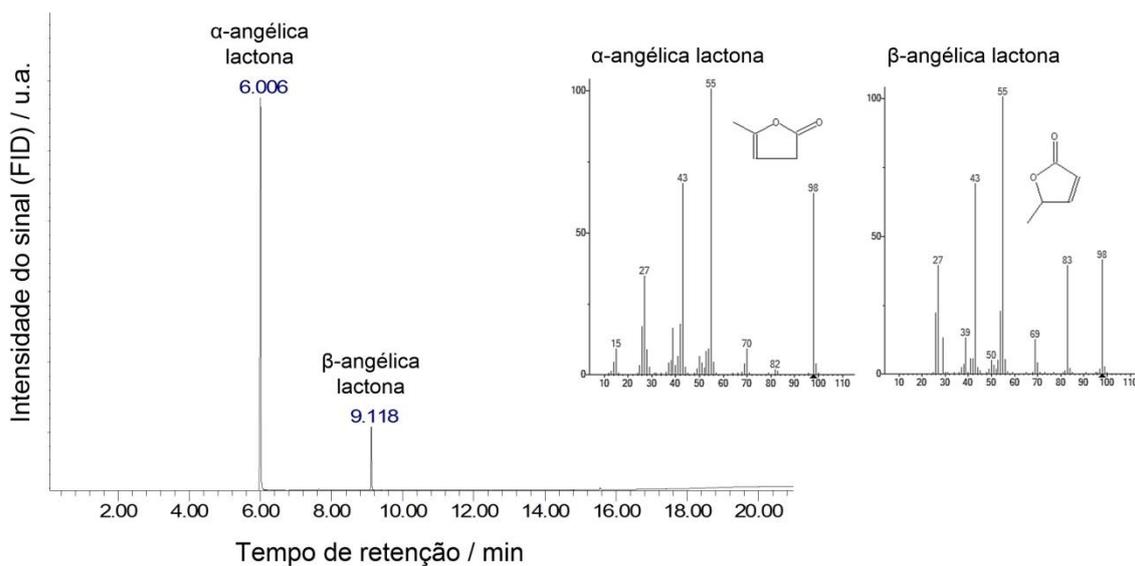


Figura C.7 – Cromatograma e fragmentograma típico da angélica lactona.

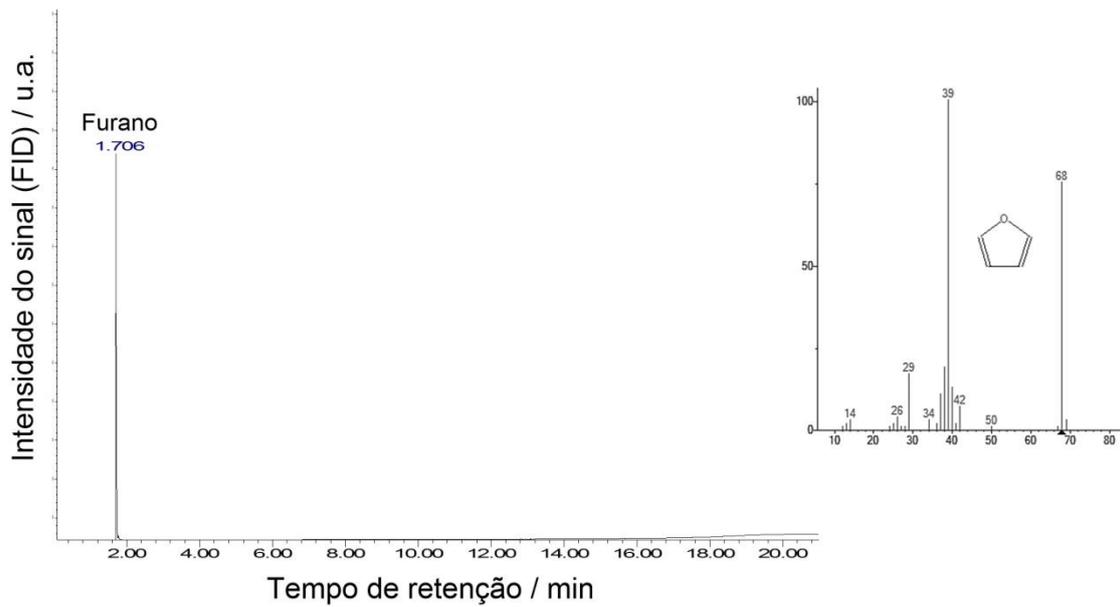


Figura C.8 – Cromatograma e fragmentograma típico do Furano.

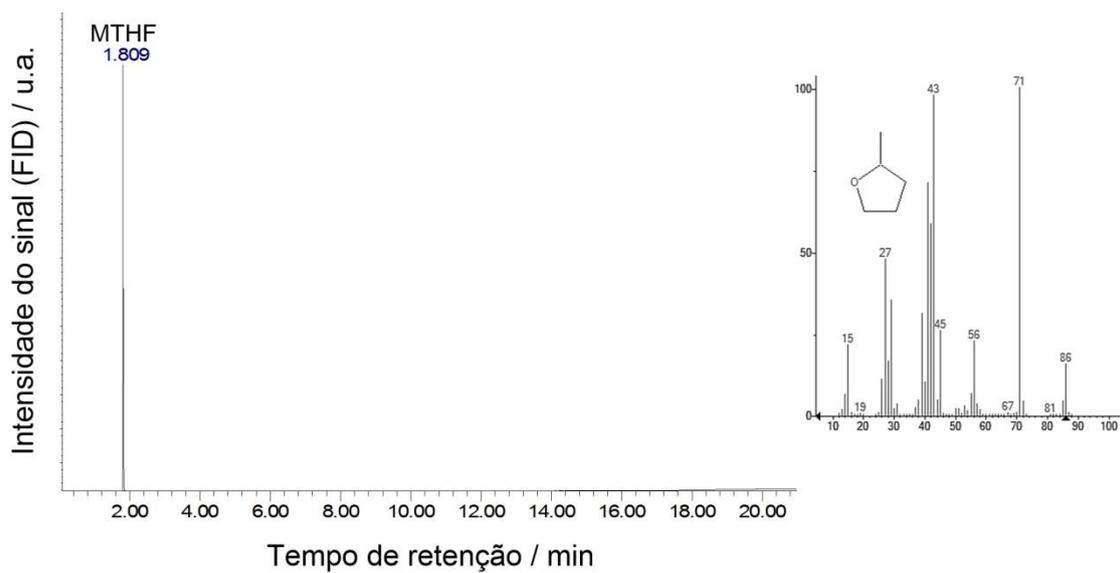


Figura C.9 – Cromatograma e fragmentograma típico do MTHF.

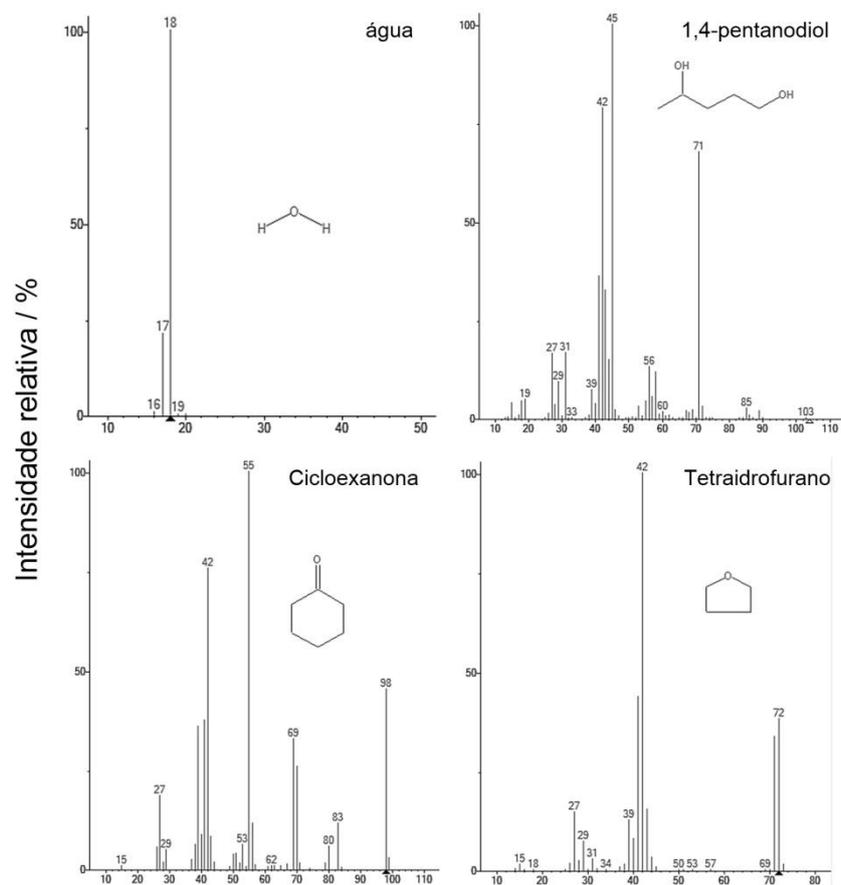


Figura C.10 – Fragmentograma de água, 1,4-pentanodiol, cicloexanona e tetraidrofurano.

O fragmentograma do ácido γ -hidroxivalérico obtido por ZHANG et al [28] é apresentado na Figura C.11.

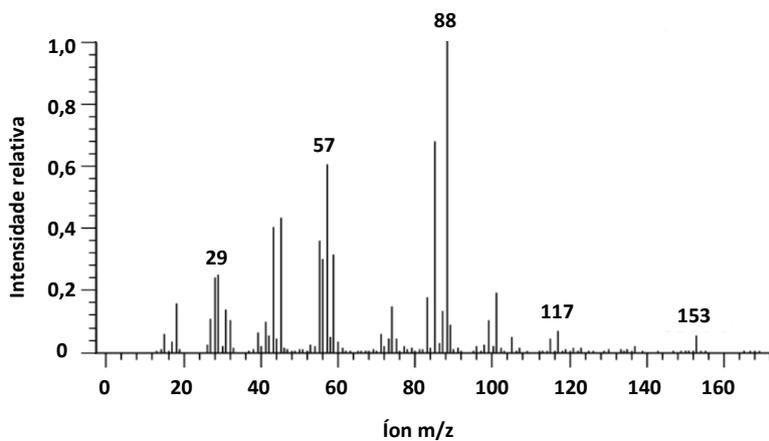


Figura C.11 – Fragmentograma do ácido γ -hidroxivalérico. Adaptado de ZHANG *et al.* [28].

Apêndice D: Informações complementares sobre o TPSR

Na Tabela D.1 são apresentadas informações de intensidade relativa dos principais fragmentos dos compostos investigados durante o TPSR. Na Figura D.1 são exibidos os perfis de todos os sinais do espectrômetro de massas registrados durante o experimento de TPSR empregando-se AL puro, enquanto na Figura D.2 são apresentados os dados obtidos para o experimento empregando-se 5% (m/m) AL/H₂O. Os sinais foram amplificados a fim de facilitar a visualização dos picos menos intensos.

Tabela D.1 – Intensidades relativas dos principais fragmentos dos compostos investigados, em porcentagem do fragmento principal.

Íon (m/z)	AL	GVL	β -angélica Lactona	α -angélica lactona	1,4- Pentanodiol	Ácido Pentanóico	MTHF	Tetraidro- furano	Furano	Cicloexa- nona	Água
15	5			8			22				
16											1
17											21
18											100
26			19	10			11				
27	7	16	33	31	17	12	48	15		19	
28	5	25					17		5		
29	7	26	12			11	35	8	10		
31					17						
37									8		
38									13		
39		14	14	11		10	31	13	96	36	
40								8	13	9	
41		46			36	18	71	44		38	
42	4			8	79	11	58	100	8	76	
43	100	29	66	78	33	12	97	16		8	
44					15			4			
45	8				100	14	26				
54			28								
55	8	13	100	100		12				100	
56	33	100			13		23			12	
57		15									
58					12						
60						100					
68									100		
69			15						4	33	
70				14						26	
71					68		100	34			
72								38			
73	7					36					
83			59							12	
85		47									
98			70	93						45	
99				6							

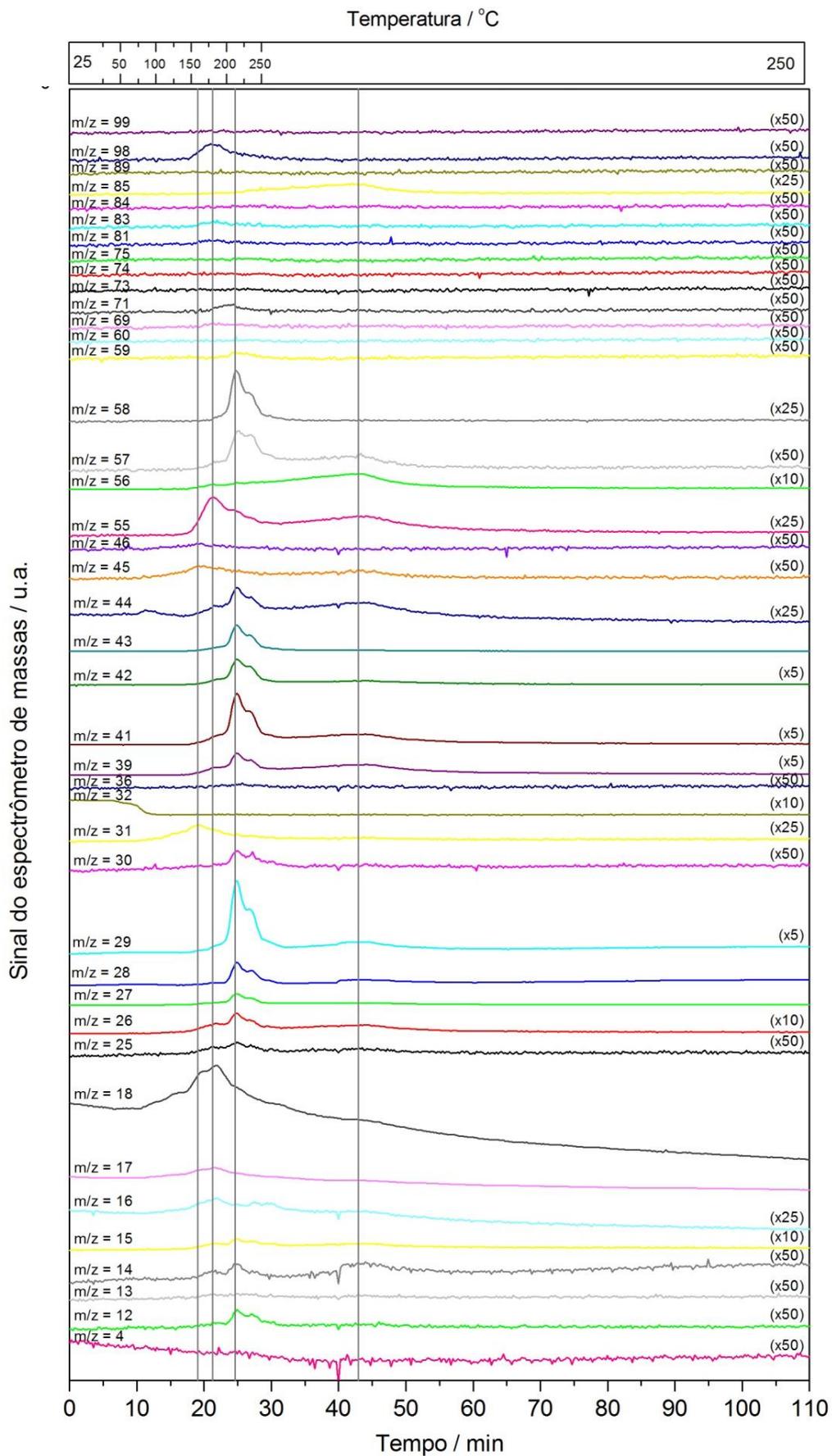


Figura D.1 - Sinais registrados durante TPSR de AL puro empregando-se Ni₂P/SiO₂.

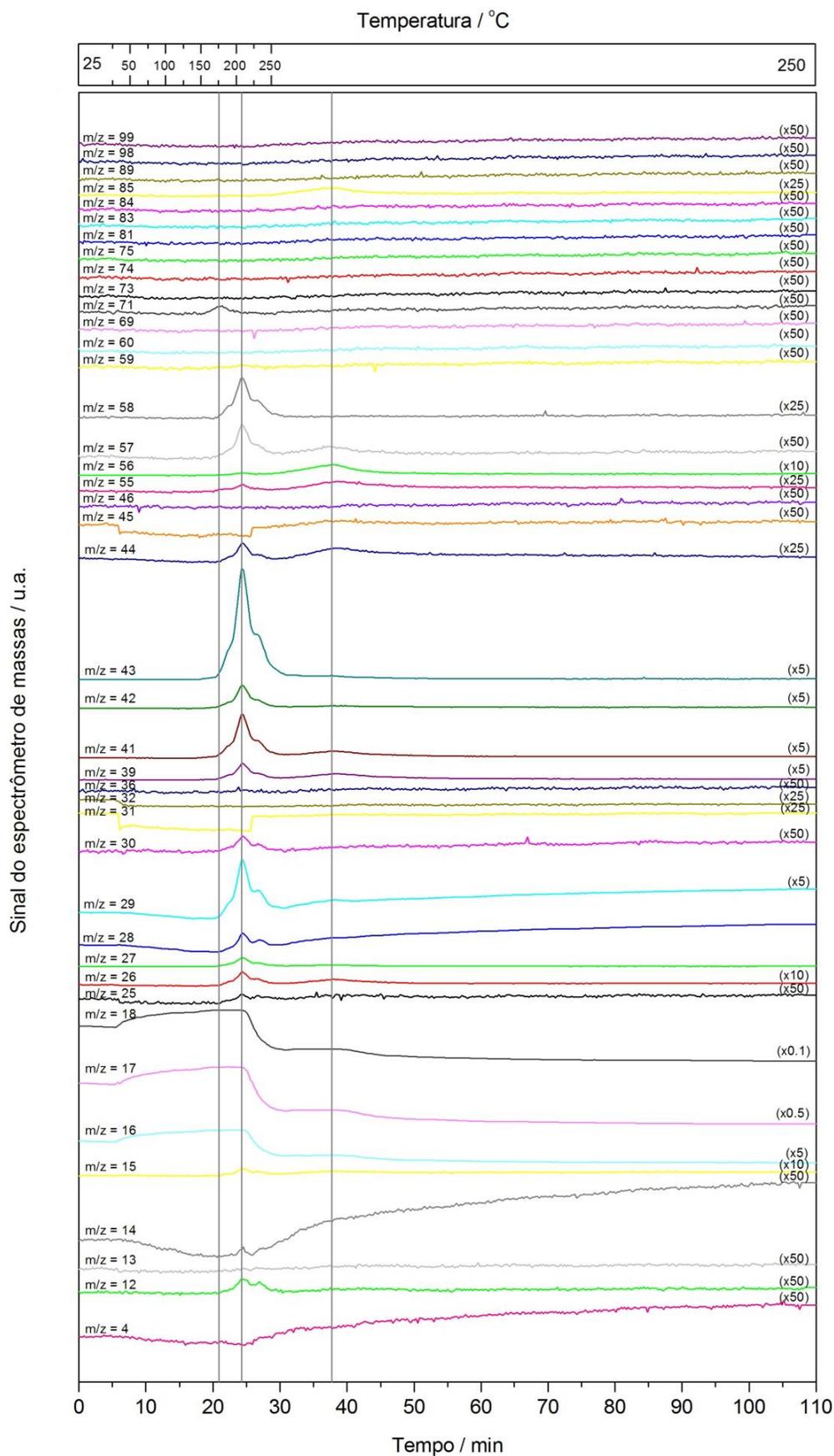


Figura D.2 – Sinais registrados durante TPSR de 5% (m/m) AL/H₂O empregando-se Ni₂P/SiO₂.