

HIDROGENAÇÃO DO ÁCIDO LEVULÍNICO A GAMA-VALEROLACTONA
EMPREGANDO CATALISADORES DE NÍQUEL SUPORTADO EM NANOTUBOS DE
CARBONO

Letícia Forrer Sosa

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

Orientadores: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva
Priscilla Magalhães de Souza

Rio de Janeiro
Fevereiro de 2018

HIDROGENAÇÃO DO ÁCIDO LEVULÍNICO A GAMA-VALEROLACTONA
EMPREGANDO CATALISADORES DE NÍQUEL SUPORTADO EM NANOTUBOS DE
CARBONO

Letícia Forrer Sosa

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.

Dra. Priscilla Magalhães de Souza, D.Sc.

Profª. Mônica Antunes Pereira da Silva, D.Sc.

Prof. Luiz Eduardo Pizarro Borges, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ BRASIL
FEVEREIRO DE 2018

Sosa, Letícia Forrer.

Hidrogenação do ácido levulínico a gama-valerolactona empregando catalisadores de níquel suportado em nanotubos de carbono/ Letícia Forrer Sosa. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2018.

xix, 118 f.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Victor Luís dos Santos Teixeira da Silva, Priscilla Magalhães de Souza.

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Engenharia Química, 2018.

Referências Bibliográficas: p. 101-110.

1. Hidrogenação. 2. Níquel em nanotubos de carbono. 3. Ácido levulínico. 4. Gama-valerolactona. I. Teixeira da Silva, Victor Luís dos Santos *et al.*. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

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

HIDROGENAÇÃO DO ÁCIDO LEVULÍNICO A GAMA-VALEROLACTONA
EMPREGANDO CATALISADORES DE NÍQUEL SUPORTADO EM NANOTUBOS DE
CARBONO

Letícia Forrer Sosa

Fevereiro/2018

Orientadores: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva

Priscilla Magalhães de Souza

Programa: Engenharia Química

Catalisadores de níquel e fosfeto de níquel suportado em nanotubos de carbono com teor de 10 % em massa foram sintetizados, caracterizados e avaliados na reação de hidrogenação do ácido levulínico a γ -valerolactona. Os catalisadores foram sintetizados *in situ* por redução à temperatura programada dos precursores preparados por impregnação ao ponto úmido seguida de calcinação. Nesta dissertação, a natureza do sal de níquel (nitrato, acetato e hidróxido de níquel) utilizado no preparo e o posicionamento das partículas metálicas (dentro e fora dos nanotubos) foram avaliados. As amostras foram caracterizadas por espectrometria de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado, fisissorção de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$, difração de raios X, análise termogravimétrica, dessorção à temperatura programada, espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier, espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de transmissão. Os testes catalíticos foram realizados em um reator contínuo a 30 bar de H_2 e temperatura de $180\text{ }^\circ\text{C}$. O catalisador Ni_2P/NTC apresentou melhor desempenho catalítico com conversão total de ácido levulínico e seletividade a GVL maior que 99 %. Os catalisadores preparados com nitrato e hidróxido de níquel apresentaram atividade catalítica semelhante e que foi superior a dos catalisadores preparados com acetato de níquel. Já em relação ao posicionamento do níquel, os catalisadores que continham partículas localizadas preferencialmente fora dos canais dos nanotubos exibiram maior atividade.

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

HYDROGENATION OF LEVULINIC ACID TO GAMA-VALEROLACTONE USING NICKEL SUPPORTED ON CARBON NANOTUBES

Letícia Forrer Sosa

February/2018

Advisors: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva

Priscilla Magalhães de Souza

Department: Chemical Engineering

Nickel and nickel phosphide catalysts supported on carbon nanotubes with loading of 10 wt% were synthesized, characterized and evaluated in the hydrogenation reaction of levulinic acid to γ -valerolactone. The catalysts were synthesized in situ by temperature programmed reduction of the precursors prepared by incipient wetness impregnation followed by calcination. In this dissertation, the nature of the nickel salt (nitrate, acetate and nickel hydroxide) used in the preparation and the positioning of the metallic particles (inside or outside the nanotubes) were evaluated. The samples were characterized by X ray diffraction, N_2 physisorption at $-196^\circ C$, inductively coupled plasma optical emission spectrometry, thermogravimetric analysis, programmed temperature desorption, Fourier-transform infrared spectroscopy, Raman spectroscopy, transmission electronic microscopy. The catalysts evaluation was carried out in a continuous reactor operated at 30 bar H_2 and at a temperature of $180^\circ C$. The Ni_2P/CNT catalyst has shown the best catalytic performance with total conversion of levulinic acid and GVL selectivity higher than 99 %. The catalysts prepared with nitrate and nickel hydroxide presented similar catalytic activity and were higher than the catalysts prepared with nickel acetate. Regarding the positioning of nickel, the catalysts containing particles located mainly outside the channels of the nanotubes had higher activity.

AGRADECIMENTOS

Dedico um agradecimento especial aos meus pais, Luiz e Vânia, que sempre incentivaram e apoiaram meus estudos independentemente da distância, custo e, principalmente, a saudade. A minha irmã, Mariana, que sempre alegrou minha vida e tornou essa jornada um pouco mais leve e a minha madrinha, Lorena, por toda a preocupação quando eu voltava a estudar logo após o almoço.

Agradeço meu orientador Victor por toda dedicação, disposição, ensinamentos, não só acadêmicos, mas de vida, sempre me incentivando a raciocinar e pela oportunidade de ter sido orientada por alguém tão competente e que incentiva o crescimento profissional de seus alunos.

Agradeço a minha orientadora Priscilla, por toda a ajuda, aprendizados, amizade, sempre muito disposta a me auxiliar na realização dos experimentos e a debater sobre os resultados.

Agradeço a Dora e ao Macarrão por prontamente ajudarem e resolverem qualquer problema do laboratório. Ao Lucas por todas as calibrações, trocas de termopar, de separador, válvulas, enfim todas as manutenções na PID.

Agradeço aos amigos do NUCAT que tornam o dia a dia de trabalho sempre mais divertido e leve e por todas as contribuições técnicas.

Agradeço a CAPES pelo apoio financeiro a mim e ao meu programa, sem o qual este trabalho não poderia ter sido realizado.

SUMÁRIO

1.	Introdução	1
2.	Revisão bibliográfica	5
2.1.	Reaproveitamento da biomassa lignocelulósica	5
2.2.	Ácido levulínico (AL): precursor da γ -valerolactona	9
2.3.	γ -Valerolactona (GVL)	12
2.4.	Hidrogenação do ácido levulínico a γ -valerolactona	14
2.4.1.	Fontes de hidrogênio	17
2.4.1.1.	Utilização de hidrogênio molecular	17
2.4.1.2.	Utilização de ácido fórmico	21
2.4.1.3.	Utilização de álcoois	22
2.4.2.	Emprego de catalisadores de níquel na reação de hidrogenação do AL a GVL.....	23
2.5.	Fosfetos de metais de transição	27
2.5.1.	Fosfetos na catálise	30
2.6.	Suportes	30
2.6.1.	Nanotubos de carbono.....	31
2.6.1.1.	Métodos de incorporação de partículas metálicas em nanotubos de carbono.....	34
3.	Materiais e Métodos	35
3.1.	Materiais.....	35
3.1.1.	Reagentes	35
3.1.2.	Gases	35
3.2.	Métodos experimentais	35
3.2.1.	Funcionalização dos nanotubos de carbono	35
3.2.2.	Síntese dos catalisadores de níquel	36
3.2.3.	Síntese do catalisador de fosfeto de níquel	38

3.2.4.	Caracterização dos suportes, precursores e catalisadores	39
3.2.4.1.	Redução à temperatura programada (TPR).....	39
3.2.4.2.	Difração de raios X (DRX).....	41
3.2.4.3.	Fisissorção de N ₂	41
3.2.4.4.	Espectrometria de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES).....	42
3.2.4.5.	Análise termogravimétrica (ATG)	42
3.2.4.6.	Dessorção à temperatura programada (TPDe)	42
3.2.4.7.	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	43
3.2.4.8.	Espectroscopia Raman.....	43
3.2.4.9.	Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	44
3.2.5.	Testes catalíticos	44
3.2.5.1.	Unidade de avaliação catalítica.....	44
3.2.5.2.	Reação de hidrogenação do ácido levulínico	45
3.2.5.3.	Análises cromatográficas e espectrometria de massas – Identificação e quantificação dos produtos	49
4.	Resultados e Discussão	52
4.1.	Caracterizações dos suportes	52
4.1.1.	Difração de Raios X (DRX)	52
4.1.2.	Fisissorção de N ₂	53
4.1.3.	Decomposição à temperatura programada (TPDe).....	54
4.1.4.	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	56
4.1.5.	Espectroscopia Raman.....	58
4.2.	Caracterizações dos precursores secos	59
4.2.1.	Difração de Raios X (DRX)	59
4.2.2.	Fisissorção de N ₂	61

4.2.3.	Análise termogravimétrica (ATG)	62
4.2.4.	Decomposição à temperatura programada (TPDe)	65
4.3.	Caracterizações dos precursores calcinados e catalisadores	74
4.3.1.	Difração de Raios X (DRX)	74
4.3.2.	Redução à temperatura programada (TPR)	78
4.3.3.	Fisissorção de N ₂	82
4.3.4.	Espectrometria de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)	84
4.3.5.	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	85
4.4.	Avaliação catalítica	91
5.	Conclusões e sugestões	99
6.	Referências bibliográficas	101
Apêndice A: Caracterizações adicionais		111
Apêndice B: Cromatogramas e fragmentogramas típicos		116

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Evolução das emissões de CO ₂ derivadas da queima de combustíveis fósseis (adaptado de International Energy Outlook, 2016).....	1
Figura 1.2: Abundância dos elementos em relação ao número atômico (adaptado de Wikipedia, Abundance of the chemical elements).....	3
Figura 2.1: Principais componentes da biomassa lignocelulósica (adaptado de FERREIRA et al., 2009).....	5
Figura 2.2: Diagrama esquemático do conceito de uma biorefinaria (adaptado de DEMIRBAS, 2009).....	7
Figura 2.3: Produtos e co-produtos obtidos a partir de materiais lignocelulósicos (adaptado de DEMIRBAS, 2009).	8
Figura 2.4: Obtenção do ácido levulínico a partir da hemicelulose e celulose (adaptado de ALONSO et al., 2013).	10
Figura 2.5: Produtos obtidos a partir do ácido levulínico (adaptado de RACKEMANN et al., 2011).....	11
Figura 2.6: Produtos da hidrogenação do ácido levulínico (adaptado de YAN et al., 2015).	11
Figura 2.7: Produtos obtidos a partir da GVL e suas aplicações (adaptado de BOND et al., 2010).....	13
Figura 2.8: Rotas de obtenção da GVL a partir da hidrogenação do AL (adaptado de WRIGHT e PALKOVITS, 2012).	14
Figura 2.9: Mecanismo de reação proposto para a hidrogenação do AL a GVL via formação de ácido γ -hidróxivalérico (adaptado de YAN et al., 2009 e LIGUORI et al., 2015).	18
Figura 2.10: Hidrogenação do AL a GVL empregando AF como fonte de hidrogênio (adaptado de SON et al., 2014).	21
Figura 2.11: Hidrogenação do AL a GVL através da reação de Meerwein-Ponndor-Varley (adaptado de WANG et al., 2014).....	22

Figura 2.12: Publicações envolvendo a reação de hidrogenação do AL a GVL empregando catalisadores de níquel.	24
Figura 2.13: Estruturas cristalinas de fosfetos ricos em metais (adaptado de OYAMA et al., 2009).....	28
Figura 2.14: Estrutura do Ni ₂ P com camadas atômicas alternadas sob a direção [0001] com estequiometrias Ni ₃ P ₂ e Ni ₃ P e sítios tetraédricos Ni(1) e piramidal quadrado Ni(2), respectivamente (adaptado de PRINS et al., 2012).....	29
Figura 2.15: Representação esquemática de nanotubos de múltiplas camadas (a) e nanotubos de camada simples (b).	32
Figura 3.1: Programação de temperatura para redução dos catalisadores de níquel suportado em nanotubos de carbono.....	39
Figura 3.2: Esquema simplificado da unidade de multipropósito.	40
Figura 3.3: Representação esquemática da unidade de avaliação catalítica Microactivity Efficient - PID Eng&Tech.....	45
Figura 3.4: Esquema do reator carregado para a realização dos testes catalíticos.	46
Figura 3.5: Programação de temperatura do forno utilizada durante as análises cromatográficas.	50
Figura 4.1: Perfis de difração de raios X dos NTC (a) e dos NTCt (b).	52
Figura 4.2: Isoterma de adsorção-dessorção de N ₂ a -196 °C dos NTC.	54
Figura 4.3: Perfis de formação de CO (a) e CO ₂ (b) obtidos durante a decomposição térmica dos NTC.....	55
Figura 4.4: Perfis de formação de CO (a) e CO ₂ (b) obtidos durante a decomposição térmica dos NTCt.....	55
Figura 4.5: Espectros de FTIR dos NTC (a) e NTCt (b).	57
Figura 4.6: Espectros Raman dos NTC (a) e dos NTCt (b).	58
Figura 4.7: Difratogramas de raios X dos NTC (a), amostras secas in (A) Ni(NO ₃) ₂ /NTC _{IN_D} (b), Ni(CH ₃ COO) ₂ /NTC _{IN_D} (c) e Ni(OH) ₂ /NTC _{IN_D} (d) e amostras secas out (B) Ni(NO ₃) ₂ /NTC _{OUT_D} (b), Ni(CH ₃ COO) ₂ /NTC _{OUT_D} (c) e Ni(OH) ₂ /NTC _{OUT_D} (d)	60
Figura 4.8: Difratogramas de raios X dos NTC (a) e do precursor Ni _x P _y O _z /NTC (b). ...	61

Figura 4.9: Termograma e derivada da perda de massa da amostra Ni(NO ₃) ₂ /NTC _{IN_D}	63
Figura 4.10: Termograma e derivada da perda de massa da amostra Ni(OH) ₂ /NTC _{IN_D}	63
Figura 4.11: Termograma e derivada da perda de massa da amostra Ni(CH ₃ COO) ₂ /NTC _{IN_D}	64
Figura 4.12: Perfis de formação de H ₂ (a), CH ₄ (b), H ₂ O (c), CO (d), NO (e), O ₂ (f), CO ₂ (g) e NO ₂ (h) obtidos durante a decomposição térmica da amostra Ni(NO ₃) ₂ /NTC _{IN_D} .	66
Figura 4.13: Representação esquemática do bloqueio dos nanotubos e consequente encapsulamento de partículas nos seus canais.	68
Figura 4.14: Perfis de formação de H ₂ (a), CH ₄ (b), H ₂ O (c), CO (d), NO (e) e CO ₂ (f) obtidos durante a decomposição térmica da amostra Ni(OH) ₂ /NTC _{IN_D}	69
Figura 4.15: Perfil de formação de H ₂ O obtido durante a decomposição térmica da amostra Ni(CH ₃ COO) ₂ /NTC _{IN_D}	70
Figura 4.16: Perfis de formação de CO (a) e CO ₂ (b) obtidos durante a decomposição térmica da amostra Ni(CH ₃ COO) ₂ /NTC _{IN_D}	70
Figura 4.17: Perfis de formação de etenona (a), etanol (b), ácido fórmico (c), acetona (d) e ácido acético (e) obtidos durante a decomposição térmica da amostra Ni(CH ₃ COO) ₂ /NTC _{IN_D}	71
Figura 4.18: Perfis de formação de H ₂ (a), CH ₄ (b), acetileno (c), metanal + etano (d) e metilacetileno (e) obtidos durante a decomposição térmica da amostra Ni(CH ₃ COO) ₂ /NTC _{IN_D}	72
Figura 4.19: Difratogramas de raios X dos NTC (a), amostras calcinadas in (A) Ni(NO ₃) ₂ /NTC _{IN_300} (b), Ni(CH ₃ COO) ₂ /NTC _{IN_300} (c) e Ni(OH) ₂ /NTC _{IN_300} (d) e amostras calcinadas out (B) Ni(NO ₃) ₂ /NTC _{OUT_300} (b), Ni(CH ₃ COO) ₂ /NTC _{OUT_300} (c) e Ni(OH) ₂ /NTC _{OUT_300} (d).	75
Figura 4.20: Difratogramas de raios X dos NTC (a), amostras reduzidas e passivadas in (A) Ni(NO ₃) ₂ /NTC _{IN_300} (b), Ni(CH ₃ COO) ₂ /NTC _{IN_300} (c) e Ni(OH) ₂ /NTC _{IN_300} (d) e amostras reduzidas e passivadas out (B) Ni(NO ₃) ₂ /NTC _{OUT_300} (b), Ni(CH ₃ COO) ₂ /NTC _{OUT_300} (c) e Ni(OH) ₂ /NTC _{OUT_300} (d).	76
Figura 4.21: Difratogramas de raios X dos NTC (a) e do catalisador Ni ₂ P/NTC (b).	77

Figura 4.22: Perfis de formação de H ₂ O durante a redução dos precursores in (A) Ni(NO ₃) ₂ /NTC _{IN_300} (a), Ni(CH ₃ COO) ₂ /NTC _{IN_300} (b) e Ni(OH) ₂ /NTC _{IN_300} (c) e precursores out (B) Ni(NO ₃) ₂ /NTC _{OUT_300} (a), Ni(CH ₃ COO) ₂ /NTC _{OUT_300} (b) e Ni(OH) ₂ /NTC _{OUT_300} (c).	78
Figura 4.23: Perfis de formação de CH ₄ durante a redução dos precursores in (A) Ni(NO ₃) ₂ /NTC _{IN_300} (a), Ni(CH ₃ COO) ₂ /NTC _{IN_300} (b) e Ni(OH) ₂ /NTC _{IN_300} (c) e precursores out (B) Ni(NO ₃) ₂ /NTC _{OUT_300} (a), Ni(CH ₃ COO) ₂ /NTC _{OUT_300} (b) e Ni(OH) ₂ /NTC _{OUT_300} (c).	79
Figura 4.24: Perfis de formação de H ₂ O durante a redução dos precursores Ni(NO ₃) ₂ /NTC _{IN_300} (a) e Ni(NO ₃) ₂ /NTC _{IN_300} (b).	81
Figura 4.25: Perfil de formação de H ₂ O durante a redução do precursor Ni _x P _y O _z /NTC.	82
Figura 4.26: Isoterma de adsorção-dessorção de N ₂ a -196 °C da amostra Ni(NO ₃) ₂ /NTC _{IN_300}	83
Figura 4.27: Micrografias de microscopia eletrônica de transmissão da amostra Ni(NO ₃) ₂ /NTC _{OUT_300} em diferentes regiões.	85
Figura 4.28: Micrografia de microscopia eletrônica de transmissão da amostra Ni(NO ₃) ₂ /NTC _{IN_300}	86
Figura 4.29: Micrografia de microscopia eletrônica de transmissão da amostra Ni(NO ₃) ₂ /NTC _{OUT_300}	86
Figura 4.30: Distribuição do tamanho de partícula para a amostra Ni(NO ₃) ₂ /NTC _{IN_300} calculado para 300 partículas.	88
Figura 4.31: Distribuição do tamanho de partícula para a amostra Ni(NO ₃) ₂ /NTC _{OUT_300} calculado para 300 partículas.	88
Figura 4.32: Micrografia de microscopia eletrônica de transmissão da amostra Ni(NO ₃) ₂ /NTC _{IN_300}	89
Figura 4.33: Micrografias de microscopia eletrônica de transmissão da amostra Ni ₂ P/NTC a diferentes ampliações.	90
Figura 4.34: Distribuição do tamanho de partícula para a amostra Ni ₂ P/NTC calculado para aproximadamente 500 medições.	90

Figura 4.35: Conversão de AL em função do tempo para os catalisadores de níquel suportado dentro dos nanotubos de carbono (180 °C, 30 bar, WHSV 1 h ⁻¹).	91
Figura 4.36: Conversão de AL em função do tempo para os catalisadores de níquel suportado fora dos nanotubos de carbono (180 °C, 30 bar, WHSV 1 h ⁻¹).	91
Figura 4.37: Conversão de AL em função do tempo para os catalisadores Ni(NO ₃) ₂ /NTC _{IN_300} e Ni(NO ₃) ₂ /NTC _{HN_300} (180 °C, 30 bar, WHSV 1 h ⁻¹).	93
Figura 4.38: Conversão de AL em função do tempo para o catalisador Ni ₂ P/NTC (180 °C, 30 bar).	94
Figura 4.39: Conversão de AL em função do tempo para o catalisador Ni ₂ P/NTC (180 °C, 30 bar, WHSV = 10 h ⁻¹).	95
Figura 4.40: Distribuição de produtos obtida para os catalisadores de níquel e fosfeto de níquel suportado em nanotubos de carbono (WHSV = 1 h ⁻¹ e tempo zero de reação).	95
Figura 4.41: Distribuição de produtos obtida para os catalisadores preparados com nitrato de níquel empregando diferentes metodologias (WHSV = 1 h ⁻¹ e tempo zero de reação).	96
Figura 4.42: Distribuição de produtos obtida para o catalisador de fosfeto de níquel suportado em nanotubos de carbono para diferentes WHSV (1, 5, 7,5 e 10 h ⁻¹ , e tempo zero de reação).	97
Figura 4.43: Fragmentograma do composto não identificado nos produtos de reação de hidrogenação do AL a GVL.	97
Figura 4.44: Proposta de fragmentação do ácido γ-hidroxivalérico (ALBUQUERQUE, 2016).	98

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1: Comparação entre alguns metais nobres e não-nobres quanto a abundância, preço e liberação de CO ₂ . (adaptado de HAYNES, 2014).	3
Tabela 2.1: Principais propriedades físicas do AL (adaptado de YAN et al., 2015).	9
Tabela 2.2: Propriedades físicas do etanol e da GVL (ALONSO et al., 2013; HORVÁTH et al., 2008; CLIMENT et al., 2014).	12
Tabela 2.3: Resumo dos trabalhos que abordam a reação de hidrogenação do AL a GVL empregando H ₂ molecular.	19
Tabela 2.4: Resumo dos trabalhos que abordam a reação de hidrogenação do AL a GVL empregando H ₂ molecular (continuação).	20
Tabela 2.5: Resumo dos trabalhos que abordam a reação de hidrogenação do AL a GVL empregando catalisadores de Ni.	26
Tabela 3.1: Precursores dos catalisadores de níquel e seus respectivos sais.	38
Tabela 3.2: Condições gerais para os testes com os catalisadores de níquel suportado em nanotubos de carbono.	48
Tabela 3.3: Condições gerais para os testes com o fosfeto de níquel suportado em nanotubos de carbono.	49
Tabela 4.1: Razões entre as intensidades dos picos (1 0 0) e (0 0 2) dos NTC e NTCT obtidas por DRX.	53
Tabela 4.2: Áreas específicas dos NTC e NTCT.	53
Tabela 4.3: Razões entre as intensidades das bandas D e G obtidas por Raman dos NTC e NTCT.	59
Tabela 4.4: Áreas específicas dos precursores secos.	62
Tabela 4.5: Percentuais de perda de massa e respectivas temperaturas obtidas por ATG para as amostras in.	65
Tabela 4.6: Reações de decomposição do Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O em atmosfera de N ₂ (adaptado de BROCKNER et al., 2007).	67

Tabela 4.7: Reações de decomposição do $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em atmosfera de He (adaptado de DE JESUS et al., 2005).....	73
Tabela 4.8: Diâmetro de cristalito dos catalisadores de níquel suportado em NTC.....	76
Tabela 4.9: Grau de redução dos catalisadores de níquel suportado em NTC.....	80
Tabela 4.10: Áreas específicas dos precursores calcinados.	83
Tabela 4.11: Análise elementar dos catalisadores.	84
Tabela 4.12: Percentual de partículas dentro e fora dos nanotubos e respectivos diâmetros médios.	87

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$\sum_{i=1}^n A_i$ – Somatório das áreas cromatográficas dos n produtos identificados

A_{AL} – Área cromatográfica do ácido levulínico

A_{PI} – Área cromatográfica do padrão interno (1,4-dioxano)

A_i – Área cromatográfica do composto i nos produtos

AF – Ácido fórmico

AL – Ácido levulínico

ASAP – *Accelerated Surface Area and Porosity*

ATG – Análise termogravimétrica

B.E.T. – Brunauer, Emmett e Teller

$C_{ativado}$ – Carbono ativado

C_{AL} – Concentração de ácido levulínico

CG/EM – Cromatografia gasosa e espectrometria de massas ou cromatógrafo gasoso com espectrômetro de massas acoplado

DRX – Difração de raios X

EIA – *Energy Information Administration*

f – Fator cromatográfico

FTIR – Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

FI – Indicador de vazão

FIC – Controlador e indicar de vazão

FID – Detector por ionização de chama

GVL – γ -valerolactona

HMF – 5-hidroximetilfurfural

ICP-OES – Espectrometria de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado

ICDD – *International Centre for Diffraction Data*

m/z – Razão massa/carga de um íon

m_{cat} – Massa de catalisador

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

MPV – Reação de Meerwein-Ponndorf-Verleyten

MTHF – 2-metiltetrahidrofurano

NTC – Nanotubos de carbono

NTCt – Nanotubos de carbono tratados

OECD – *Organization for Economic Co-operation and Development*

P_i – Distribuição de produtos

P – Pressão

PDF – *Powder Diffraction File*

Q_{carga} – Vazão de carga

SBA – 15 – Sílica mesoporosa

SiC – Carbeto de silício

t – referente à um tempo qualquer

T – Temperatura

TCH – Transferência catalítica de hidrogênio

TE – Termopar

TIC – Controlador e indicador de temperatura

TOF – *Turnover frequency*

TPDe – Dessorção à temperatura programada

TPR – Redução à temperatura programada

U.A. – Unidade arbitrária

V1 – Válvula 1

V2 – Válvula 2

V_{loop} – Volume do *loop*

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

X_{AL} – Conversão de ácido levulínico

ρ_{carga} – Densidade da carga reacional

0 – referente à condição inicial

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento tecnológico e econômico fomentado a partir da Revolução Industrial e a melhora na qualidade de vida das pessoas promoveram o crescimento populacional em todo o mundo ocasionando, como consequência, um aumento expressivo da demanda energética. À medida que grande parcela da energia consumida no mundo é proveniente de combustíveis fósseis como o carvão, o gás natural e o petróleo observou-se o agravamento dos impactos antropogênicos ao meio ambiente ao longo dos anos. Como principal exemplo tem-se a maximização do efeito estufa pelo aumento das emissões de CO₂ para a atmosfera, proveniente da queima desses combustíveis. A Figura 1.1 apresenta a evolução desde a década de 1990 e as projeções para o futuro das emissões de CO₂.

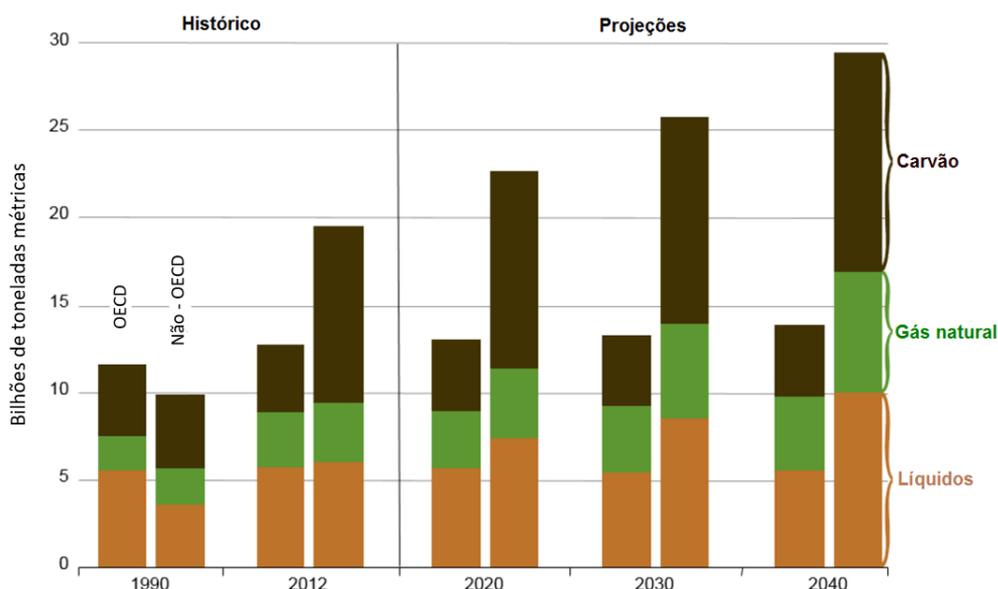


Figura 1.1: Evolução das emissões de CO₂ derivadas da queima de combustíveis fósseis (adaptado de *International Energy Outlook*, 2016).

Segundo a *Energy Information Administration* (EIA), as emissões de CO₂ irão sofrer um crescimento de mais de 34 % até 2040, sendo que grande parte desse aumento é ocasionado por países em desenvolvimento, isto é, países que não fazem parte da OECD (Organização para cooperação e desenvolvimento econômico – do inglês, *Organization for Economic Co-operation and Development*). Dentre esses países, a China se destaca como principal responsável pelo crescimento das

emissões de poluentes, já que explora e consome largamente fontes de energia como o carvão, encontrado em abundância em seu território.

Desse modo, considerando a crescente preocupação ambiental e a necessidade de suprimento de energia, a busca por fontes alternativas que minimizem os impactos ambientais e que substituam os combustíveis fósseis torna-se imprescindível. Nesse contexto, a biomassa surge como um potencial recurso a ser utilizado, já que se trata de uma matéria-prima renovável, abundante e de baixo custo.

Diversas são as tecnologias empregadas para a transformação da biomassa em energia e produtos de alto valor agregado, entretanto, um processo que vem ganhando destaque é o de produção da γ -valerolactona (GVL), um composto obtido a partir da hidrogenação do ácido levulínico (AL), produto este resultante da hidrólise ácida de componentes da biomassa como a celulose e hemicelulose. A GVL é especialmente interessante por se tratar de uma molécula plataforma, isto é, uma molécula multifuncionalizada capaz de dar origem a diversos outros compostos. Além disso, apresenta as mais variadas aplicações, podendo ser utilizada na produção de combustíveis líquidos, como intermediário na síntese de químicos finos e diretamente como solvente, agente aromatizante, aditivo oxigenado da gasolina, entre outros (ZHANG, 2016).

De maneira geral, os catalisadores mais empregados na hidrogenação do AL a GVL são a base de metais nobres (Ru, Pt, Pd) em virtude de seu melhor desempenho catalítico (WRIGHT e PALKOVITS, 2012). No entanto, muitos desses elementos, além de possuírem custo elevado, são raros e escassos como pode ser observado na Figura 1.2, o que torna a sua utilização em escala industrial inviável.

A seleção do suporte, em contrapartida, foi baseada em um estudo preliminar realizado por MAI (2015) que avaliou a utilização de catalisadores de carbeto de molibdênio suportado em diferentes materiais na reação de hidrogenação do AL. O autor observou um melhor desempenho do Mo_2C quando este era suportado em nanotubos de carbono (NTC). A melhor atividade do catalisador $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NTC}$ foi atribuída ao confinamento das partículas nos canais dos nanotubos já que a curvatura desse material gera um ambiente eletrodeficiente fazendo com que a reatividade das mesmas seja modificada. Além desse fenômeno, os nanotubos ainda apresentam outras propriedades muito interessantes como estabilidade térmica, alta resistência mecânica e comportamento metálico ou semicondutor (SERP *et al.*, 2003). Por esses motivos, os nanotubos de carbono foram escolhidos como suporte dos catalisadores a serem sintetizados neste trabalho.

Desse modo, o principal objetivo desta dissertação foi avaliar o desempenho de catalisadores de níquel e fosfeto de níquel suportado em nanotubos de carbono na reação de hidrogenação do ácido levulínico a γ -valerolactona. Diferentes catalisadores de níquel foram preparados a fim de avaliar a influência da natureza do sal precursor de níquel (nitrato, acetato e hidróxido de níquel) e o posicionamento das partículas metálicas (dentro e fora dos NTC) sobre a atividade. Espera-se desta forma contribuir para o desenvolvimento de um processo economicamente viável que faça uso de biomassa residual de maneira a aproveitar seu conteúdo energético empregando catalisadores de menor custo na geração de um composto de grande aplicabilidade industrial como a γ -valerolactona.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Reaproveitamento da biomassa lignocelulósica

O Brasil dispõe de uma grande variedade de resíduos agrícolas e agroindustriais em virtude da vasta biodiversidade encontrada em seu território (RAMOS, 2000). Anualmente são geradas cerca de 350 milhões de toneladas de biomassa lignocelulósica em todo o país, resíduo esse que pode ser processado originando 147 milhões de toneladas de açúcares como a glicose e a sacarose obtidas a partir de frações como a celulose e hemicelulose, respectivamente (PEREIRA JR. *et al.*, 2008). Esses açúcares podem, por fim, ser utilizados como ponto de partida na geração de combustíveis e produtos químicos. Por essa razão, o aproveitamento do conteúdo energético da biomassa torna-se de grande interesse social e econômico à medida que esse resíduo deixa de ser um passivo ambiental e torna-se matéria-prima barata e abundante para a geração de energia e produção de compostos de alto valor agregado.

A composição da biomassa lignocelulósica varia bastante conforme a sua origem, mas, de maneira geral, ela apresenta como componentes majoritários a celulose, hemicelulose e a lignina, apresentadas na Figura 2.1.

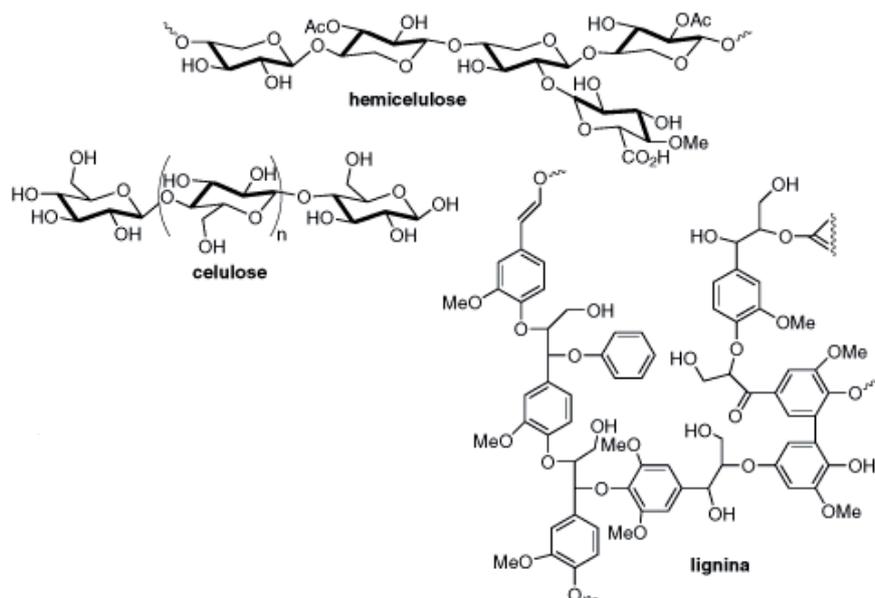


Figura 2.1: Principais componentes da biomassa lignocelulósica (adaptado de FERREIRA *et al.*, 2009).

A celulose é um polímero altamente estável formado por unidades de (1,4)-D-glicopirranose que estão associadas através de ligações do tipo β -1,4 glicosídicas formando estruturas que podem apresentar massa molecular de até 1 MDa (ANWAR *et al.*, 2014). A celulose corresponde a 30 – 50 % (m/m) da biomassa lignocelulósica e pode ser convertida em glicose por hidrólise química ou enzimática (ALONSO *et al.*, 2013).

A hemicelulose é um polímero amorfo constituído por açúcares C₅ e C₆, dentre os quais é possível destacar a xilose, arabinose, glicose, galactose e manose (CLIMENT *et al.*, 2014). Corresponde a 15 – 30 % (m/m) da biomassa lignocelulósica, sendo mais reativa que a celulose, o que facilita a sua extração da biomassa (ALONSO *et al.*, 2013). A hemicelulose é um polissacarídeo que apresenta uma massa molecular que pode chegar a até 30 kDa.

Já a lignina é um polímero heterogêneo de cadeia longa formada em grande parte por moléculas precursoras como os álcoois cumarílico, coniferílico e sinapílico. Em virtude da complexidade de sua estrutura e não uniformidade na composição, a lignina torna-se a fração de mais difícil processamento da biomassa. Trata-se ainda da menor parcela da biomassa lignocelulósica representando de 15 – 30 % (m/m) da mesma (ALONSO *et al.*, 2013; ANWAR *et al.*, 2014).

O reaproveitamento da biomassa está diretamente relacionado ao conceito de biorefinaria. Uma biorefinaria é análoga a uma refinaria de petróleo à medida que utiliza uma matéria-prima de entrada para ser convertida em energia e produtos de interesse comercial. Entretanto, para que o processamento da biomassa e de outras matérias renováveis seja possível, uma biorefinaria deve ser uma unidade adaptada e integrada as tecnologias de transformação já existentes de forma a maximizar a exploração desses insumos, aumentando a rentabilidade, reduzindo a demanda energética e a emissão de gases do efeito estufa (KAMM e KAMM, 2004). Em outras palavras, a biorefinaria é vista como um processo sustentável onde o uso racional da biomassa é aplicado. A Figura 2.2 apresenta esquematicamente o conceito geral de uma biorefinaria e os processos envolvidos na conversão da biomassa.

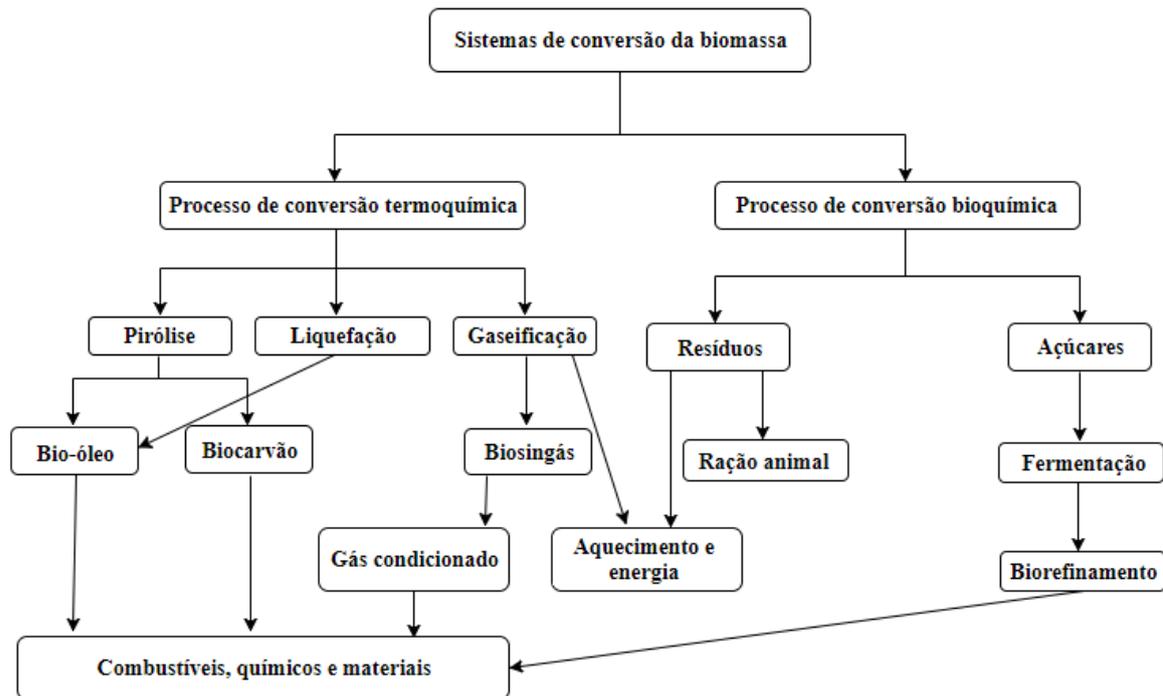


Figura 2.2: Diagrama esquemático do conceito de uma biorefinaria (adaptado de DEMIRBAS, 2009).

Dentre as rotas de conversão da biomassa, a termoquímica e a hidrolítica são, em geral, as mais empregadas. A primeira engloba os processos de gaseificação, na qual a matéria-prima reage com O_2 em quantidade controlada para gerar gás de síntese, e de pirólise e liquefação que ocorrem na ausência de O_2 originando o bio-óleo e produtos liquefeitos, respectivamente. Enquanto isso, a segunda possibilita obter compostos químicos e combustíveis líquidos a partir de rotas catalíticas ou bioquímicas de açúcares extraídos da biomassa (HUBER *et al.*, 2006; DEMIRBAS, 2009).

O processamento da biomassa lignocelulósica normalmente ocorre em duas etapas de modo a melhorar a seletividade e controle das reações. A primeira delas consiste em um pré-tratamento para separar os três principais componentes da biomassa, sendo que cada fração é processada em condições específicas de modo a se obter melhores rendimentos. Em seguida, as frações lignocelulósicas originam diferentes produtos químicos a depender do tipo de rota de conversão empregada. Partindo-se da celulose, por exemplo, produz-se etanol e ácido láctico a partir de etapas sucessivas de hidrólise e fermentação, mas também é possível gerar ácido

levulínico e xilitol por degradação química. A Figura 2.3 exemplifica os possíveis produtos que podem ser obtidos a partir da lignina, hemicelulose e celulose.

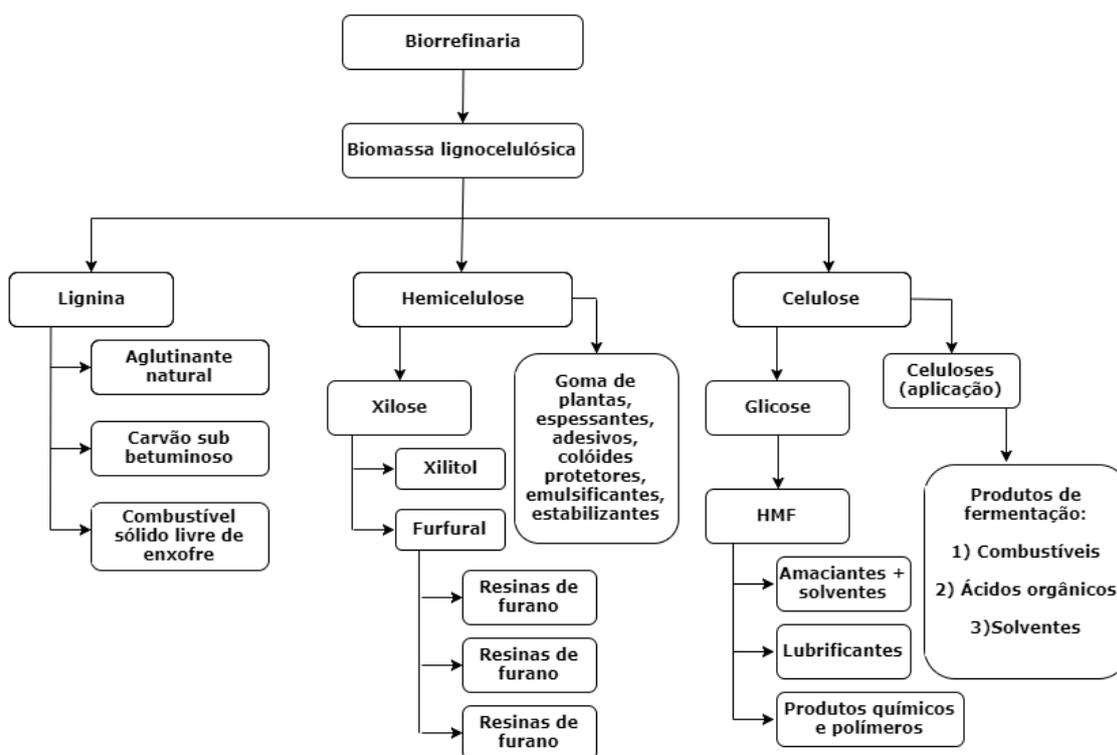


Figura 2.3: Produtos e co-produtos obtidos a partir de materiais lignocelulósicos (adaptado de DEMIRBAS, 2009).

Como se pode observar, a glicose e a xilose, açúcares obtidos a partir da hidrólise ácida das respectivas frações celulose e hemicelulose, podem produzir uma série de produtos químicos, principalmente porque originam as chamadas moléculas plataforma. Essas moléculas são assim denominadas por apresentarem multifunções em suas estruturas, o que faz com que sejam altamente reativas sendo capazes de originar uma grande variedade de compostos. BOZELL e PETERSEN (2010) selecionaram e classificaram doze moléculas como plataforma, sendo elas: ácido itacônico, ácido glucárico, ácido aspártico, ácido succínico, ácido 2,5-furano dicarboxílico, ácido 3-hidróxipropanóico, ácido glutâmico, 3-hidróxibutirolactona, glicerol, sorbitol, xilitol e ácido levulínico.

Em virtude do alto rendimento obtido na reação de hidrólise ácida da biomassa e o baixo custo na obtenção do ácido levulínico, reações que envolvem essa molécula têm sido amplamente estudadas na comunidade científica nos últimos anos. Em especial pode-se citar a reação de hidrogenação do AL que gera produtos como, por

exemplo, a γ -valerolactona, um composto versátil e de grande aplicabilidade industrial que pode ser utilizada diretamente como solvente verde e aditivo de combustíveis ou como intermediária na síntese de químicos e combustíveis líquidos (CORMA *et al.*, 2007; WRIGHT e PALKOVITS, 2012).

2.2. Ácido levulínico (AL): precursor da γ -valerolactona

O ácido 4-oxipentanóico também conhecido como ácido levulínico é uma molécula de cadeia curta, de fórmula molecular $C_5H_8O_3$ que exibe solubilidade em água e solventes polares (MORONE *et al.*, 2015). Apresenta temperatura de ebulição elevada (246 °C) e temperatura de fusão relativamente baixa (37 °C), o que pode causar a sua solidificação a temperatura ambiente (YAN *et al.*, 2015). As principais propriedades do AL podem ser vistas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Principais propriedades físicas do AL (adaptado de YAN *et al.*, 2015).

Propriedade física	Valor
Cor	Branco
pKa	4,59
Ponto de fusão	37 °C
Ponto de ebulição	246 °C
Densidade	1,14
Solubilidade (água e solventes orgânicos polares)	Solúvel
Índice de refração (20 °C)	1,447
Tensão superficial (25 °C)	39,7 dina cm ⁻¹
Calor de vaporização (150 °C)	0,58 kJ mol ⁻¹
Calor de fusão	79,8 kJ mol ⁻¹

A obtenção do AL é comumente realizada a partir da hidrólise da celulose e/ou hemicelulose em meio ácido. O fracionamento da celulose leva a formação de uma hexose (glicose/frutose) que, ao sofrer desidratação, forma o 5-hidroximetilfurfural (HMF). O HMF formado é então reidratado em meio ácido conduzindo a uma mistura equimolar de ácido levulínico e ácido fórmico. Adicionalmente também são formadas grandes quantidades de huminas (sólidos negros insolúveis) em virtude de reações paralelas indesejáveis de polimerização.

A hidrólise da hemicelulose leva a formação de intermediários diferentes dos obtidos a partir da celulose. Utilizando-se a hemicelulose como matéria-prima

pentoses como a xilose, por exemplo, são produzidas. A desidratação desses açúcares leva a formação do fufural, que é posteriormente hidrogenado a álcool fufurílico e este, por fim, hidrolisado gerando o ácido levulínico (CLIMENT *et al.*, 2014; ALONSO *et al.*, 2013). Um esquema simplificado das rotas de obtenção do AL está apresentado na Figura 2.4.

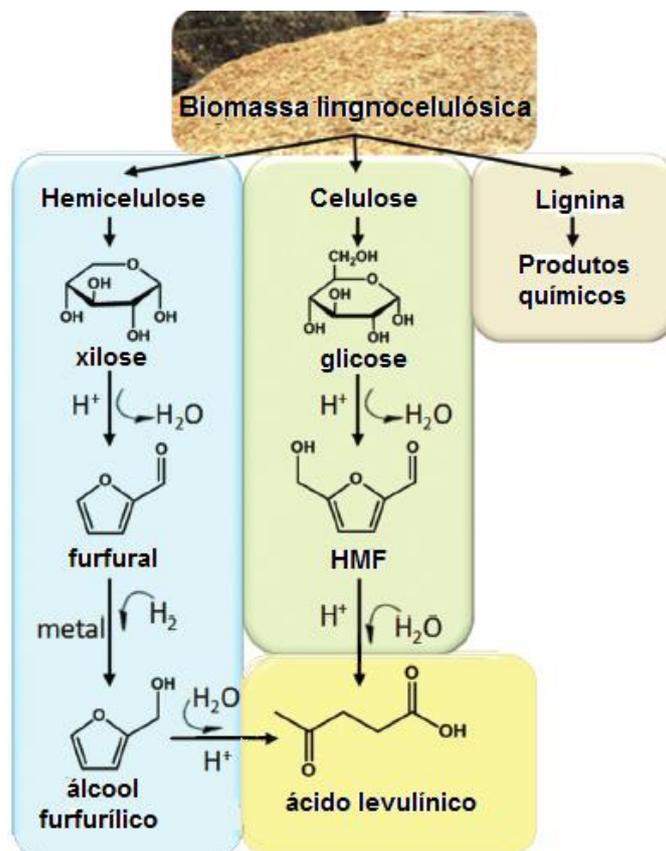


Figura 2.4: Obtenção do ácido levulínico a partir da hemicelulose e celulose (adaptado de ALONSO *et al.*, 2013).

O ácido levulínico é um composto orgânico altamente reativo em virtude da presença das funções químicas cetona e ácido carboxílico em sua estrutura, o que faz dele um material de partida ideal capaz de originar uma grande variedade de produtos químicos como polímeros, herbicidas, solventes, produtos farmacêuticos e agentes aromatizantes, aditivo de combustíveis, entre outros (RACKEMANN *et al.*, 2011). Por essa razão, o AL foi incluído pelo *U. S. Department of Energy* na lista das doze moléculas plataformas de maior interesse industrial produzida a partir da biomassa. Os principais produtos obtidos a partir do AL podem ser vistos na Figura 2.5.

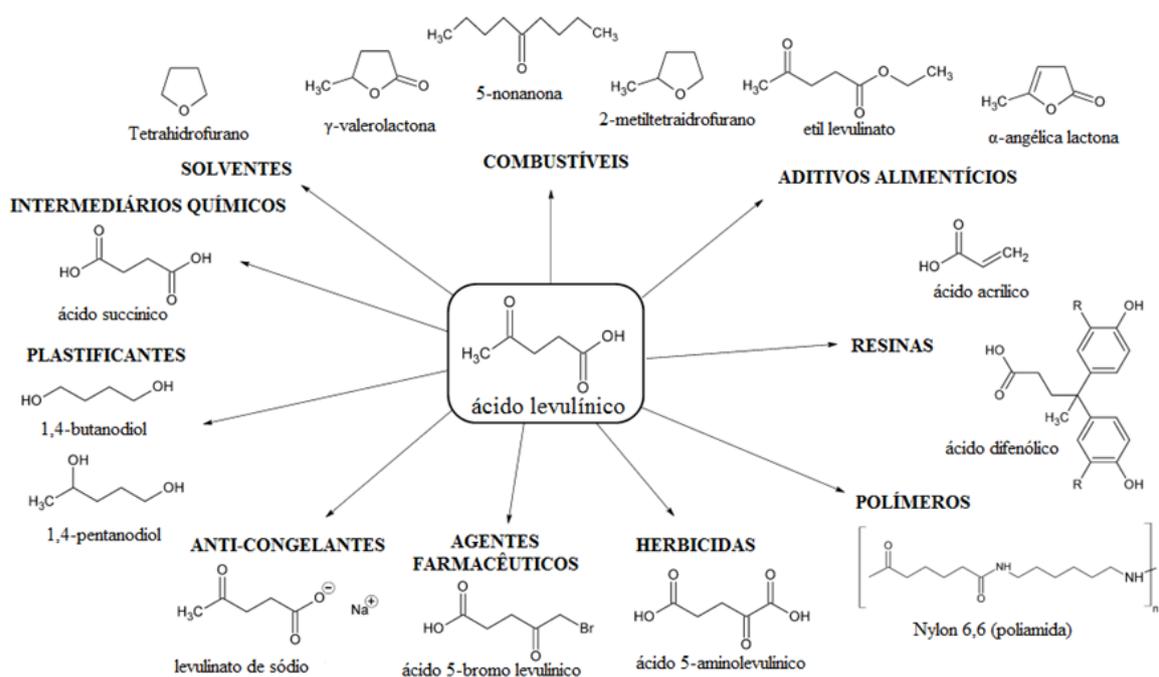


Figura 2.5: Produtos obtidos a partir do ácido levulínico (adaptado de RACKEMANN *et al.*, 2011).

Dentre os diversos possíveis produtos derivados do AL, os compostos originados a partir de conversões redutoras (Figura 2.6) são os que se destacam, já que são muito versáteis. A γ -valerolactona, por exemplo, é uma molécula precursora de combustíveis, polímeros e químicos fins, enquanto o 2-metiltetrahidrofurano (MTHF), obtido a partir de uma hidrogenação mais severa do AL, pode ser utilizado como aditivo de combustíveis, podendo ser misturado em até 60 % (v/v) a gasolina sem causar efeitos adversos aos motores, além de ser capaz de promover a redução da pressão de vapor do etanol (SERRANO-RUIZ *et al.*, 2012; YAN *et al.*, 2015). De qualquer maneira, a obtenção de cada produto é função das condições reacionais e dos catalisadores empregados.

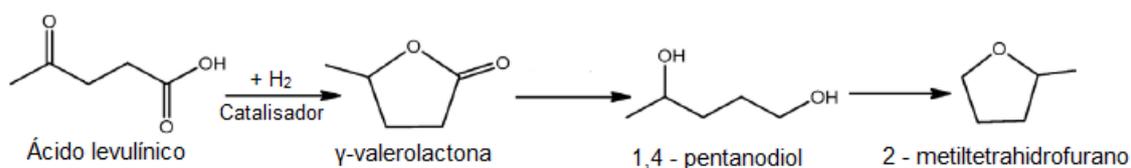


Figura 2.6: Produtos da hidrogenação do ácido levulínico (adaptado de YAN *et al.*, 2015).

2.3. γ -Valerolactona (GVL)

A γ -valerolactona é um composto orgânico incolor, encontrado no estado líquido a temperatura ambiente e que possui odor agradável, sendo empregada na produção de perfumes e como aromatizante de alimentos (CLIMENT *et al.*, 2014). Possui pontos de fusão e ebulição de -31 °C e 207 °C, respectivamente, pressão de vapor baixa (0,65 kPa a 25 °C) e alto conteúdo energético, o que possibilita a sua utilização direta como aditivo da gasolina, exibindo desempenho e propriedades semelhantes às observadas para a mistura etanol/gasolina.

Uma das grandes vantagens no emprego da GVL em relação ao etanol deve-se ao fato da mesma não formar uma mistura azeotrópica com a água, o que favorece a etapa subsequente de separação por destilação resultando em um processo com menor consumo energético. A Tabela 2.2 apresenta uma comparação entre as propriedades físicas do etanol e da GVL.

Tabela 2.2: Propriedades físicas do etanol e da GVL (ALONSO *et al.*, 2013; HORVÁTH *et al.*, 2008; CLIMENT *et al.*, 2014).

Propriedade física	Etanol	GVL
Massa molecular (g mol ⁻¹)	46,07	100,12
Proporção mássica C : H : O	53 : 13 : 35	60 : 8 : 32
Temperatura de ebulição (°C)	78	207
Temperatura de fusão (°C)	-114	-31
Ponto de fulgor (°C)	13	96
Densidade (g mL ⁻¹)	0,789	1,049
Solubilidade em água	Miscível	≥100
Pressão de vapor a 30 °C (kPa)	10	<1
Pressão de vapor a 70 °C (kPa)	72	2
Dose letal - LD ₅₀ para ratos por via oral (mg kg ⁻¹)	7060	8800

Adicionalmente, a γ -valerolactona ainda apresenta outras propriedades intrínsecas muito convenientes como estabilidade, não se decompondo ou degradando com o tempo mesmo na presença de ar e água, baixa toxicidade e solubilidade em água, o que favorece a biodegradação (ALONSO *et al.*, 2013). Por esses motivos, HORVÁTH *et al.* (2008) classificaram a GVL como um composto

sustentável ideal que pode ser utilizado tanto na geração de energia quanto na fabricação de produtos à base de carbono.

A aplicação da GVL se estende aos mais variados ramos industriais. Pode ser utilizada de forma direta como solvente verde na síntese de químicos finos, como intermediária na geração de combustíveis (gasolina e o diesel) e produção de compostos de alto valor agregado, tais como o 1,4-pentanodiol empregado na geração de polímeros e o 2-metiltetrahidrofurano, utilizado como combustível e aditivo de combustíveis (YAN *et al.*, 2015; ALONSO *et al.*, 2013). Além disso, a GVL ainda apresenta outras aplicações como óleo de corte e fluido de freio (WRIGHT e PALKOVITS, 2012). A Figura 2.7 apresenta os principais compostos derivados da GVL e seus respectivos empregos.

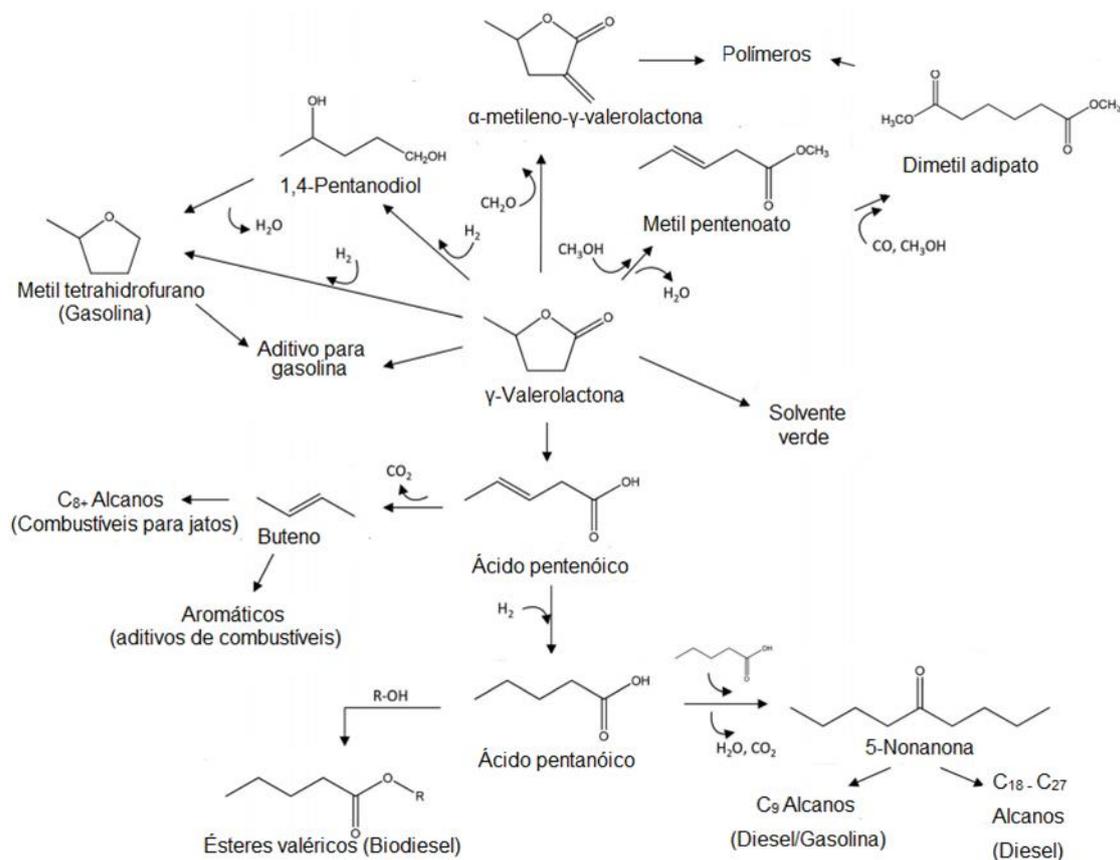


Figura 2.7: Produtos obtidos a partir da GVL e suas aplicações (adaptado de BOND *et al.*, 2010).

2.4. Hidrogenação do ácido levulínico a γ -valerolactona

A γ -valerolactona pode ser produzida a partir do ácido levulínico por meio de três rotas principais apresentadas na Figura 2.8.

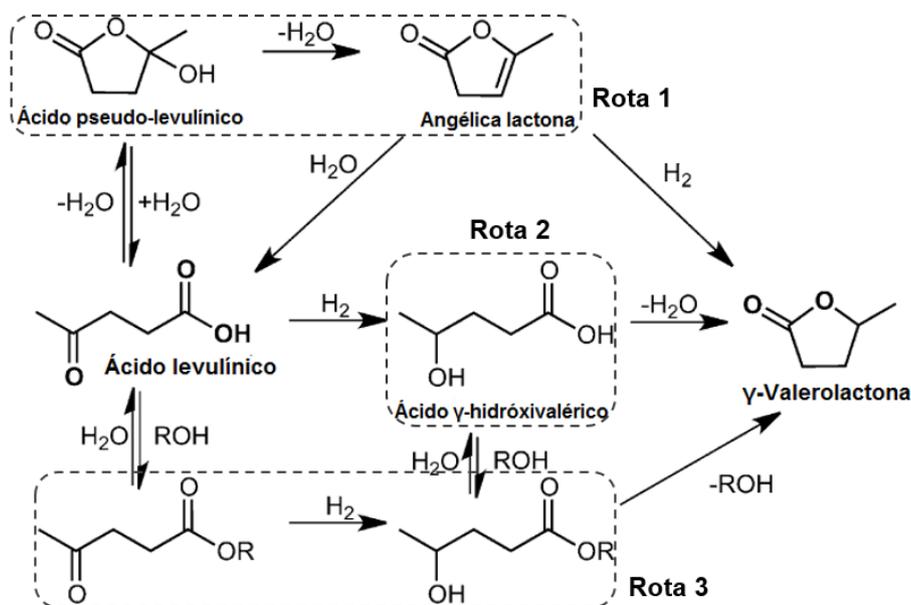


Figura 2.8: Rotas de obtenção da GVL a partir da hidrogenação do AL (adaptado de WRIGHT e PALKOVITS, 2012).

Quando em presença de água, o ácido levulínico pode sofrer ciclização formando o ácido pseudo-levulínico que, ao ser desidratado, gera angélica lactona. A hidrogenação deste composto formado leva, por fim, a produção de γ -valerolactona (Rota 1). A segunda rota de reação ocorre via formação do ácido γ -hidroxivalérico, um intermediário instável obtido a partir da hidrogenação do grupamento carbonílico do AL. O ácido formado sofre então esterificação intramolecular gerando espontaneamente a GVL e liberando uma molécula de água. Alternativamente, quando em meio alcóolico, AL é convertido em um éster que também pode ser hidrogenado a GVL regenerando o álcool utilizado (Rota 3) (WRIGHT e PALKOVITS, 2012).

Segundo SERRANO-RUIZ *et al.* (2012) o emprego de temperaturas moderadas e de suportes de natureza neutra, como o carbono, direcionam a reação via formação de ácido γ -hidroxivalérico enquanto a utilização de catalisadores ácidos e/ou temperaturas elevadas conduzem a desidratação do ácido levulínico a α -angélica

lactona. Geralmente esta última rota leva a menores rendimentos em virtude da formação de coque, ocasionada pela reação de polimerização da α -angélica lactona na superfície ácida do catalisador, o que acarreta em uma severa desativação (ALONSO *et al.*, 2013). Em contrapartida, para TANG *et al.* (2014) a rota de reação a ser desenvolvida está relacionada a fase em que a mesma se processa. A hidrogenação em fase líquida usualmente envolve a segunda rota de reação, isto é, a de formação do ácido γ -hidroxivalérico, enquanto em fase gasosa observa-se a geração de α -angélica lactona como intermediário.

Como é possível notar, a forma como a reação irá ocorrer é influenciada por diversos fatores como acidez do catalisador, natureza do suporte, temperatura e pressão e, por esse motivo, não é possível prever antecipadamente como a reação de hidrogenação irá se processar, contudo, é sabido que em meio alcóolico ela ocorre necessariamente via formação de um éster de ácido levulínico (MAI, 2015).

A reação de hidrogenação do AL a GVL pode ocorrer em fase gasosa, fase líquida ou em condições supercríticas empregando-se catalisadores homogêneos ou heterogêneos em temperaturas relativamente baixas (100 – 270 °C), pressão atmosférica ou pressões elevadas (50 – 150 bar) (CLIMENT *et al.*, 2014).

De maneira geral, catalisadores a base de metais nobres (Ru, Rh, Pd, Pt e Au) são os mais empregados na produção de γ -valerolactona tanto em sistemas homogêneos quanto heterogêneos, sendo os melhores resultados de conversão e seletividade observados para o rutênio (ALONSO *et al.*, 2014; WRIGHT e PALKOVITS, 2012; LIGUORI *et al.*, 2015).

A maior vantagem na aplicação de catalisadores homogêneos deve-se ao fato de que eles podem agir como um sítio ativo único sendo intrinsecamente mais ativos e seletivos. Contudo, a síntese desses catalisadores normalmente requer muitas etapas e o uso de ligantes sofisticados, o que acaba por encarecer a produção e demandar grandes esforços. Desse modo, catalisadores heterogêneos são preferíveis em virtude de sua facilidade de separação e reciclo, minimização da lixiviação do metal, manutenção facilitada e controle do processo (YAN *et al.*, 2015).

Uma das primeiras publicações a respeito da hidrogenação do ácido levulínico foi reportada ao final dos anos 50 por DUNLOP e MADDEN (1957). A reação foi realizada em fase gasosa a 200 °C e pressão atmosférica na presença do catalisador

CuO/Cr₂O₃. Nestas condições, a GVL foi obtida com 100 % de rendimento. Contudo, o aumento da temperatura ocasionou uma redução no rendimento da GVL, uma vez que a mesma passou a ser convertida em ácido valérico.

Mais tarde, UPARE *et al.* (2011) avaliaram o emprego de catalisadores a base de metais nobres (Ru, Pd e Pt) suportados em carbono ativado na reação de hidrogenação de AL a GVL também em fase gasosa. A 265 °C e sob pressão atmosfera, os autores observaram uma melhor desempenho para o catalisador Ru/C, tendo sido alcançado um rendimento de 100 % para a GVL e conversão total de ácido levulínico, mesmo após 10 dias, demonstrando a estabilidade desse catalisador. A melhor atividade do Ru/C foi atribuída a maior dispersão do Ru em relação aos demais metais.

PUTRAKUMAR *et al.* (2015) investigaram o uso de catalisadores de Cu/ γ -Al₂O₃ com diferentes teores metálicos para a produção de GVL. O catalisador 5 % (m/m) Cu/ γ -Al₂O₃ foi o que apresentou a maior conversão de AL (98 %) e seletividade a GVL (87 %). O aumento do teor de metal levou a uma menor dispersão e maior tamanho de partícula, o que não favoreceu a seletividade a GVL.

Alternativamente, a reação de hidrogenação do AL pode ser ainda conduzida na presença de CO₂ supercrítico. A utilização desse solvente apresenta algumas vantagens como, por exemplo, um menor impacto ao meio ambiente em relação aos demais solventes “não verdes” (WRIGHT e PALKOVITS, 2012). Adicionalmente, o seu emprego ainda evita o uso de meios aquosos, o que minimiza a geração de resíduos líquidos e promove uma rápida separação dos produtos (YAN *et al.*, 2015). Por essa razão, MANZER e HUTCHENSON (2005) estudaram a reação de hidrogenação do AL a GVL em atmosfera de CO₂ supercrítico empregando catalisadores de Pd, Ru, Re e Pt suportados em diversos materiais (sílica, titânia, carvão ativado, alumina, zeólita), tendo sido obtido um rendimento de GVL de quase 100 % a 150 °C e 250 bar de pressão utilizando-se o catalisador de Ru/Al₂O₃.

Apesar de apresentar vantagens como a produção em modo contínuo e o fácil isolamento da GVL por destilação, a condução da reação em fase gasosa, assim como em condições supercríticas, implica em algumas desvantagens como a necessidade de fornecer grandes quantidades de energia ao sistema para vaporizar o AL que apresenta elevado ponto de ebulição (246 °C), bem como a possibilidade de vaporização parcial de componentes indesejáveis, como resíduos de ácidos

inorgânicos fortes provenientes da hidrólise ácida da biomassa (WRIGHT e PALKOVITS, 2012). Nesse sentido, a produção de GVL em fase líquida surge como uma alternativa interessante, uma que vez que pode compensar as restrições anteriormente mencionadas.

De maneira geral, a conversão de AL a GVL pode ser realizada empregando-se três fontes distintas de hidrogênio, sendo que a primeira delas envolve a utilização de hidrogênio molecular e engloba a maioria dos trabalhos publicados; a segunda conta com o hidrogênio obtido a partir da decomposição do ácido fórmico (AF), co-produzido com o ácido levulínico e, por fim, o AL pode ser hidrogenado a partir da transferência do hidrogênio de um álcool através da reação de Meerwein-Ponndorf-Verleytem (MPV). Além disso, também é possível processar a reação utilizando tanto soluções aquosas (HENGST *et al.*, 2017; WACHALA *et al.*, 2016; ABDELRAHMAN *et al.*, 2014) quanto orgânicas (JIANG *et al.*, 2016; FU *et al.*, 2015) ou ainda na ausência de solventes (AL-SHAAL *et al.*, 2012; SHIMIZU *et al.*, 2014).

2.4.1. Fontes de hidrogênio

2.4.1.1. Utilização de hidrogênio molecular

A redução de compostos orgânicos insaturados é comumente realizada empregando-se hidrogênio molecular em virtude da sua facilidade de separação dos produtos líquidos (TANG *et al.*, 2014). Por essa razão, a maioria dos trabalhos publicados a respeito da reação de hidrogenação do AL a GVL envolvem a utilização de hidrogênio molecular.

Catalisadores a base de metais nobres (Ru, Ir, Rh, Pd e Pt) e não nobres (Re e Ni) suportados em carbono ativado foram avaliados por MANZER (2004) para a produção de GVL a 150 °C e 55 bar de H₂ na presença de 1,4-dioxano. Após 2 horas de reação, uma alta conversão de AL foi observada para todos os catalisadores, sendo o rutênio o mais seletivo (80 %) seguido pelo irídio (40 %). A redução da pressão para 35 bar de H₂ e o aumento do tempo de reação para 4 horas levaram a uma conversão total de AL e seletividade a GVL de 98 %.

YAN *et al.* (2009) estudaram a reação de hidrogenação do ácido levulínico em fase líquida empregando catalisadores de Ru/C, Pd/C, níquel Raney e níquel

Urushibara. O melhor desempenho catalítico foi alcançado pelo catalisador de Ru tendo sido observada uma conversão de 92 % e seletividade a GVL de 99 % após 160 min de reação a 130 °C e pressão de 12 bar utilizando metanol como solvente. Uma vez constatada a presença do intermediário ácido γ -hidróxivalérico, um mecanismo de reação foi proposto (Figura 2.9).

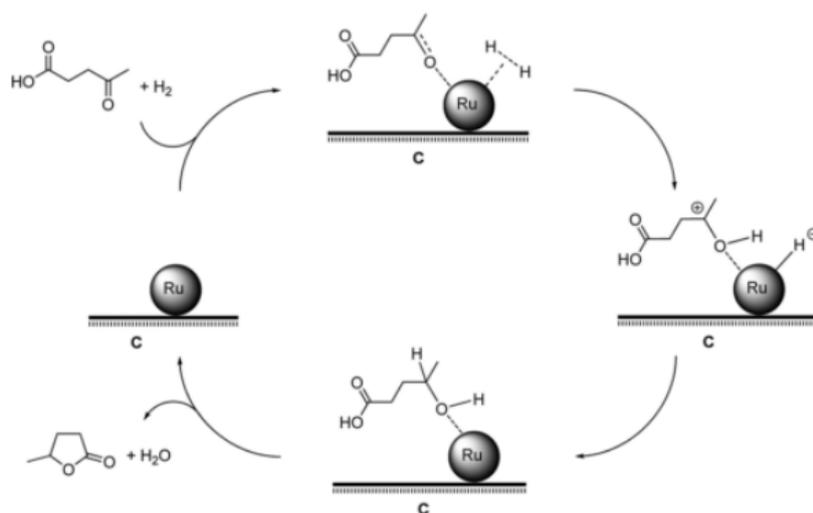


Figura 2.9: Mecanismo de reação proposto para a hidrogenação do AL a GVL via formação de ácido γ -hidróxivalérico (adaptado de YAN *et al.*, 2009 e LIGUORI *et al.*, 2015).

Segundo os autores, a reação é iniciada com a quimissorção do ácido levulínico e do hidrogênio nos sítios ativos do rutênio. O hidrogênio é adsorvido de forma dissociativa enquanto o AL se liga ao sítio ativo através do oxigênio do grupo carbonila. Em seguida, o segundo hidrogênio é transferido para o carbono da carbonila adsorvida levando a formação do ácido γ -hidróxivalérico, um intermediário instável que sofre lactonização liberando uma molécula de água e formando a GVL.

OBREGÓN *et al.* (2014) avaliaram o desempenho dos catalisadores de Ni e Cu suportados em Al_2O_3 e o efeito sinérgico produzido por esses dois metais na reação de hidrogenação do AL a 250 °C e 65 bar de H_2 . Após 2 horas de reação, os catalisadores de Ni/ Al_2O_3 e Ni-Cu/ Al_2O_3 foram os que apresentaram maior atividade, com um rendimento de 92 % de GVL. Ademais também foi observado que o catalisador que continha cobre apresentou maior resistência à deposição de coque. As Tabelas 2.3 e 2.4 resumem alguns trabalhos envolvendo a utilização de H_2 molecular na reação de hidrogenação do AL a GVL.

Tabela 2.3: Resumo dos trabalhos que abordam a reação de hidrogenação do AL a GVL empregando H₂ molecular.

Catalisador	Temperatura / °C	Pressão de H ₂ / bar	Tempo de reação / h	Solvente	Conversão de AL / %	Seletividade a GVL / %	Referência
Ru/SiO ₂ esférica mesoporosa	70	5	4	H ₂ O	99	96	KUWAHARA <i>et al.</i> , 2015
Ru/C + Amberlist 15	50	-	-	H ₂ O	92	88	ABDELRAHMAN <i>et al.</i> , 2014
1 % Ru/TiO ₂	70	40	4	H ₂ O	100	99	TAN <i>et al.</i> , 2014
1 % Ru/ZrO ₂			6		92		
PdAu/Ti10HMS	160	150	10	H ₂ O	100	100	TESTA <i>et al.</i> , 2014
1 % Ru/TiO ₂	70	50	1	H ₂ O	97	> 90	RUPPERT <i>et al.</i> , 2014
Cu-Fe	200	100	10	H ₂ O	99	> 90	YAN e CHEN, 2014
5 % Pd/MCM-41	240	60	10	H ₂ O	> 99	> 95	YAN <i>et al.</i> , 2014
2 % Ru/SPES	70	30	2	H ₂ O	> 95	> 80	YAO <i>et al.</i> , 2014
4,5 % Ir/NTC	50	20	1	H ₂ O	100	99	DU <i>et al.</i> , 2013
4,5 % Ir/C					78	98	
4,5 % Ir/SiO ₂					38	97	
4,5 % Ir/Al ₂ O ₃					52	98	

Tabela 2.4: Resumo dos trabalhos que abordam a reação de hidrogenação do AL a GVL empregando H₂ molecular (continuação).

Catalisador	Temperatura / °C	Pressão de H ₂ / bar	Tempo de reação / h	Solvente	Conversão de AL / %	Seletividade a GVL / %	Referência
1 % Ru/TiO ₂	200	40	4	1,4-Dioxano	100	98	LUO <i>et al.</i> , 2013
Cu-Cr	200	70	10	H ₂ O	98	90	YAN e CHEN, 2013
5 % Pd/NTC	200	60	6	H ₂ O	58	-	YAN <i>et al.</i> , 2013a
5 % Pt/SiO ₂	180	90	6	H ₂ O	97	99	YAN <i>et al.</i> , 2013b
5 % Ru/C	25	12	50	Sem solvente	> 99	100	AL-SHAAL <i>et al.</i> , 2012
	130		160 (min)	H ₂ O	100	87	
			Metanol	99	85		
RuSn/C	180	35	300	2-sec-butil Fenol	-	100	WETTSTEIN <i>et al.</i> , 2012
5 % Ru/Al ₂ O ₃	70	30	3	H ₂ O	24	96	GALLETTI <i>et al.</i> , 2012
5 % Ru/C					48	98	
5 % Ru/C + Amberlist 70					100	100	
		5			98	199	
Cu-ZrO ₂	200	34,5	5	H ₂ O	100	100	HENGNE <i>et al.</i> , 2012
				Metanol		90	
Cu-Al ₂ O ₃				H ₂ O		100	
				Metanol		86	

2.4.1.2. Utilização de ácido fórmico

À medida que o ácido fórmico (AF) é coproduzido em quantidade equimolar com o ácido levulínico a partir da hidrólise ácida da celulose, a sua utilização como fonte de hidrogênio torna-se muito atrativa, pois o hidrogênio necessário à reação já seria gerado *in situ* pela decomposição catalítica desse ácido. Um esquema da reação de hidrogenação do AL empregando o AF pode ser visto na Figura 2.10.



Figura 2.10: Hidrogenação do AL a GVL empregando AF como fonte de hidrogênio (adaptado de SON *et al.*, 2014).

Desse modo, as duas grandes vantagens em se utilizar AF seriam a não necessidade de fornecimento externo de hidrogênio molecular, bem como a não realização de uma etapa previa de separação do AL, o que aumenta a eficiência atômica do processo e reduz os custos.

HENGNE *et al.* (2014) estudaram a reação de hidrogenação a 220 °C empregando uma mistura equimolar de ácido levulínico e ácido fórmico (43 mmol). Os autores observaram que após 5 horas de reação o catalisador bimetálico (Ag-Ni/ZrO₂) apresentava um rendimento a GVL três vezes maior do que os monometálicos (Ag/ZrO₂ e Ni/ZrO₂). O melhor desempenho foi atribuído ao efeito sinérgico entre os metais tendo sido responsável pela geração de H₂ a partir do AF.

O desempenho de catalisadores monometálicos (Ru e Pt) e bimetálicos (Ni-Pt e Ni-Ru) suportados em ZrO₂ e γ -Al₂O₃ foi avaliado por AL-NAJI *et al.* (2016) na produção de γ -valerolactona a partir do ácido levulínico utilizando ácido fórmico como fonte de hidrogênio e na ausência de solvente. Sob irradiação por microondas, uma seletividade a GVL de 100 % foi encontrada para todos os catalisadores, enquanto a maior conversão de AL foi obtida pelo Ni-Ru/ γ -Al₂O₃ (71 %) a 150 °C e 90 minutos de reação.

A fim de simular o meio reacional em que o AL é produzido, o tradicional catalisador com 5 % Ru/C foi avaliado por BRADEN *et al.* (2011) na reação de

Um trabalho pioneiro envolvendo a reação de MPV foi publicado por CHIA e DUMESIC (2011). Os autores observaram que a zircônia apresentava um melhor desempenho catalítico em relação aos demais materiais (MgO/Al_2O_3 , MgO/ZrO_2 , $CeZrO_x$ e Al_2O_3) quando 2-butanol foi empregado, tendo sido obtido um rendimento de 92 % de GVL e conversão de AL superior a 99 % a 20 bar e 150 °C. Apesar de ter sido verificada uma desativação parcial do catalisador ocasionada pela deposição de coque, a atividade do mesmo pôde ser restabelecida após calcinação do material a 450 °C.

WANG *et al.* (2014) avaliaram catalisadores de zircônia incorporados em beta zeólitas na hidrogenação do ácido levulínico a partir da reação de MPV empregando diferentes álcoois (2-propanol, 2-butanol, 2-pentanol, cicloexanol). Os pesquisadores notaram que a atividade do catalisador é fortemente influenciada pelo número de sítios de Zr, sendo um valor ótimo obtido para a razão de Si/Zr de 100. A 118 °C e na presença de 2-pentanol, este catalisador foi capaz de converter totalmente o AL e proporcionar uma seletividade a GVL de 96 %.

2.4.2. Emprego de catalisadores de níquel na reação de hidrogenação do AL a GVL

Dentre os metais não nobres utilizados como fase ativa dos catalisadores empregados na reação de hidrogenação do ácido levulínico a γ -valerolactona, o níquel apresenta destaque por sua capacidade hidrogenante e baixo custo, sendo amplamente estudado na comunidade científica. A Figura 2.12 apresenta o número de publicações ao longo dos últimos anos envolvendo catalisadores de níquel.

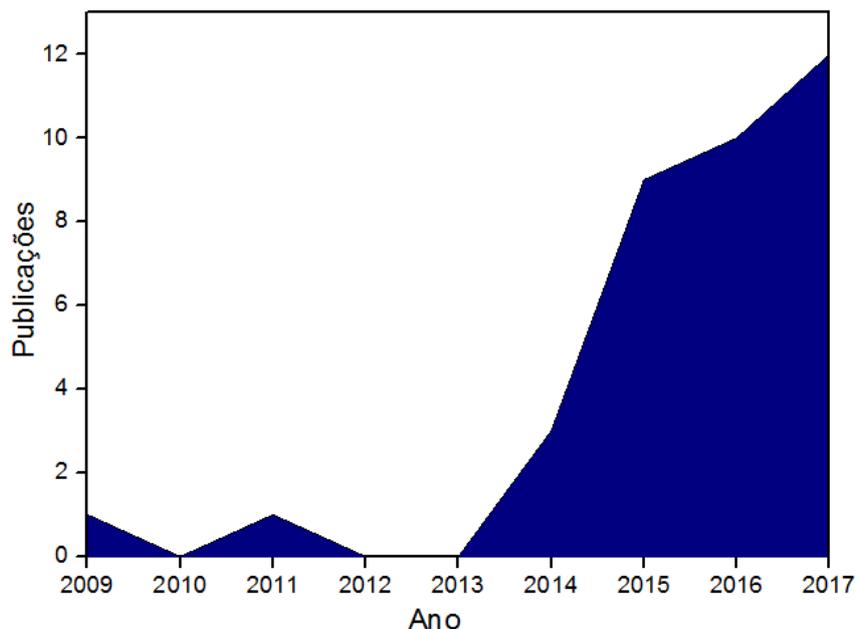


Figura 2.12: Publicações envolvendo a reação de hidrogenação do AL a GVL empregando catalisadores de níquel.

HENGST *et al.* (2017) avaliaram catalisadores de níquel suportados em alumina na reação de hidrogenação do AL a 200 °C e 50 bar de H₂ em um reator contínuo utilizando água como solvente. Catalisadores contendo 5 e 15 % de níquel foram sintetizados empregando-se diferentes métodos de preparação, tais como impregnação úmida (15Ni/Al₂O₃_wi), precipitação com NaOH (15Ni/Al₂O₃_p), precipitação com ureia (15Ni/Al₂O₃_urea) e pirólise de chama (15Ni/Al₂O₃_fsp). Neste trabalho, os autores observaram uma forte influência do tamanho das partículas de níquel no desempenho dos materiais sintetizados. O catalisador 15Ni/Al₂O₃_p, por exemplo, apresentou os menores valores de conversão de AL e de rendimento a GVL em virtude de seu maior tamanho de partícula em relação aos demais. Adicionalmente, apesar da atividade catalítica de 5Ni/Al₂O₃_wi, 15Ni/Al₂O₃_wi e 15Ni/Al₂O₃_urea terem sido similares, o segundo catalisador exibiu uma desativação mais acentuada novamente em função do maior tamanho das partículas. Além disso, o teor do metal também contribui com esse efeito, uma vez que o catalisador que continha 5 % (m/m) de Ni apresentou-se mais estável em relação ao que continha um maior teor (15Ni/Al₂O₃_urea).

A produção de GVL a partir da hidrogenação do AL foi estudada por SHIMIZU *et al.* (2014) a 140 °C e 8 bar de H₂ pela comparação entre diferentes catalisadores de níquel - óxido de molibdênio suportado em diversos materiais (C, SiO₂, Al₂O₃, TiO₂,

MgO, CeO₂). Dentre os catalisadores avaliados, o Ni-MoO_x/C foi o que apresentou o melhor desempenho, com conversão total de AL e rendimento superior a 99 %. A comparação da atividade catalítica desse catalisador com o Ni/C evidenciou o efeito sinérgico existente entre o Ni e o MoO_x, um vez que o segundo apresentou uma conversão de apenas 15 %. Além desse, outros parâmetros também foram avaliados, como a influencia do solvente (ausente, água, metanol, dioxano), teor de Mo (3, 7, 10 e 30 % m/m) e substituição do níquel por outros metais (Cu, Co e Fe).

RONG *et al.* (2014) avaliaram catalisadores comerciais de Níquel Raney, Cobalto Raney, Cobre Raney e Ferro Raney e um catalisador preparado pelo método do *quenching* (RQ-Ni) na reação de hidrogenação do AL. A 120 °C, 20 bar de H₂ e na presença de metanol, o catalisador RQ-Ni apresentou conversão total de AL e seletividade a GVL de quase 100 %. A atividade catalítica dos demais seguiu a seguinte ordem: Ni < Co < Cu < Fe Raney. Os autores também investigaram o uso de diferentes solventes (água, metanol, etanol, isopropanol, 1,4-dioxano) para esse sistema. O emprego da água como solvente promove a ionização do AL liberando H⁺ que pode reagir com o RQ-Ni comprometendo a sua estrutura porosa e afetando a durabilidade do catalisador. Os resultados mais satisfatórios foram obtidos utilizando-se álcoois, sendo o isopropanol o melhor deles, apresentando queda de apenas 3 % na conversão mesmo após o terceiro reciclo.

A Tabela 2.5 apresenta um resumo de algumas publicações a respeito da reação de hidrogenação do AL a GVL empregando catalisadores de níquel. Além desses, ainda é possível citar os trabalhos de outros autores como SONG *et al.* (2017), GUNDEKARI *et al.* (2017), GUPTA e KANTAM (2017), AL-NAJI *et al.* (2016), FU *et al.* (2015), HENGST *et al.* (2015), HENGNE *et al.* (2014).

Tabela 2.5: Resumo dos trabalhos que abordam a reação de hidrogenação do AL a GVL empregando catalisadores de Ni.

Catalisador	Temperatura / °C	Pressão de H ₂ / bar	Tempo de reação / h	Solvente	Conversão de AL / %	Seletividade a GVL / %	Referência
5 % Ni/Al ₂ O ₃ _wi					85	80	
15 % Ni/Al ₂ O ₃ _wi					85	80	
15 % Ni/Al ₂ O ₃ _p	200	50	4	H ₂ O	47	100	HENGST <i>et al.</i> , 2017
15 % Ni/Al ₂ O ₃ _urea					80	80	
15 Ni + 0.75 % Pt/Al ₂ O ₃ _urea					100	43	
40 % Ni/MgO					43		
40 % Ni/MgAl _{0,5} O _{1,75}					83		
40 % Ni/MgAlO _{2,5}	160	30	1	1,4-Dioxano	100	> 93	JIANG <i>et al.</i> , 2016
40 % Ni/MgAl ₂ O ₄					100		
40 % Ni/Al ₂ O ₃					22		
Ni-Ranei	125	12	-	Etanol	> 99	100	MOLINARI <i>et al.</i> , 2014
Ni/Al ₂ O ₃ (wi)			2		100	91	
Cu/Al ₂ O ₃ (wi)			6		75	66	
Ni-Cu/Al ₂ O ₃ (wi)		65		H ₂ O		91	OBRÉGON <i>et al.</i> , 2014
Ni-Cu/Al ₂ O ₃ (SG 300)			2		100	96	
Ni-Cu/Al ₂ O ₃ (SG 450)						92	
Ni-MoO _x /C	250	50	24	Sem solvente	> 99	> 99	SHIMIZU <i>et al.</i> , 2014
RQ-Ni (RQ - rapidly quenched)	100	15	4	Isopropanol	99	98	RONG <i>et al.</i> , 2014

Apesar das vantagens anteriormente mencionadas na utilização do níquel como fase ativa de catalisadores para a produção de γ -valerolactona a partir do ácido levulínico, outro grupo de catalisadores com características também interessantes merecem destaque: os fosfetos. Fosfetos de metais de transição são amplamente estudados em reações de hidrotreatamento devido ao seu desempenho catalítico comparável àqueles a base de metais nobres, contudo esses materiais foram pouco explorados na reação de hidrogenação do AL.

2.5. Fosfetos de metais de transição

Fosfetos são formados pela reação entre o fósforo e praticamente todos os metais da tabela periódica. Isso é possível graças à baixa eletronegatividade do fósforo e as suas características estereoquímicas. As ligações químicas nesses materiais podem ser iônicas para os metais alcalinos e alcalinos-terrosos ou covalentes para os metais de transição e elementos do grupo principal (OYAMA, 2003).

Os fosfetos são classificados baseados na razão metal/fósforo (Me/P) desses materiais. Quando o número de átomos metálicos é igual ($Me = P$) ou superior ao número de átomos de fósforo ($Me > P$) eles são chamados de monofosfetos e fosfetos metal-ricos, respectivamente. Já quando se tem um maior número de átomos de fósforo em relação ao metal ($P > Me$), eles são conhecidos por fosfetos fósforo-ricos (AMORIM, 2005)

Os fosfetos ricos em fósforo são semicondutores e são menos estáveis que os ricos em metais (OYAMA *et al.*, 2009). Os fosfetos ricos em metais e monofosfetos apresentam propriedades de materiais metálicos e propriedades físicas semelhantes às dos carbetos, nitretos, boretos e silicetos, isto é, são bons condutores térmicos e elétricos (resistividade $< 200 \mu\Omega \text{ cm}$), densos e duros (resistividade $< 200 \mu\Omega \text{ cm}$) e apresentam alta estabilidade térmica (ponto de fusão $> 1200 \text{ }^\circ\text{C}$) e química. Apesar de propriedades similares, os fosfetos exibem estrutura cristalina diferente da dos materiais anteriormente citados. Enquanto nitretos e carbetos apresentam os átomos de carbono e nitrogênio nos interstícios da rede cristalina dos átomos metálicos, o fósforo é encontrado no centro de prismas triangulares dos fosfetos. Isso se deve ao maior raio atômico do fósforo (0,109 nm) quando comparado ao do carbono (0,071 nm) e do nitrogênio (0,065 nm), que não favorece a formação da estrutura octaédrica

(OYAMA, 2003). As estruturas dos fosfetos metálicos são apresentadas na Figura 2.13.

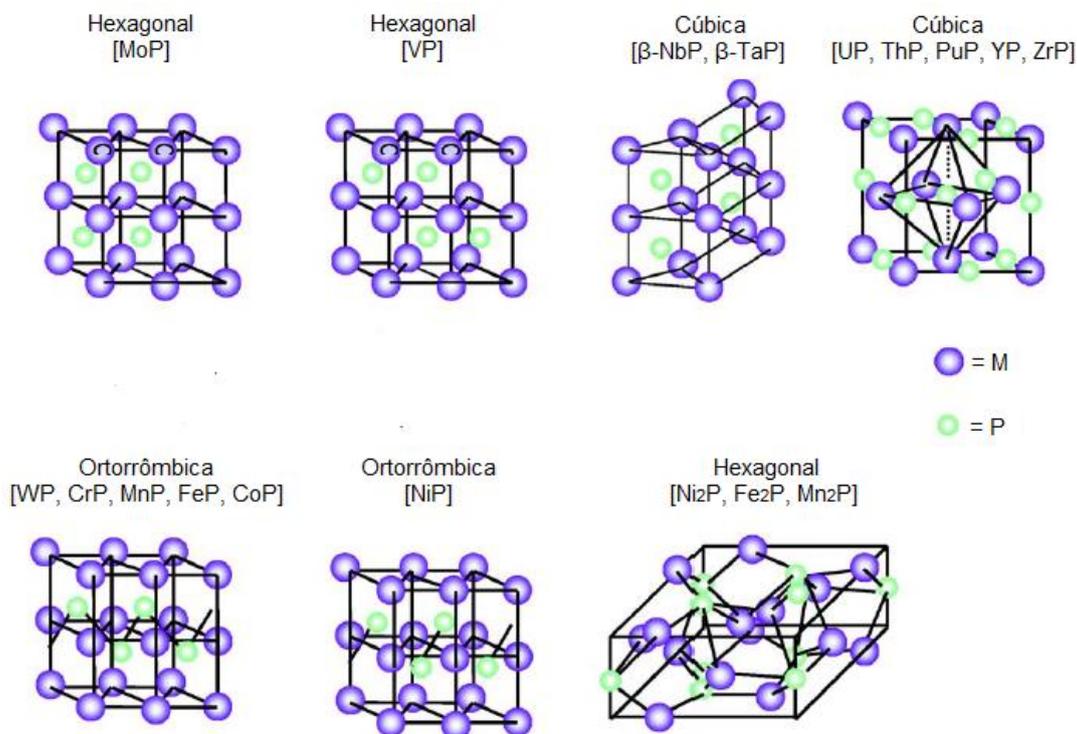


Figura 2.13: Estruturas cristalinas de fosfetos ricos em metais (adaptado de OYAMA *et al.*, 2009).

O fosfeto de níquel é o mais utilizado em reações de hidrogenação e hidrodesoxigenação. No que diz respeito à sua estrutura, o fosfeto de níquel (Ni₂P) mássico é composto por duas camadas atômicas alternadas na direção [0001] com estequiometria Ni₃P e Ni₃P₂, as quais somadas resultam na estequiometria Ni₂P (PRINS *et al.*, 2012; STINNER *et al.*, 2002; YANG *et al.*, 2006). O fosfeto de níquel apresenta dois tipos de sítios: o Ni(1) e o Ni(2), como observado na Figura 2.14. O Ni(1) é um sítio quase tetraédrico rodeado por quatro átomos mais próximos de fósforo e mais oito átomos de níquel, enquanto o Ni(2) é uma pirâmide de base quadrada rodeada por cinco átomos mais próximos de fósforo e mais 6 átomos de níquel (SWEENEY *et al.*, 1958).

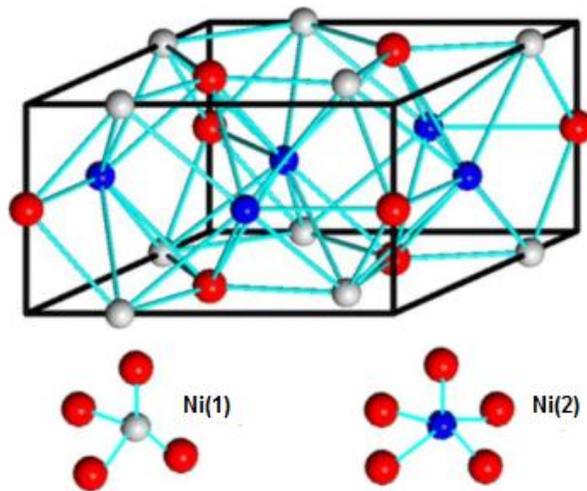


Figura 2.14: Estrutura do Ni_2P com camadas atômicas alternadas sob a direção [0001] com estequiometrias Ni_3P_2 e Ni_3P e sítios tetraédricos Ni(1) e piramidal quadrado Ni(2), respectivamente (adaptado de PRINS *et al.*, 2012).

Fosfetos podem ser sintetizados por diferentes métodos dentre os quais se podem citar:

- Reação direta entre o fósforo e o metal;
- Redução química;
- Eletrólise de sais fundidos;
- Reação de metátase (dupla troca);
- Deposição química de vapor;
- Deposição eletrolítica e não-eletrolítica;
- Redução à temperatura programa de fosfatos (TPR).

A maioria das metodologias citadas acima envolve o uso de altas temperaturas de síntese, gerando materiais com baixa área específica. Além disso, apenas a técnica de TPR permite a preparação de materiais suportados, sendo esta a sua principal vantagem na síntese de catalisadores. De modo geral, o método de redução à temperatura programada de fosfatos é realizado em duas etapas: (1) adição de fósforo a um nitrato do metal cujo fosfeto deseja-se obter, seguida de secagem e calcinação do precursor obtido e (2) TPR do produto calcinado para obtenção do fosfeto.

Dois aspectos relevantes dessa metodologia estão associados à necessidade de se empregar uma quantidade de fósforo acima da estequiométrica para obtenção da fase desejada e a utilização de altas velocidades espaciais para que a água

formada durante a redução não afete a fase do fosfeto obtida (ALEXANDER *et al.*, 2010).

2.5.1. Fosfetos na catálise

Todas as propriedades associadas aos fosfetos os tornam particularmente interessantes para catálise. Por possuírem baixo custo e serem ativos em reações de hidrotreatamento (HDT, principalmente hidrodessulfurização), o uso desses materiais em reações de hidredesoxigenação, por exemplo, vêm sendo muito investigado na comunidade científica. Entretanto a utilização de fosfetos em reações de hidrogenação ainda tem muito a ser explorada. Nas décadas de 70 e 80, o grupo de Nozaki publicou estudos sobre as propriedades catalíticas de fosfetos em reações de hidrogenação (NOZAKI e ADACHI, 1975; NOZAKI *et al.*, 1980 ; NOZAKI e TOKUMI, 1983).

Mais recentemente, ALBUQUERQUE (2016) investigou o emprego de diferentes fosfetos de metais de transição (Ni_2P , CoP , MoP , WP e Fe_2P) suportados em sílica na reação de hidrogenação do AL em fase aquosa. A 30 bar de H_2 e 125 °C, o $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ foi o que apresentou melhor desempenho com conversão de 60 % de AL. O autor atribui a diferença de atividade entre os fosfetos à diferença na natureza dos sítios, sendo que o Ni_2P apresentava interação mais fraca com os reagentes e produtos evitando o bloqueio de parte dos sítios ativos. Adicionalmente, GONÇALVES *et al.* (2017) verificou que a fase Ni_2P é muito mais ativa que a fase Ni metálica na reação de hidredesoxigenação do m-cresol. Assim sendo, muitos estudos ainda devem ser feitos empregando fosfetos em reações de hidrogenação.

2.6. Suportes

Inúmeros materiais já foram testados como suportes de catalisadores empregados na reação de hidrogenação do AL. DU *et al.* (2013), por exemplo, investigaram catalisadores de Ir suportado em nanotubos de carbono – NTC, carbono ativado, CeO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , ZnO , SiO_2 e MgO em diferentes meios (metanol, tolueno, acetona, dioxano, água e CHCl_3). A 50 °C, 20 bar de H_2 e em presença de água, o catalisador de Ir/NTC foi o único que apresentou conversão total de AL e seletividade a GVL de 99 % após apenas 1 hora de reação.

MAI (2015) estudou a reação de hidrogenação do AL a GVL empregando carbeto de molibdênio suportado também em diferentes materiais (carbono ativado - C_{ativado} , nanotubos de carbono - NTC, nanofibras de carbono – NFC, SiO_2 , SBA-15 e Al_2O_3) a 30 bar de H_2 e em temperaturas distintas (100, 150 e 200 °C). Após 6 horas de reação, ele observou que para todas as temperaturas, o Mo_2C/NTC foi o que apresentou as maiores conversões de AL. O autor acredita que o melhor desempenho do catalisador Mo_2C/NTC se deve ao efeito de confinamento das partículas no interior dos nanotubos, o que promoveu um aumento na reatividade do Mo_2C .

De fato, segundo HADDON (1993) e UGARTE *et al.* (1996) a estrutura dos NTC formada pelo enrolamento das folhas de grafeno causa uma modificação eletrônica, uma vez que os orbitais sp^2 hibridizados do carbono são deformados ocasionando um deslocamento de elétrons da parede interna para a parede externa, o que torna os canais dos nanotubos eletrodeficientes. Assim, a atividade catalítica é diretamente influenciada pela localização das partículas, uma vez que a transferência de elétrons do ou para o metal é afetada.

Como é possível notar, os nanotubos de carbono apresentam propriedades intrínsecas muito interessantes se destacando frente aos demais. Esse material tem sido empregado como suporte em muitas outras reações como hidroximetilação do guaiacol (DONGIL *et al.*, 2016), na reforma seca do metano (MA *et al.*, 2013), e hidrogenação do benzeno (YANG *et al.*, 2010) exibindo desempenho satisfatório.

2.6.1. Nanotubos de carbono

Nanotubos de carbono são materiais que apresentam estruturas com dimensões nanométricas formadas pelo enrolamento em formato cilíndrico de folhas de grafeno. Os NTC podem ser classificados de acordo com a quantidade de camadas presentes nessas estruturas, sendo divididos em duas categorias: os nanotubos de carbono de camada simples (SWCNTs, do inglês *Single-Walled Carbon Nanotubes*) ou nanotubos de carbono de múltiplas camadas (MWCNTs, do inglês *Multi-Walled Carbon Nanotubes*). Ambas as estruturas são apresentadas na Figura 2.15.

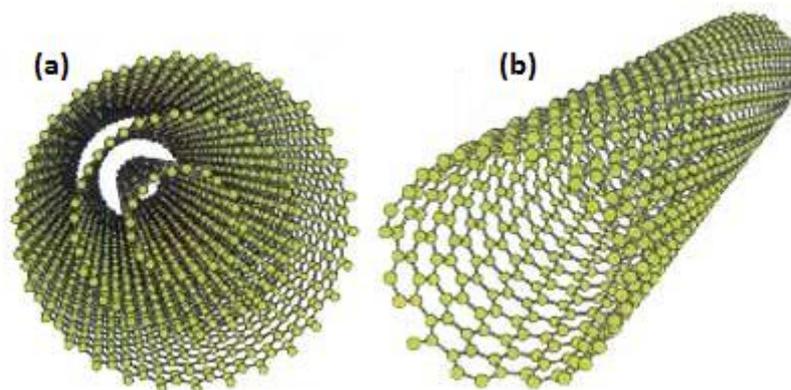


Figura 2.15: Representação esquemática de nanotubos de múltiplas camadas (a) e nanotubos de camada simples (b).

Os SWCNTs são compostos por apenas uma camada, geralmente apresentam diâmetros que variam de 0,4 – 2,5 nm e possuem comprimentos que vão de poucos microns até alguns milímetros. Já as estruturas dos MWCNTs são formadas por dois ou mais nanotubos de camada simples concêntricos mantidos juntos por forças fracas do tipo Van Der Waals, sendo a distância entre as paredes dos nanotubos igual a 0,34 nm, o mesmo espaço observado entre as folhas de grafeno da grafita. Devido à possibilidade dos nanotubos de múltiplas camadas apresentarem de duas até dezenas de paredes observa-se a existência de nanotubos de carbono com os mais diversos diâmetros, sendo que o diâmetro externo deles pode chegar a alcançar até 100 nm (SERP *et al*, 2003).

Muitas das propriedades exibidas pelos NTC estão associadas às características estruturais dos mesmos. Por possuírem uma alta razão comprimento/diâmetro que pode chegar a valores de até 1000, esses materiais unidimensionais passam a apresentar propriedades eletrônicas diferenciadas ocasionadas pelo confinamento dos elétrons ao longo de seu eixo fazendo com que os nanotubos exibam comportamento metálico ou semicondutor.

Adicionalmente, a curvatura dos NTC promove uma diferença de potencial eletrônico ocasionado pelo deslocamento da densidade dos elétrons π da cavidade interna para a externa, o que acarreta em diferentes propriedades e reatividades químicas por parte das moléculas e nanomateriais localizadas dentro e fora dos nanotubos. Esse fenômeno é conhecido por efeito de confinamento e é muito interessante à medida que a interação eletrônica entre as partículas confinadas e as paredes dos NTC modifica o comportamento redox dos metais e óxidos metálicos, o

que pode influenciar a adsorção dos reagentes e, conseqüentemente, a atividade catalítica (BLASE *et al.*, 1994; HADDON (1993); UGARTE *et al.* (1996)).

O efeito de confinamento foi comprovado por PAN e BAO (2008) ao compararem as temperaturas de redução do Fe_2O_3 quando impregnado nas paredes internas e externas dos nanotubos. O que se observou foi uma diminuição na temperatura de redução das partículas encontradas internamente em relação às depositadas externamente. Além disso, também se verificou que quanto menor tamanho do diâmetro interno dos NTC menor a temperatura de redução.

Os NTC também têm chamado a atenção por suas propriedades adsorptivas, uma vez que apresentam uma grande capacidade de interação com outras espécies que pode ser realizada tanto na superfície interna quanto na superfície externa, sendo que essa característica viabiliza o uso dos mesmos para o armazenamento de gases.

Outra propriedade que deve ser levada em consideração diz respeito à estabilidade térmica dos nanotubos durante as reações. Análises termogravimétricas demonstraram que eles se apresentam mais estáveis a oxidação que o carbono ativado. Além disso, os NTC ainda apresentam alta resistência mecânica, conferida a eles devido às ligações covalentes entre os átomos de carbono que os constituem, o que faz com que apresentem resistências com módulo de Young da ordem de tera-Pascal. Além disso, também foi demonstrado que os nanotubos apresentam boa flexibilidade e que a estrutura deles não é facilmente modificada pelo efeito da pressão (SERP *et al.*, 2003).

Os canais dos nanotubos são capazes ainda de restringir espacialmente as partículas metálicas, fazendo com que a agregação das mesmas seja dificultada quando em condições reacionais evitando, desse modo, uma possível desativação. Adicionalmente, partículas com variados tamanhos nanométricos podem ser criadas apenas pela variação do diâmetro dos tubos. Além disso, a estrutura desses materiais também proporciona uma alta dispersão. Sendo assim, os NTC se apresentam como materiais ideais para serem utilizados como suporte de catalisadores (PAN e BAO, 2008).

2.6.1.1. Métodos de incorporação de partículas metálicas em nanotubos de carbono

Diversas técnicas podem ser empregadas na incorporação de partículas metálicas nos canais dos nanotubos, tais como a troca iônica, impregnação e deposição/precipitação.

A primeira metodologia que possibilita a introdução de partículas nos canais dos nanotubos é realizada durante a própria síntese desses materiais pelo método de descarga por arco, no qual as fontes de carbono e de metal são processadas simultaneamente. Esse procedimento, entretanto, ocasiona o encapsulamento quase total das partículas metálicas no interior dos nanotubos, o que impede o acesso dos reagentes nas reações catalíticas (BHUSHAN, 2004).

As partículas metálicas podem ainda ser inseridas nos NTC através de um sal fundido. Neste método, quando os nanotubos estão abertos, o suporte é preenchido pela sucção do sal fundido ocasionado pelo fenômeno de capilaridade. O emprego desse método, no entanto, apresenta algumas restrições já os materiais devem possuir ponto de fusão compatível à resistência térmica dos NTC e alguns deles podem ainda se decompor ao fundirem. Além disso, para que os nanotubos sejam preenchidos à pressão atmosférica, o líquido deve possuir tensão superficial na faixa de $100 - 200 \text{ mN m}^{-1}$. Essa técnica compromete ainda a heterogeneidade do tamanho das partículas pela formação de nanofios metálicos e fragmentos desses que também podem bloquear a entrada dos nanotubos. Por essas razões, a utilização dessa metodologia não é a mais indicada (PAN e BAO, 2008; WANG *et al.*, 2008).

Dentre as técnicas, a impregnação se apresenta como a mais simples e versátil para proporcionar a incorporação das partículas tanto nas paredes internas quanto externas dos NTC. Esse método utiliza soluções que contem o sal precursor de diversos metais dissolvidos em diferentes solventes, tais como água, isopropanol e etanol. A baixa tensão superficial das soluções e a morfologia dos nanotubos permite o preenchimento dos mesmos por forças capilares (PAN *et al.*, 2007).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

3.1.1. Reagentes

- Nitrato de níquel hexa-hidratado (Vetec, 97 % de pureza);
- Acetato de níquel tetra-hidratado (Sigma – Aldrich, 99 % de pureza);
- Hidróxido de níquel (Sigma – Aldrich, PA);
- p – xileno anidro (Sigma – Aldrich, 98 % de pureza);
- Etanol (Merck, PA);
- Ácido nítrico 65 % (v/v) (Vetec, 65 % de pureza);
- Nanotubos de carbono de múltiplas camadas (Nanocyl, 95 % de pureza);
- Ácido levulínico (Sigma – Aldrich, 98 % de pureza);
- 1,4 – dioxano anidro (Sigma – Aldrich, 99,8 % de pureza);
- γ – valerolactona (Sigma – Aldrich, 99 % de pureza);
- 2 – metiltetrahidrofurano anidro (Sigma – Aldrich, 99 % de pureza);
- α – angélica lactona (Sigma – Aldrich, 98 % de pureza);
- Carbetto de silício (Sigma – Aldrich, mesh 200 – 450).

3.1.2. Gases

- Hidrogênio (Air Products, 99,995 % de pureza);
- Hélio (Air Products, 99,995 % de pureza);
- Nitrogênio (Air Products, 99,995 % de pureza);
- Mistura 0,5 % (v/v) O₂/N₂ (Linde Gás, 99,995 % pureza).

3.2. Métodos experimentais

3.2.1. Funcionalização dos nanotubos de carbono

Os nanotubos de carbono comerciais da Nanocyl empregados como suporte apresentam teor de carbono superior a 95 %, diâmetro externo médio de 9,5 nm e

diâmetro interno médio de 5 nm. Anteriormente à síntese dos catalisadores, os NTC foram apenas secos a 110 °C durante a noite ou funcionalizados com HNO₃ de acordo com o procedimento empregado por JIA *et al.* (2005) e WANG *et al.* (2007). Nessa metodologia, os NTC são submetidos a um tratamento oxidativo com ácido nítrico utilizando-se uma razão volume de ácido nítrico/massa de nanotubos equivalente a 50 mL HNO₃/1 g de suporte. Assim, na funcionalização, 10 g de NTC foram adicionados a 500 mL de HNO₃ 65 % em um balão de 2 L e a suspensão foi deixada sob agitação e aquecimento com refluxo em banho de silicone a uma temperatura de 90 °C por 6 horas. Posteriormente, adicionou-se água deionizada ao conjunto para diluir a amostra e foram realizadas lavagens sucessivas (cerca de 6 L) até que a solução residual apresentasse um pH neutro. Por fim, os NTC foram levados à estufa e secos por 48 horas a 110 °C.

3.2.2. Síntese dos catalisadores de níquel

Os catalisadores de níquel foram preparados pelo método de impregnação ao ponto úmido objetivando-se um teor nominal de 10 % em massa do metal. Dois parâmetros foram avaliados na síntese dos catalisadores de níquel:

1. A natureza do sal precursor de níquel: nitrato de níquel hexa-hidratado (Ni(NO₃)₂.6H₂O), acetato de níquel tetra-hidratado (Ni(CH₃COO)₂.4H₂O) e hidróxido de níquel (Ni(OH)₂);
2. O posicionamento das partículas metálicas nos NTC: dentro (*in*) ou fora (*out*) dos canais dos nanotubos de carbono.

Inicialmente, o suporte não funcionalizado foi seco a 110 °C durante a noite para retirar umidade da amostra e as soluções com as concentrações apropriadas de níquel foram preparadas. Os sais precursores de nitrato de níquel hexa-hidratado e acetato de níquel tetra-hidratado foram solubilizados em água, enquanto o hidróxido de níquel foi solubilizado em uma mistura de água (2 mL)-ácido nítrico (3 mL).

Para o preparo dos catalisadores com partículas de níquel posicionadas no interior dos canais dos nanotubos de carbono, as soluções previamente preparadas foram gotejadas ao suporte em volume inferior ao volume de poros. Durante a impregnação foram necessárias sucessivas secagens (110 °C/1 h) a fim de retirar o excesso de água. Concluída a adição de toda a solução, realizou-se uma última

secagem a 110 °C durante a noite. Por fim, as amostras foram calcinadas sob corrente de He (50 mL min⁻¹) a 300 °C (5 °C min⁻¹) por 5 horas.

Um dos catalisadores de níquel foi preparado empregando-se etanol como solvente a fim de verificar a eficácia da incorporação das partículas de níquel no interior dos nanotubos. Nesse caso, foram utilizados os nanotubos tratados com ácido nítrico (NTCt) e a dissolução do sal de níquel (nitrato de níquel hexa-hidratado) foi realizada em etanol e não em água. Segundo PAN e BAO (2008) a utilização de um solvente com menor tensão superficial como o etanol (22,4 mN m⁻¹ a 20 °C) facilitaria o preenchimento dos canais dos nanotubos.

Na síntese empregando etanol como solvente, o procedimento foi iniciado sonicando-se cerca de 5 g de NTCt em um banho de ultrassom com 80 mL de etanol para promover a separação dos emaranhados e novelos de nanotubos anteriormente à etapa de impregnação. Em seguida, o suporte foi seco a vácuo a 60 °C por 4 horas em uma estufa. Após esse tempo, o vácuo foi interrompido e os nanotubos foram mantidos a essa mesma temperatura durante a noite a fim de evaporar todo o álcool utilizado (YANG *et al.*, 2010). As etapas de impregnação e calcinação se deram da mesma maneira descrita anteriormente e as secagens intermediárias também foram realizadas em vácuo a 60 °C por 4 horas.

Visando o preparo dos catalisadores com partículas de níquel posicionadas nas paredes externas dos nanotubos, inicialmente preencheram-se os canais dos NTC com p-xileno. A escolha do p-xileno é devida às suas propriedades físicas, tais como alto ponto de ebulição (138 °C) em comparação ao da água, o que permite realizar as etapas de secagens intermediárias do material a 90 °C sem que ocorra a rápida evaporação do xileno, a imiscibilidade de ambos evitando, desse modo, a migração das espécies de níquel para o interior dos nanotubos e sua menor tensão superficial (28,3 mN m⁻¹ à 20 °C), o que favorece o preenchimento dos canais por ação das forças capilares (MAI, 2015; PAN e BAO, 2008). Realizado esse procedimento, fez-se a impregnação do metal ao suporte. A secagem durante a noite foi realizada a 150 °C com o objetivo de evaporar todo o p-xileno. Da mesma forma, as amostras foram calcinadas em corrente de He (50 mL min⁻¹, 300 °C/5 h, 5 °C min⁻¹).

A Tabela 3.1 apresenta a nomenclatura utilizada para os precursores dos catalisadores sintetizados, no qual são indicados o sal precursor de níquel (NO₃, CH₃COO ou OH), o suporte utilizado (nanotubos de carbono apenas seco (NTC) ou

nanotubos de carbono tratados com HNO₃ (NTCt)), o posicionamento da partícula metálica (dentro *IN* ou fora dos canais dos NTC *OUT*) e o tratamento utilizado pós impregnação (apenas secagem = D ou calcinação em He a 300 °C = 300).

Tabela 3.1: Precursores dos catalisadores de níquel e seus respectivos sais.

Sal precursor	Suporte	Precursor	
		Seco	Calcinado 300 °C
Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	NTC	Ni(NO ₃) ₂ /NTC _{IN_D}	Ni(NO ₃) ₂ /NTC _{IN_300}
		Ni(NO ₃) ₂ /NTC _{OUT_D}	Ni(NO ₃) ₂ /NTC _{OUT_300}
Ni(CH ₃ COO) ₂ /NTC _{IN_D}		Ni(CH ₃ COO) ₂ /NTC _{IN_300}	
Ni(CH ₃ COO) ₂ /NTC _{OUT_D}		Ni(CH ₃ COO) ₂ /NTC _{OUT_300}	
Ni(OH) ₂	NTCt	Ni(OH) ₂ /NTC _{IN_D}	Ni(OH) ₂ /NTC _{IN_300}
		Ni(OH) ₂ /NTC _{OUT_D}	Ni(OH) ₂ /NTC _{OUT_300}
Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O		Ni(NO ₃) ₂ /NTC _{tIN_D}	Ni(NO ₃) ₂ /NTC _{tIN_300}

3.2.3. Síntese do catalisador de fosfeto de níquel

O catalisador de fosfeto de níquel suportado em nanotubos de carbono foi previamente preparado e testado por FEITOSA (2016) na reação de hidredesoxigenação do guaiacol. O catalisador Ni₂P/NTC foi sintetizado pelo método de redução a temperatura programada (TPR). O procedimento de preparo foi dividido em duas etapas: a impregnação do suporte (método de impregnação ao ponto úmido) e redução do catalisador. Na primeira etapa, massas adequadas de nitrato de níquel hexa-hidratado (Ni(NO₃)₂·6H₂O) e fosfato de amônio dibásico ((NH₄)₂HPO₄) foram solubilizadas separadamente em água. A segunda solução foi gotejada na primeira, a qual foi mantida em constante agitação. Posteriormente, uma pequena quantidade de ácido nítrico (HNO₃) foi gotejada na solução resultante. Nesta etapa, o precipitado formado a partir da mistura das duas soluções foi dissolvido e a solução resultante foi utilizada para impregnação no suporte.

Os catalisadores foram preparados de modo a se obter 10 % Ni₂P. A razão molar de Ni/P foi de 0,8. Após a impregnação, o material obtido foi submetido a um tratamento térmico (500 °C/6 h) sob corrente de He (10 mL min⁻¹ por grama de amostra). Por fim, o precursor do fosfeto de níquel suportado (Ni_xP_yO_z/NTC) foi reduzido *in situ* antes de cada teste catalítico. A condição de redução utilizada foi de 650 °C (1 °C min⁻¹) sob vazão de hidrogênio puro (1 mL min⁻¹ de H₂/ mg de precursor).

3.2.4. Caracterização dos suportes, precursores e catalisadores

3.2.4.1. Redução à temperatura programada (TPR)

A técnica de redução à temperatura programada (TPR) foi empregada na determinação da temperatura de síntese dos catalisadores de níquel suportado em nanotubos de carbono, tendo sido realizada segundo a programação de temperatura esquematizada na Figura 3.1.

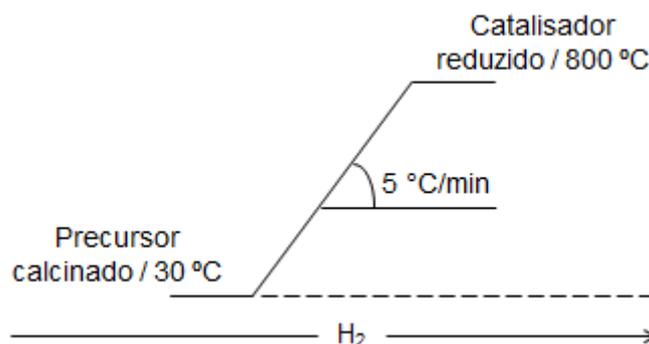


Figura 3.1: Programação de temperatura para redução dos catalisadores de níquel suportado em nanotubos de carbono.

De maneira geral, a análise consistiu em adicionar a um reator de quartzo em formato de U com 6 mm de diâmetro externo cerca de 100 mg de catalisador para que o mesmo fosse aquecido até 800 °C utilizando-se uma taxa de 5 °C min⁻¹ sob vazão de 100 mL min⁻¹ de H₂. Anteriormente à análise de TPR, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico para retirada de umidade em atmosfera de He (50 mL min⁻¹) a 150 °C por 1 hora tendo sido utilizada uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

Os gases efluentes do reator foram analisados em linha por espectroscopia de massas a fim de acompanhar a redução do óxido de níquel a partir da formação de H₂O monitorando, para isso, os sinais dos íons $m/z = 18$, 17 e 16 . À medida que em altas temperaturas o níquel pode atuar como catalisador na reação de metanação e, desse modo, vir a comprometer os NTC (YANG *et al.*, 2010), o sinal do íon $m/z = 15$ referente ao CH₄ também foi acompanhado.

Os experimentos de TPR foram realizados em uma unidade multipropósito de bancada apresentada no esquema simplificado da Figura 3.2. A unidade é bastante

versátil, pois permite que diferentes tipos de análise possam ser feitos, dependendo do gás (ou gases) selecionados.

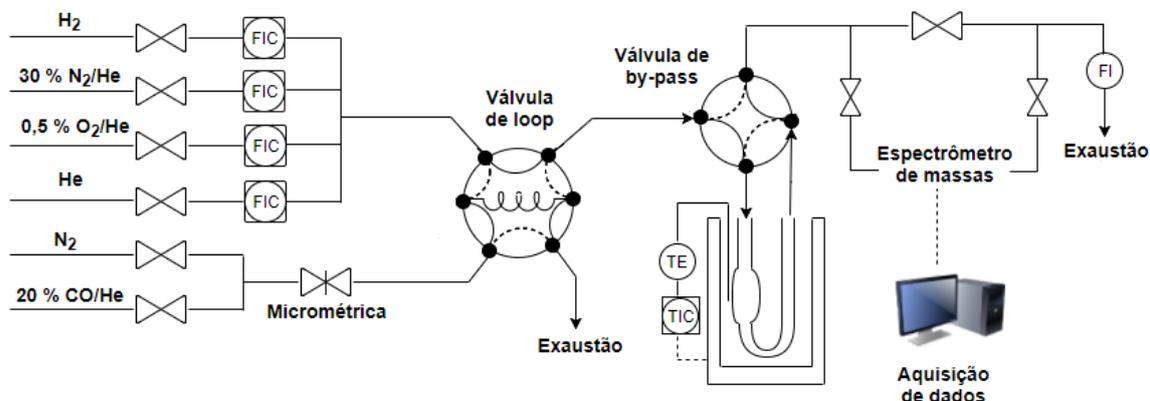


Figura 3.2: Esquema simplificado da unidade de multipropósito.

Na unidade de multipropósito, os gases H_2 , He e as misturas 30 % (v/v) N_2/He e 0,5 % (v/v) O_2/He são alimentados individualmente, sendo a corrente principal composta por apenas um deles. O ajuste da vazão dos gases é realizado por controladores de vazão mássica do tipo MKS, modelo Type 247. Há ainda a possibilidade de utilizar o gás N_2 ou a mistura 20 % (v/v) CO/He na composição da corrente de *loop*, cuja vazão é ajustada por uma válvula micrométrica.

A válvula de 6 vias, chamada de “válvula de *loop*” permite duas configurações representadas pelas linhas contínua e pontilhada. Na primeira, a corrente principal flui pelos canais da válvula sendo enviada para a válvula de *by-pass*, enquanto a corrente de *loop* passa pelo *loop* e é encaminhada à exaustão. Já na segunda configuração, há a passagem da corrente principal pelo *loop* que arrasta o gás ali contido seguindo para a válvula de *by-pass*, enquanto que a corrente de *loop* passa por um dos canais da válvula de 6 vias e é enviada a exaustão. A válvula de 4 vias ou “válvula de *by-pass*” também permite duas configurações possibilitando a passagem da corrente principal pelo reator ou diretamente para a saída de gases.

Por fim, a corrente principal segue para um espectrômetro de massas (EM) Pfeiffer Vacuum, modelo QME 200, onde uma pequena aliquota do efluente gasoso é admitido em uma *leak valve* (Granville- Phillips) para monitoramento dos sinais dos íons de interesse.

Após a síntese dos catalisadores e resfriamento do reator até temperatura ambiente e ainda em atmosfera redutora, foram injetados quatro pulsos de volume

conhecido de N₂ a fim de quantificar o grau de redução desses materiais, tendo os cálculos sido realizados de acordo com o trabalho de TEIXEIRA DA SILVA (1994). O critério admitido para escolha da temperatura de síntese de cada catalisador foi baseado no retorno a linha de base do sinal do íon m/z = 18 após o desenvolvimento do pico principal de redução.

3.2.4.2. Difração de raios X (DRX)

A identificação das fases cristalinas dos suportes, precursores e catalisadores foi realizada por difração de raios X empregando-se o método do pó usando um difratômetro modelo Miniflex da RIGAKU operado a 30 kV e 15 mA sendo a radiação incidente proveniente de um tubo de cobre (λ Cu K α = 1,5418 Å). Os dados foram adquiridos variando-se o ângulo da radiação incidente de 10° ≤ 2θ ≤ 90° em modo contínuo, com velocidade de 2° min⁻¹ e passo de 0,05°. Para a identificação das fases os difratogramas obtidos experimentalmente foram comparados com o JADE 5 e as fichas cristalográficas disponibilizadas no banco de dados ICDD (*International Centre for Diffraction Data*) utilizando o *software*.

O diâmetro dos cristalitos de todos os catalisadores foi calculado empregando-se a Equação de Scherrer:

$$D = \frac{k \times \lambda}{\beta \times \cos\theta} \quad \text{Equação 1}$$

Onde:

D = diâmetro médio de cristalito;

k = constante de proporcionalidade = 0,9 (partículas esféricas);

λ = comprimento de onda da radiação = 0,1542 nm;

β = largura à meia altura do pico.

3.2.4.3. Fisissorção de N₂

A análise textural dos suportes, precursores e catalisadores foi realizada no equipamento Micromeritics ASAP (*Accelerated Surface Area and Porosity*) modelo

2020. Anteriormente à análise de adsorção física, aproximadamente 200 mg de amostra foram submetidas a um tratamento sob vácuo a 200 °C por 18 horas de modo a garantir a desgaseificação das mesmas pela eliminação de água e outros possíveis contaminantes adsorvidos a fim de que as medidas de área específica não fossem comprometidas. Após o tratamento, as amostras foram novamente pesadas para a determinação de sua massa real. A adsorção física de N₂ a -196 °C foi então realizada após estabelecimento do equilíbrio de adsorção. A isoterma de dessorção do N₂ foi acompanhada por medidas de pressão relativa (P/P₀) e do volume adsorvido de N₂ para cada condição. A determinação da área específica foi realizada empregando-se o método de B.E.T.

3.2.4.4. Espectrometria de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)

A composição elementar dos catalisadores foi realizada por espectrometria de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado empregando-se um espectrômetro ótico ICP-OES radial, modelo Arcos, da marca Spectro. A digestão das amostras foi realizada por fusão alcalina com tetraborato de lítio, seguida de dissolução com ácido nítrico. As soluções resultantes das digestões foram utilizadas para análise que foi realizada em duplicata.

3.2.4.5. Análise termogravimétrica (ATG)

A análise termogravimétrica foi realizada com o objetivo de acompanhar as perdas de massa observadas durante o aquecimento dos precursores secos, uma vez que essas estão associadas às reações de decomposição dos diferentes sais de níquel utilizados. A análise foi realizada empregando-se um equipamento HITACHI STA 7300 sendo, para isso, utilizados cerca de 5 mg de amostra que foram aquecidas sob uma vazão de 80 mL min⁻¹ de N₂ até 1000 °C utilizando uma taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹.

3.2.4.6. Dessorção à temperatura programada (TPDe)

A fim de avaliar a decomposição dos sais precursores utilizados como fonte de níquel no preparo dos catalisadores e simular as condições de calcinação a que os

precursores secos foram submetidos, as amostras foram aquecidas até 800 °C em atmosfera de He (50 ml min⁻¹) utilizando uma taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹. Para isso, 100 mg de amostra foram adicionadas em um reator de quartzo do mesmo modo descrito no Item 3.2.4.1 para o TPR. As análises foram realizadas na unidade de multipropósito e os sinais dos íons m/z = 2 (H₂), 4 (He), 12 (C), 14 (N ou C₂H₂O), 15 (CH₄), 16 (O), 17 (OH), 18 (H₂O), 25 (C₂H₂), 28 (CO ou N₂), 30 (NO), 31(C₂H₆O), 32 (O₂), 37 (C₃H₄), 44 (CO₂), 46 (NO₂ ou CH₂O₂), 58 (C₃H₆O), 56 (C₄H₈) e 60 (C₂H₄O₂) foram monitorados continuamente no espectrômetro de massas.

A técnica de TPDe também foi empregada na determinação da natureza dos grupamentos funcionais presentes nos suportes tendo sido, para isso, monitorados os sinais dos íons m/z = 28 (CO) e 44 (CO₂).

3.2.4.7. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A identificação da natureza dos grupamentos funcionais presentes na superfície dos materiais foi realizada empregando-se a técnica de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier. A análise foi realizada em um espectrofotômetro da marca Perkin Elmer, modelo spectrum 100 equipado com um detector DTGS (sulfato de triglicina). Os espectros com transformada de Fourier na região do infravermelho foram obtidos na faixa de 500 a 4000 cm⁻¹, com um número de varreduras de 32 scans e resolução de 2 cm⁻¹, tendo sido empregadas pastilhas de KBr.

3.2.4.8. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi empregada a fim de se obter informações a respeito da qualidade dos nanotubos de carbono, assim como avaliar um possível aumento no número de defeitos nesses materiais após realização do tratamento de funcionalização com HNO₃. Os espectros foram obtidos em três regiões distintas com o objetivo de se determinar o grau de grafitação dos nanotubos pela razão entre as intensidades das bandas D e G. As análises de espectroscopia Raman foram realizadas em um espectrômetro Horiba/Jobin Yvon, modelo LabRAM HR-UV800 cuja resolução é de 1 μm³, equipado com microscópio confocal Olympus, modelo BX41,

acoplado a um detector de condutividade térmica ($T = -70\text{ }^{\circ}\text{C}$) e utilizando como fonte de excitação um laser He-Ne ($\lambda = 632\text{ nm}$). Além disso, também foi usada uma lente objetiva de 100x e tamanho de “spot” de 100 μm .

3.2.4.9. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A análise morfológica, a distribuição do tamanho de partícula e a determinação do tamanho médio de partícula foram realizadas por microscopia eletrônica de transmissão. As micrografias foram obtidas utilizando-se o microscópio Tecnai G20 FEG operando a 200 kV. As amostras foram previamente reduzidas com H_2 puro (200 mL min^{-1}) a 400 $^{\circ}\text{C}$ por 1 hora com uma taxa de aquecimento de 5 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e passivadas com uma mistura de 0,5 % (v/v) O_2/N_2 por aproximadamente 18 horas. As amostras foram então suspensas em etanol e dispersas em ultrassom por 50 minutos. Após sonicação, duas gotas foram adicionadas a rede Lacey carbon que foi levada, em seguida, para análise.

3.2.5. Testes catalíticos

3.2.5.1. Unidade de avaliação catalítica

Os testes de avaliação catalítica foram conduzidos em um reator tubular de aço inox de 9 mm de diâmetro interno e 195 mm de comprimento disposto em uma unidade automatizada de operação contínua da PID Eng&Tech, Microactivity Efficient. Três fases eram esperadas considerando-se as condições operacionais empregadas: sólida, constituída pelo leito catalítico, líquida, constituída inicialmente pela carga reacional e, em seguida, por mais os produtos de reação e gasosa, constituída pela corrente de hidrogênio que é misturada a carga líquida antes de entrar no reator.

O controle de vazão dos reagentes gasosos foi realizado por controladores de vazão da marca Bronkhorst, modelo F-211CV-500-MGD-11-K, enquanto que a introdução da carga líquida foi feita por meio de uma bomba de HPLC modelo 307 da marca Gilson. O controle de temperatura e pressão do reator pode ser realizado de maneira automática e a unidade ainda possibilita o controle de temperatura da *hot box*, o que favorece a não condensação nas tubulações e válvulas localizadas próximas ao reator.

A corrente efluente do reator foi direcionada a um separador gás-líquido que atua por intermédio de controladores de nível e temperatura. A corrente líquida proveniente do separador é enviada a um amostrador capaz de coletar até sete amostras líquidas em intervalos de tempos previamente programados. As amostras coletadas foram avaliadas em um CG-EM da marca Agilent, maiores detalhes serão apresentados no Item 3.2.5.3. A corrente gasosa é descartada, mas há a possibilidade de ser enviada a um cromatógrafo do tipo Micro GC modelo 4900 da marca Agilent. Uma representação esquemática pode ser observada na tela de controle da unidade (Figura 3.3).

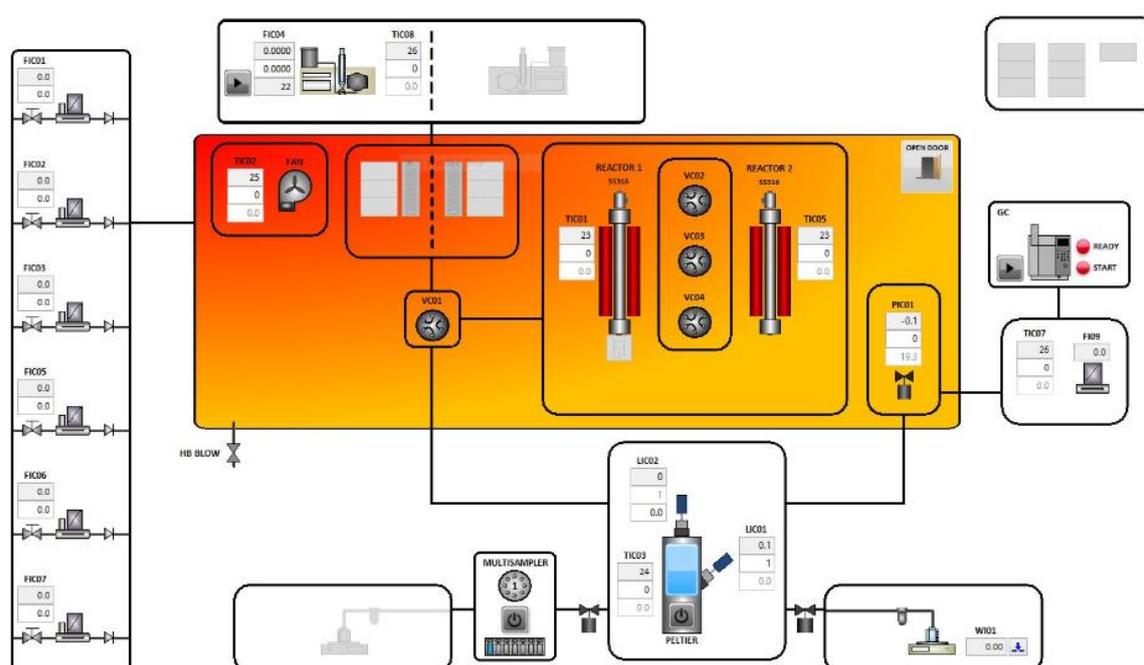


Figura 3.3: Representação esquemática da unidade de avaliação catalítica *Microactivity Efficient - PID Eng&Tech*.

3.2.5.2. Reação de hidrogenação do ácido levulínico

O procedimento de montagem do reator empregado na realização dos testes catalíticos foi realizado segundo os procedimentos recomendados pelo fabricante e por MAI (2015). O carregamento padronizado busca a minimização dos erros experimentais, o que possibilita uma comparação mais apropriada dos resultados obtidos entre os diferentes catalisadores.

De modo a garantir o posicionamento do leito catalítico na parte central do reator e isotérmica do forno, um suporte metálico foi inserido no interior do reator, no qual foi acomodada uma placa porosa que tem como objetivo manter o leito fixo durante a reação. Para os testes realizados com os catalisadores de níquel suportados em nanotubos de carbono, o leito catalítico era composto de 300 mg de precursor diluídos em 1500 mg de carbeto de silício SiC (razão 1/5), sendo que ambos apresentavam o mesmo diâmetro de partícula máximo de 74 μm (mesh 200). Já para o catalisador de fosfato de níquel suportado em nanotubos de carbono, o leito era composto de 100 ou 200 mg de precursor diluídos em 500 mg ou 1000 mg de SiC, respectivamente, de modo a manter a mesma razão de diluição.

O leito foi disposto entre duas camadas de lã de quartzo de modo a ficar imóvel no interior do reator. A fim de reduzir o volume de vazios e minimizar problemas de transferência de calor ao longo do reator foi introduzido, acima do leito catalítico, carbeto de silício SiC de diâmetro médio de partícula de 300 μm (mesh 48). Por fim, foi adicionada mais uma camada de lã de quartzo para que as partículas do SiC não entrassem em contato com as conexões do reator e, com isso, não viessem a danificá-las. A Figura 3.4 apresenta um esquema do reator carregado.

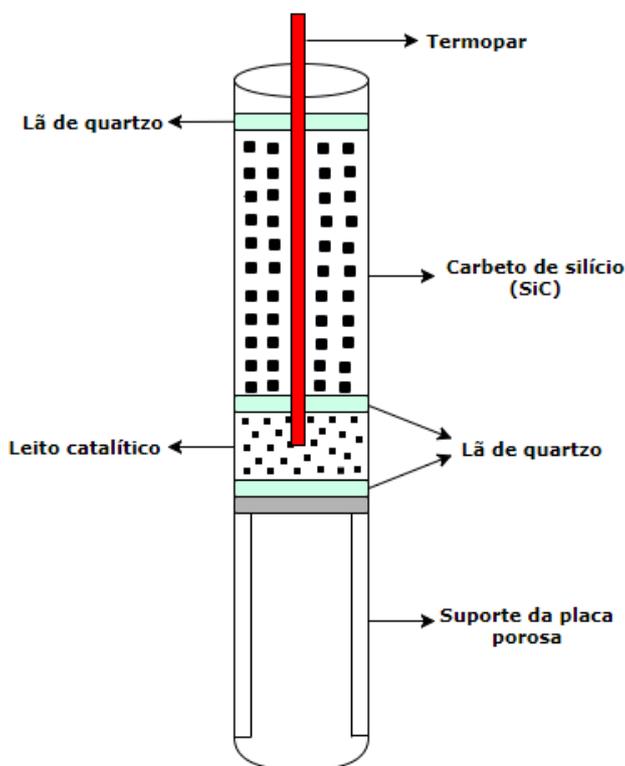


Figura 3.4: Esquema do reator carregado para a realização dos testes catalíticos.

Após carregamento e instalação do reator na unidade de avaliação catalítica, realizou-se um teste de pressão a fim de verificar e eliminar possíveis vazamentos que pudessem vir a comprometer o controle das condições reacionais. Para a realização do teste todas as válvulas de saída da unidade eram fechadas, a pressão do sistema era elevada a um valor até 20 % acima da pressão de operação (36 bar) sendo a alimentação do gás, em seguida, suspensa. O teste era aprovado caso a pressão caísse no máximo 0,3 bar durante o período de 1 hora.

Anteriormente ao início dos testes catalíticos era realizada uma purga por cerca de 10 min com uma vazão de 1 mL min⁻¹ de carga visando a substituição do solvente residual utilizado na limpeza da unidade (água) pela carga reacional que era constituída de 5 % (m/m) de ácido levulínico e 0,13 % (m/m) de 1,4-dioxano (padrão interno) em água nas tubulações e no pulmão da bomba. Esse procedimento era realizado para que a carga fosse inserida na unidade com o teor adequado de reagente. Feito isso, a programação dos testes era iniciada.

Todos os catalisadores foram reduzidos *in situ* (catalisadores de níquel = 400 °C por 1 h, 5 °C min⁻¹ e fosfeto de níquel = 650 °C, 1 °C min⁻¹) e, em seguida, resfriados sob corrente de H₂ até 75 °C. Paralelamente a pressurização da unidade, era iniciado o bombeamento da carga reacional. Durante esta etapa foi adotada uma velocidade espacial mássica (WHSV – *weight hourly space velocity*) cerca de sete vezes maior do que as condições reacionais de modo a garantir um menor tempo de contato entre os reagentes e o catalisador. O WHSV foi definido em função da vazão mássica de carga e da massa de precursor presente no leito segundo a seguinte equação:

$$\text{WHSV (h}^{-1}\text{)} = \frac{Q_{\text{carga}} \left(\frac{\text{L}}{\text{h}}\right) \times \rho_{\text{carga}} \left(\frac{\text{kg}}{\text{L}}\right) \times \text{Teor AL} \left(\frac{\% \text{ m}}{\text{m}}\right)}{m_{\text{cat}} \text{ (kg)}} \quad \text{Equação 2}$$

Onde:

Q_{carga} = vazão de carga reacional (L/h) que muda de acordo com o WHSV utilizado;

ρ_{carga} = densidade da carga (1 kg L⁻¹);

Teor AL na carga reacional = 5 % (m/m);

m_{cat} = massa de catalisador (0,0001, 0,0002 ou 0,0003 kg).

A etapa seguinte, de estabilização, consistiu em acertar as vazões de gás e líquido para as condições reacionais bem como elevar gradualmente a temperatura do reator até o valor desejado para a reação. Essas condições foram mantidas no sistema até que todo o volume presente anteriormente na unidade fosse substituído pela carga reacional nas condições de estado estacionário. Somente depois de assegurada essa condição foi realizada a etapa de amostragem, na qual se coletavam amostras líquidas de 1,5 mL a cada 1 hora. Os testes empregando os catalisadores de níquel suportado em nanotubos de carbono foram realizados utilizando um valor de WHSV de 1 h^{-1} , sendo as demais condições reacionais apresentadas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Condições gerais para os testes com os catalisadores de níquel suportado em nanotubos de carbono.

Leito	300 mg de precursor e 1500 mg de SiC (dp < 74 μm)
Redução	200 mL min^{-1} H_2 5 $^\circ\text{C min}^{-1}$ até T_{red} , $T_{red} = 400 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h, $T_{hot\ box} = 150 \text{ }^\circ\text{C}$
Resfriamento	100 mL min^{-1} H_2 $T = 75 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{hot\ box} = 50 \text{ }^\circ\text{C}$
Pressurização	70 mL min^{-1} H_2 , 0,7 mL min^{-1} de carga reacional $T = 75 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{hot\ box} = 50 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 30 \text{ bar}$
Estabilização	50 mL min^{-1} H_2 , 0,1 mL min^{-1} de carga reacional 5 $^\circ\text{C min}^{-1}$ até $T_{reação}$, $T_{reação} = 180 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{hot\ box} = 50 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 30 \text{ bar}$ WHSV = 1 h^{-1} , razão volumétrica $\text{H}_2/\text{carga} = 500$ Volume bombeado durante a estabilização = 12 mL

Os testes com fosfato de níquel suportado em nanotubos de carbono foram realizados utilizando-se valores de WHSV de 1, 5, 7,5 e 10 h^{-1} . As condições reacionais dos testes empregando os fosfatos de níquel suportado em nanotubos de carbono podem ser observadas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3: Condições gerais para os testes com o fosfeto de níquel suportado em nanotubos de carbono.

Leito	100 ou 200 mg de precursor e 500 ou 1000 mg de SiC (dp < 74 µm)
Redução	1 mL min ⁻¹ H ₂ / mg de precursor 1 °C min ⁻¹ até T _{red} , T _{red} = 650 °C, T _{hot box} = 150 °C
Resfriamento	100 mL min ⁻¹ N ₂ T = 75 °C , T _{hot box} = 50 °C
Pressurização	47 mL min ⁻¹ H ₂ , 0,47 mL min ⁻¹ de carga reacional (WHSV = 1 h ⁻¹) 117 mL min ⁻¹ H ₂ , 1,17 mL min ⁻¹ de carga reacional (WHSV = 5 h ⁻¹) 175 mL min ⁻¹ H ₂ , 1,75 mL min ⁻¹ de carga reacional (WHSV = 7,5 h ⁻¹) 200 mL min ⁻¹ H ₂ , 2,33 mL min ⁻¹ de carga reacional (WHSV = 10 h ⁻¹) T = 75 °C , T _{hot box} = 50 °C, P = 30 bar
Estabilização	33 mL min ⁻¹ H ₂ , 0,067 mL min ⁻¹ de carga reacional (WHSV = 1 h ⁻¹) 83 mL min ⁻¹ H ₂ , 0,167 mL min ⁻¹ de carga reacional (WHSV = 5 h ⁻¹) 125 mL min ⁻¹ H ₂ , 0,25 mL min ⁻¹ de carga reacional (WHSV = 7,5 h ⁻¹) 167 mL min ⁻¹ H ₂ , 0,33 mL min ⁻¹ de carga reacional (WHSV = 10 h ⁻¹) 5 °C min ⁻¹ até T _{reação} , T _{reação} = 180 °C , T _{hot box} = 50 °C, P = 30 bar razão volumétrica H ₂ /carga = 500 Volume bombeado durante a estabilização = 12 mL
Amostragem	6 h sob as mesmas condições de estabilização

Após a realização dos testes catalíticos, a unidade era submetida a uma etapa de limpeza que era dividida em três seções: na primeira delas o solvente era bombeado (0,4 mL min⁻¹) por 240 minutos estando o reator a 70 °C e pressurizado com 4 bar de N₂ (25 mL min⁻¹); na segunda seção, que durava 150 minutos, mantinha-se a vazão de solvente, despressurizava-se a unidade e elevava-se a temperatura do reator até 105 °C (2,5 °C min⁻¹) paralelamente ao aquecimento da *hot box* até 100 °C (2,5 °C min⁻¹), já na última seção resfriava-se o reator e a *hot box* e secava-se a unidade com N₂ (50 mL min⁻¹) por 120 minutos.

3.2.5.3. Análises cromatográficas e espectrometria de massas – Identificação e quantificação dos produtos

Os componentes presentes nas amostras líquidas coletadas foram analisados por cromatografia gasosa e espectrometria de massas empregando-se um equipamento CG-EM da marca Agilent, modelo 7890 – 5975C, que dispõe de um injetor automático, um detector de ionização de chama (FID) e um detector seletivo de

massas. Para a realização da análise foi utilizada uma coluna cromatográfica VF-WaxMs de 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura de filme, sendo a fase estacionária polietilenoglicol.

O método cromatográfico utilizado foi desenvolvido por MAI (2015), tendo sido empregada uma vazão de 1,7 mL min⁻¹ de He como gás de arraste, uma razão de divisão (*Split*) de 1:100, temperaturas do injetor e do detector (FID) de 250 e 300 °C, respectivamente, enquanto a interface entre o CG/EM foi mantida a 250 °C. O forno foi programado de acordo com o esquema observado na Figura 3.5.

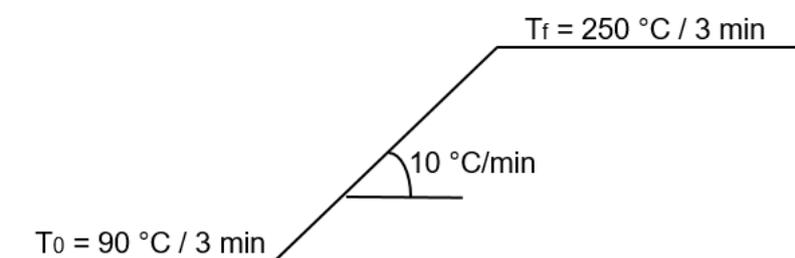


Figura 3.5: Programação de temperatura do forno utilizada durante as análises cromatográficas.

Visando amenizar possíveis interferências nas análises cromatográficas utilizou-se o método de adição do padrão interno durante o preparo da carga reacional. Para tal foi adicionado 0,13 % (m/m) de 1,4-dioxano a solução de 5 % (m/m) de ácido levulínico em água. Dessa forma, sabendo que o volume do reator é constante, a conversão de AL pode ser calculada da seguinte forma:

$$X_{AL}(\%) = \frac{C_{AL,0} - C_{AL,t}}{C_{AL,0}} \times 100 \quad \text{Equação 3}$$

Como a razão entre as áreas de ácido levulínico e 1,4-dioxano apresenta comportamento linear em relação à concentração de ácido levulínico, então é possível afirmar que:

$$\frac{A_{AL}}{A_{PI}} = f \times C_{AL,t} \quad \text{Equação 4}$$

Assim, a conversão pode ser reescrita da seguinte maneira:

$$X_{AL}(\%) = \frac{\left[\left(\frac{1}{f} \times \frac{A_{AL}}{A_{PI}} \right)_0 - \left(\frac{1}{f} \times \frac{A_{AL}}{A_{PI}} \right)_t \right]}{\left(\frac{1}{f} \times \frac{A_{AL}}{A_{PI}} \right)_0} \times 100 \quad \text{Equação 5}$$

Uma vez que o fator f é constante, a equação fica:

$$X_{AL}(\%) = \frac{\left[\left(\frac{A_{AL}}{A_{PI}} \right)_0 - \left(\frac{A_{AL}}{A_{PI}} \right)_t \right]}{\left(\frac{A_{AL}}{A_{PI}} \right)_0} \times 100 \quad \text{Equação 6}$$

Onde:

X_{AL} = Conversão de ácido levulínico (%);

C_{AL} = concentração de ácido levulínico (mol L^{-1});

f = fator cromatográfico (L mol^{-1});

A_{AL} = Área cromatográfica do ácido levulínico (U.A.);

A_{PI} = Área cromatográfica do padrão interno (1,4-dioxano) (U.A.);

0 = referente à condição inicial (carga);

t = referente à um tempo qualquer.

A distribuição dos produtos obtidos P_i (%) foi determinada utilizando-se a Equação 7.

$$P_i(\%) = \frac{A_i}{\sum_{i=1}^n A_i} \times 100 \quad \text{Equação 7}$$

Sendo que,

A_i = Área cromatográfica do composto i nos produtos;

$\sum_{i=1}^n A_i$ = Somatório das áreas cromatográficas dos n produtos identificados.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterizações dos suportes

4.1.1. Difração de Raios X (DRX)

Os perfis de difração dos nanotubos comerciais antes e após tratamento oxidativo podem ser vistos na Figura 4.1. A análise dos difratogramas permite notar que o tratamento realizado não afetou os nanotubos, já que o posicionamento das linhas de difração características desse material observadas em 26°, 43,3°, 54,5° e 78,9° correspondentes aos planos (0 0 2), (1 0 0), (0 0 4) e (0 0 6) não sofreram alteração (BELIN *et al.*, 2005).

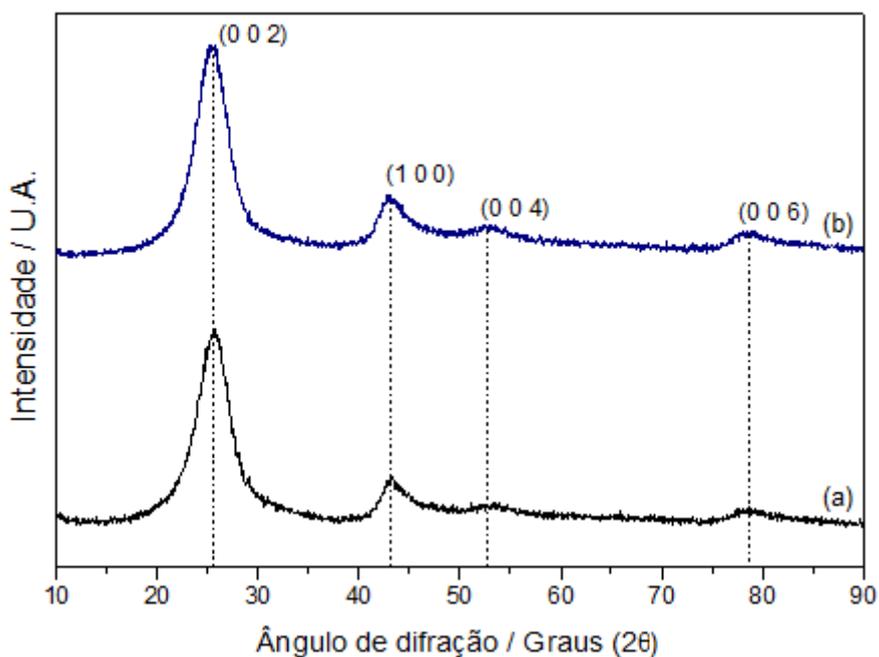


Figura 4.1: Perfis de difração de raios X dos NTC (a) e dos NTCt (b).

Informações adicionais como o grau de pureza e a presença de defeitos dos materiais podem ainda ser obtidas a partir da análise de DRX. Segundo PENG e LIU (2006) há uma relação direta entre a razão das intensidades dos picos (1 0 0) e (0 0 2) e o aumento de defeitos nos nanotubos. A Tabela 4.1 apresenta os valores de I_{100}/I_{002} para os NTC comerciais e tratados. É possível observar um pequeno aumento no valor dessa razão para os nanotubos que sofreram tratamento químico, o que sugere um aumento no número de defeitos desse material. Em relação à pureza não é possível

observar outras fases por DRX, o que significa dizer que, caso existam impurezas, elas não apresentam cristalinidade.

Tabela 4.1: Razões entre as intensidades dos picos (1 0 0) e (0 0 2) dos NTC e NTCt obtidas por DRX.

Amostra	I_{100}/I_{002}
NTC	0,23
NTCt	0,26

4.1.2. Fisissorção de N₂

Os resultados das análises de fisissorção de N₂ dos nanotubos de carbono comerciais e tratados com ácido nítrico são apresentados na Tabela 4.2. O aumento no valor da área específica dos NTCt sugere que tratamento oxidativo realizado foi eficaz, pois provavelmente resultou na abertura das extremidades desses materiais

Tabela 4.2: Áreas específicas dos NTC e NTCt.

Amostra	Área específica (m²/g)
NTC	287
NTCt	378

De acordo com os padrões da IUPAC, isotermas de materiais de carbono (Figura 4.2) são classificadas como sendo do tipo IV e, para o caso dos nanotubos, a histerese formada é do tipo H1 (poros regulares de formato cilíndrico ou poliédrico de extremidades abertas). Os nanotubos de carbono que foram submetidos ao tratamento ácido apresentam isoterma com o mesmo perfil observado para os comerciais.

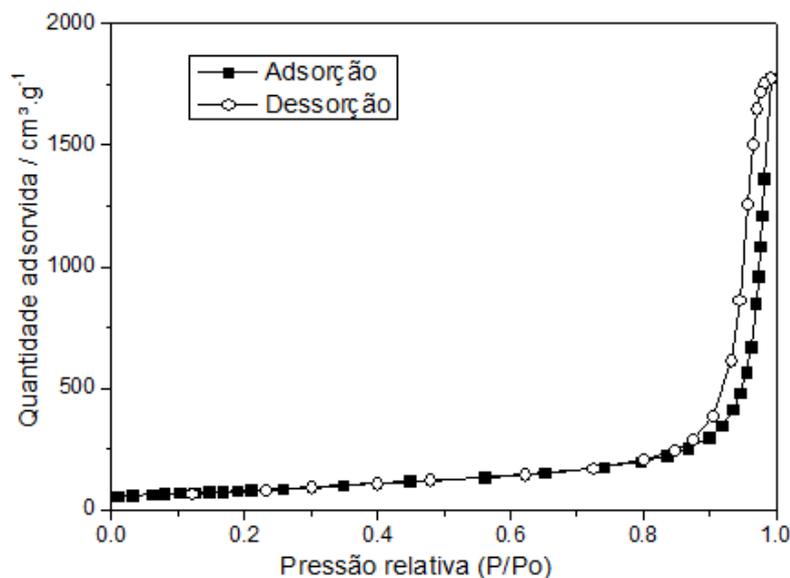


Figura 4.2: Isoterma de adsorção-dessorção de N₂ a -196 °C dos NTC.

4.1.3. Decomposição à temperatura programada (TPDe)

A verificação e identificação dos grupamentos funcionais presentes na superfície dos nanotubos de carbono foi realizada empregando-se a técnica de decomposição à temperatura programada, que permite inferir sobre a natureza dos grupamentos oxigenados por análise dos perfis de formação de CO e CO₂. Grupos oxigenados existem naturalmente em materiais à base de carbono em virtude de sua exposição à atmosfera (FIGUEIREDO e PEREIRA, 2010) ou ainda a partir de tratamentos oxidativos (WANG *et al.*, 2007; NASEH *et al.*, 2009). As faixas de temperatura em que esses compostos são liberados estão relacionadas à sua natureza.

De modo geral, a formação de CO está associada à decomposição de anidridos, fenóis e carbonilas/quinonas observada nas faixas de temperatura: 400 – 600 °C, 500 – 650 °C e 650 – 1000 °C, respectivamente. Já a formação de CO₂ se deve a decomposição de ácidos carboxílicos, anidridos e lactonas no intervalo de 200 a 800 °C na ordem anteriormente mencionada (FIGUEIREDO e PEREIRA, 2010; ZHOU *et al.*, 2007).

As Figuras 4.3 e 4.4 apresentam os perfis de formação de CO e CO₂ observados para os NTC comerciais e para os NTC tratados, respectivamente.

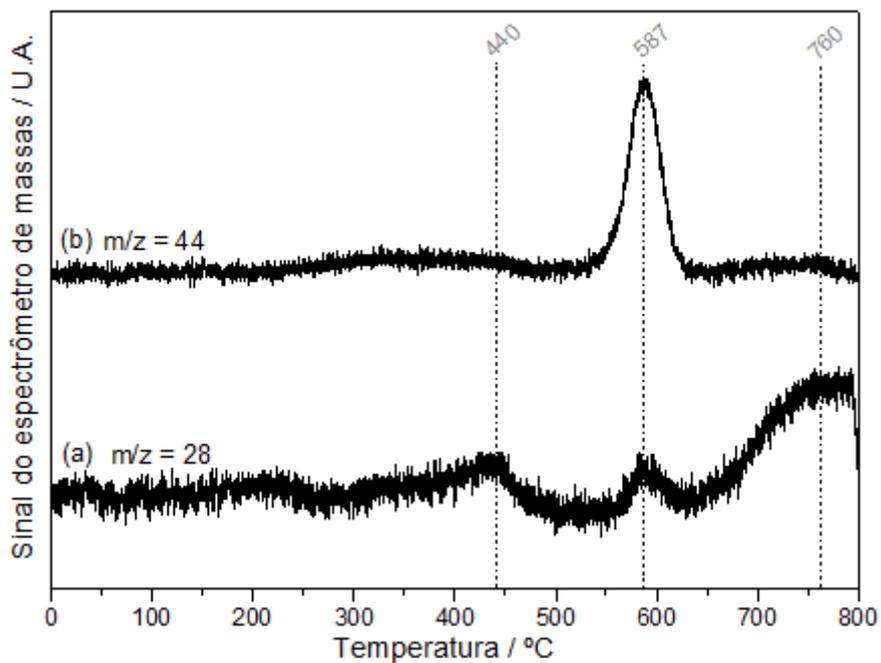


Figura 4.3: Perfis de formação de CO (a) e CO₂ (b) obtidos durante a decomposição térmica dos NTC.

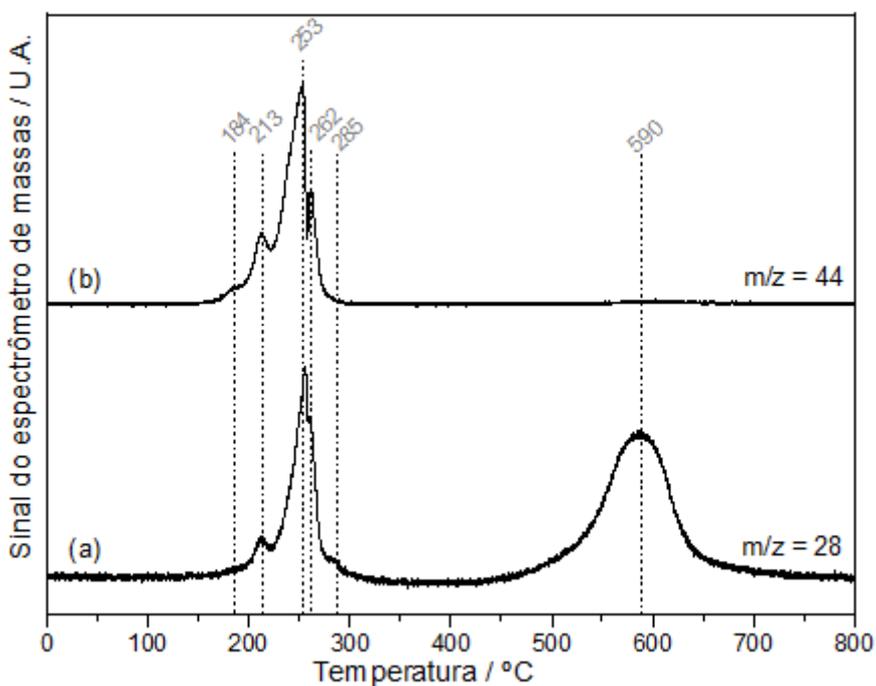


Figura 4.4: Perfis de formação de CO (a) e CO₂ (b) obtidos durante a decomposição térmica dos NTCt.

Os NTC exibem um perfil de dessorção de CO₂ com um único pico intenso em 587 °C associado à presença principalmente de lactonas, enquanto os picos referentes ao CO apresentam baixa intensidade e encontram-se em três temperaturas

distintas (440, 587 e 760 °C) ocasionadas pela decomposição de anidridos, fenóis e ácidos carboxílicos, respectivamente. A baixa intensidade do sinal relativo ao CO sugere que anidridos, fenóis e ácidos carboxílicos se encontram presentes em baixas concentrações.

Por outro lado, os perfis de formação de CO e CO₂ dos NTCt são diferentes dos observados para os nanotubos de carbono comerciais, sugerindo que o tratamento oxidativo conduziu à criação de novos grupamentos na superfície desses materiais. A decomposição do CO dos NTCt ocorre na faixa de temperatura de 200 – 300 °C e a 590 °C. A comparação entre os perfis de CO e CO₂ sugere que a presença de CO a baixas temperaturas se deve a contribuição da fragmentação do CO₂ (CO₂ → CO• + O•). Já a formação do CO em temperaturas mais elevadas é devida aos fenóis. Os picos relativos à formação de CO₂ são observados entre 180 e 280 °C e este intervalo de temperatura corresponde, principalmente, à decomposição de ácidos carboxílicos. Sendo assim, pode-se supor que os NTC apresentam em sua superfície essencialmente lactonas e ácidos carboxílicos, enquanto os NTCt possuem fenóis e ácidos carboxílicos.

4.1.4. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de FTIR foi utilizada de modo a complementar a análise de TPDe dos nanotubos de carbono. Os objetivos principais foram avaliar que de fato houve a formação de novos grupos oxigenados a partir do tratamento oxidativo, assim como o aumento de defeitos nesses materiais. Os espectros obtidos para os NTC comerciais e tratados podem ser vistos na Figura 4.5.

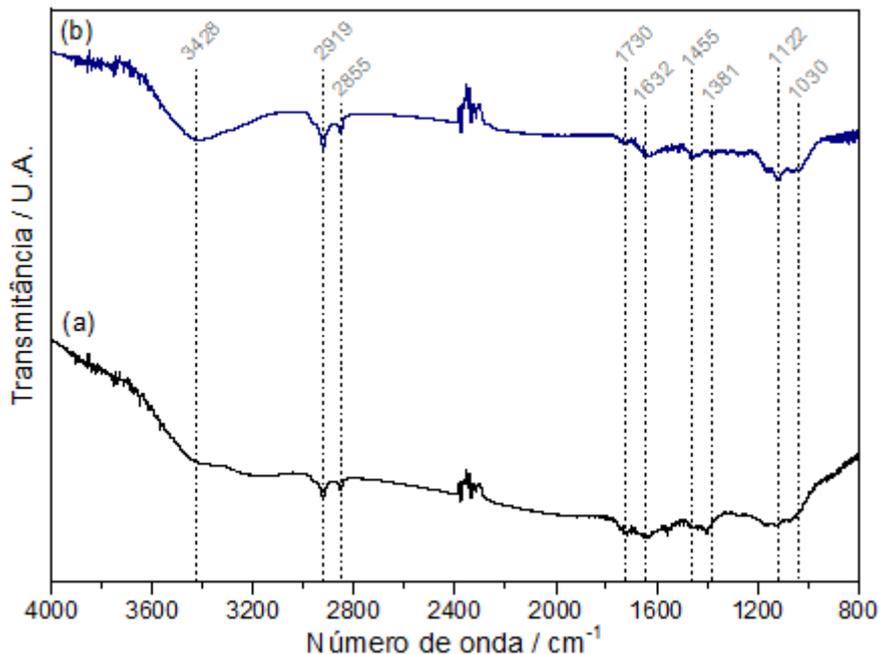


Figura 4.5: Espectros de FTIR dos NTC (a) e NTCt (b).

A primeira e mais acentuada banda que se observa está presente em ambos os espectros por volta de 3430 cm^{-1} . Esta banda é associada ao modo de estiramento da ligação O-H ($\nu\text{O-H}$) de grupamentos OH isolados e/ou presentes em grupos carboxílicos ou na água adsorvida. Os estiramentos de carbono-hidrogênio ($\nu\text{C-H}$) relacionados às bandas 2919 e 2855 cm^{-1} aparecem devido à presença de carbonos com hibridização sp^3 , que estão associados aos defeitos encontrados nos NTC.

As bandas sutis em 1730 e 1632 cm^{-1} referem-se aos estiramentos carbono-oxigênio ($\nu\text{C=O}$) típicos de grupamentos carboxílicos e de cetona/quinona, além disso, essas bandas também se devem as ligações C=C de anéis aromáticos. Já a presença de bandas no intervalo de $1500 - 950\text{ cm}^{-1}$ confirma a existência de ligações C-O. Na região de $1500 - 1300\text{ cm}^{-1}$ podem ainda ser observadas bandas relacionadas à deformação das ligações C-H ($\delta\text{C-H}$) que também são associadas à deformação dos nanotubos de carbono (STOBINSKI *et al.*, 2010).

A comparação entre os espectros dos NTC e NTCt sugere que não há diferença significativa em relação aos grupamentos presentes na superfície desses dois materiais, exceto pela região $1200 - 1000\text{ cm}^{-1}$. O fato das intensidades das bandas relacionadas à presença de grupos carboxílicos e cetona/quinona, bem como as bandas referentes aos defeitos dos nanotubos não terem apresentado aumento na intensidade preconizam a inserção em pequena concentração de grupos funcionais na

superfície dos tubos e também não indicam um aumento expressivo no número de defeitos desses materiais. A única diferença entre os espectros é observada na banda localizada em 1122 cm^{-1} que é mais acentuada nos NTCT, indicando a presença de mais ligações do tipo C-O. Esse resultado está de acordo com o observado por TPDe, já que o perfil de formação de CO é muito mais intenso para os nanotubos tratados quando comparados aos nanotubos comerciais.

4.1.5. Espectroscopia Raman

A Figura 4.6 apresenta os espectros Raman dos NTC comerciais e dos NTC tratados. Em ambos é possível observar a presença de duas bandas: uma em torno de 1330 cm^{-1} e outra próxima a 1600 cm^{-1} . A banda localizada em 1330 cm^{-1} , chamada de banda D, está relacionada à desordem da estrutura cristalina do material, isto é, a presença de defeitos como curvaturas, carbono amorfo (hibridização sp^3), aberturas, bifurcações. Já a banda localizada entre $1570 - 1600\text{ cm}^{-1}$, chamada de banda G, está associada aos carbonos não defeituosos (hibridização sp^2) (BELIN *et al.*, 2005; DRESSELHAUS *et al.*, 2010; LEHMAN *et al.*, 2011).

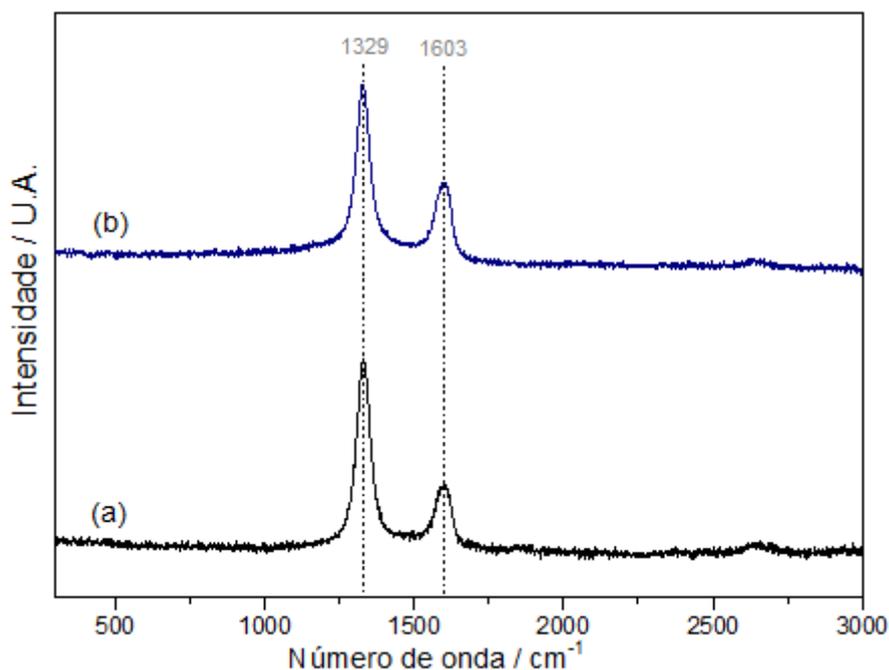


Figura 4.6: Espectros Raman dos NTC (a) e dos NTCT (b).

Os espectros obtidos permitem calcular o grau de grafitação dos materiais a partir da razão entre a intensidade das bandas D e G (I_D/I_G). Quando se tem, por

exemplo, nanotubos de carbono “perfeitos” esta razão assume um valor nulo, enquanto que os nanotubos que contem imperfeições, como aqueles que passaram por tratamentos oxidativos, tendem a apresentar valores superiores a um (KIM *et al.*, 2007; JORIO *et al.*, 2007). A Tabela 4.3 mostra os valores médios das razões obtidas para três regiões distintas dos materiais.

Tabela 4.3: Razões entre as intensidades das bandas D e G obtidas por Raman dos NTC e NTCt.

Amostra	I_D/I_G
NTC	2,71
NTCt	2,91

A comparação entre as razões exibidas na Tabela 4.3 evidencia um aumento, mesmo que não muito significativo no número de defeitos dos NTC funcionalizados em relação aos NTC comerciais, o que pode ter sido ocasionado pela inserção de grupos funcionais na superfície dos nanotubos durante o tratamento oxidativo (PENG *et al.*, 2006). Essa suposição está de acordo com os resultados observados de TPDe e as mudanças na região de $1200 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ no FTIR. Além disso, nota-se que os nanotubos comerciais por si só já apresentam defeitos uma vez que a razão I_D/I_G é superior a um. Isso provavelmente se deve a etapas de purificação subsequentes à síntese desses materiais ou ainda as técnicas de fabricação empregadas.

Resumidamente, os resultados obtidos por DRX, FTIR, TPDe e Raman indicam que o tratamento oxidativo a que os nanotubos foram submetidos ocasionou um aumento no número de defeitos desses materiais e inserção de grupamentos funcionais.

4.2. Caracterizações dos precursores secos

4.2.1. Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X dos precursores secos $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{NTC}_{\text{IN}_D}$, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{NTC}_{\text{IN}_D}$, $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NTC}_{\text{IN}_D}$ e $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{NTC}_{\text{OUT}_D}$, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{NTC}_{\text{OUT}_D}$, $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NTC}_{\text{OUT}_D}$ são apresentados na Figura 4.7.

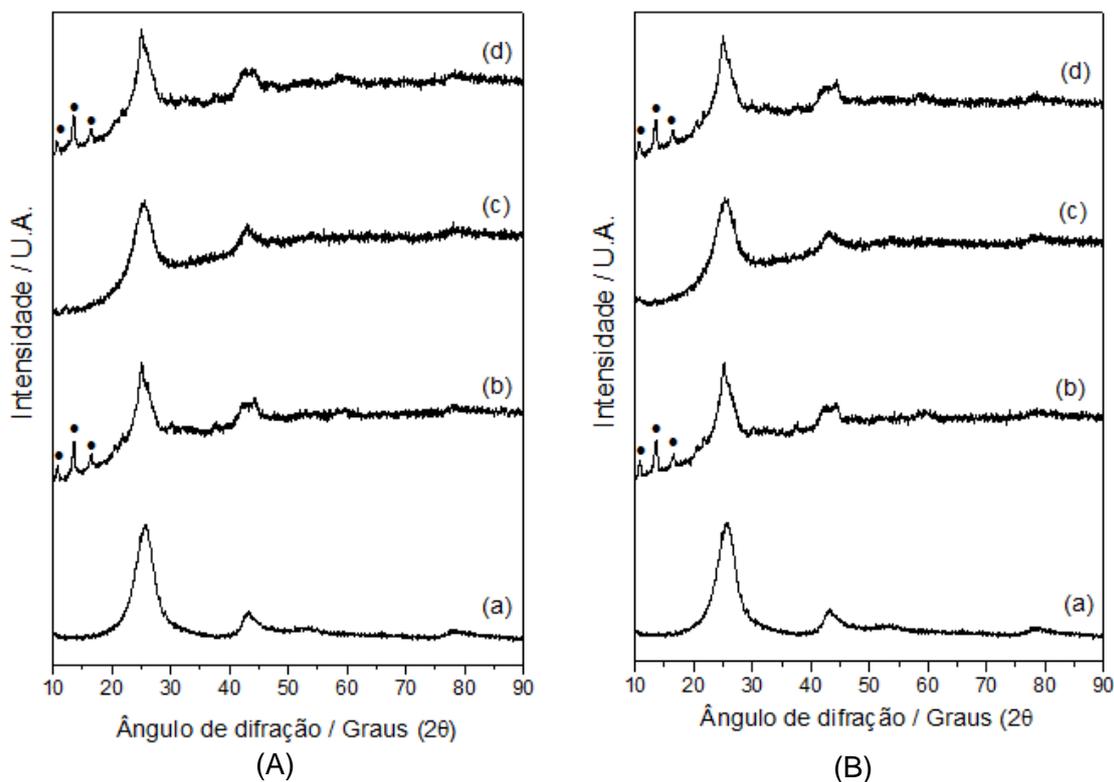


Figura 4.7: Difratogramas de raios X dos NTC (a), amostras secas *in* (A) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{NTC}_{\text{IN}_D}$ (b), $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{NTC}_{\text{IN}_D}$ (c) e $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NTC}_{\text{IN}_D}$ (d) e amostras secas *out* (B) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{NTC}_{\text{OUT}_D}$ (b), $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{NTC}_{\text{OUT}_D}$ (c) e $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NTC}_{\text{OUT}_D}$ (d)

A análise dos difratogramas indica que, para as amostras impregnadas com o mesmo sal, não há diferença significativa entre as amostras com níquel dentro ou fora dos nanotubos. A mesma constatação pode ser feita para as amostras preparadas com os sais precursores de nitrato e hidróxido de níquel. A semelhança entre os difratogramas dessas amostras se deve provavelmente à influência do grupo nitrato, ocasionada pela dissolução do sal de hidróxido de níquel em ácido nítrico diluído durante a etapa de preparação. De fato, em ambos os difratogramas observa-se a presença das difrações características do hidróxido de nitrato de níquel hidratado ($\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (PDF 27-0952) localizadas em $2\theta = 10,9^\circ$, $13,5^\circ$ e $16,4^\circ$ correspondentes aos planos (2 0 0), (-2 0 2) e (3 0 0).

Os perfis de difração de raios X das amostras $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{NTC}_{\text{IN}_D}$, $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NTC}_{\text{IN}_D}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{NTC}_{\text{OUT}_D}$ e $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NTC}_{\text{OUT}_D}$ evidenciam a presença do hidróxido de nitrato de níquel hidratado no intervalo de $10^\circ \leq 2\theta \leq 20^\circ$ se comparados ao das amostras preparadas com acetato de níquel. Isto é um indicativo da presença

de partículas de Ni com maiores tamanhos de cristalito, o que resulta numa menor dispersão de níquel nos catalisadores preparados com os sais de nitrato e hidróxido de níquel.

O difratograma de raios X da amostra $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{NTC}_{\text{IN}_D}$ pode ser encontrada no Apêndice A e apresenta as mesmas linhas de difração observadas para a amostra $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{NTC}_{\text{IN}_D}$.

O perfil de difração de raios X do precursor $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{NTC}$ pode ser visto na Figura 4.8, onde se observa somente as linhas referentes ao suporte sugerindo que a fase $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z$ presente é não cristalina ou apresenta cristalitos com tamanho inferior ao limite de detecção, o que está de acordo com outros trabalhos da literatura (TEIXEIRA DA SILVA *et al.*, 2011; FEITOSA *et al.*, 2016).

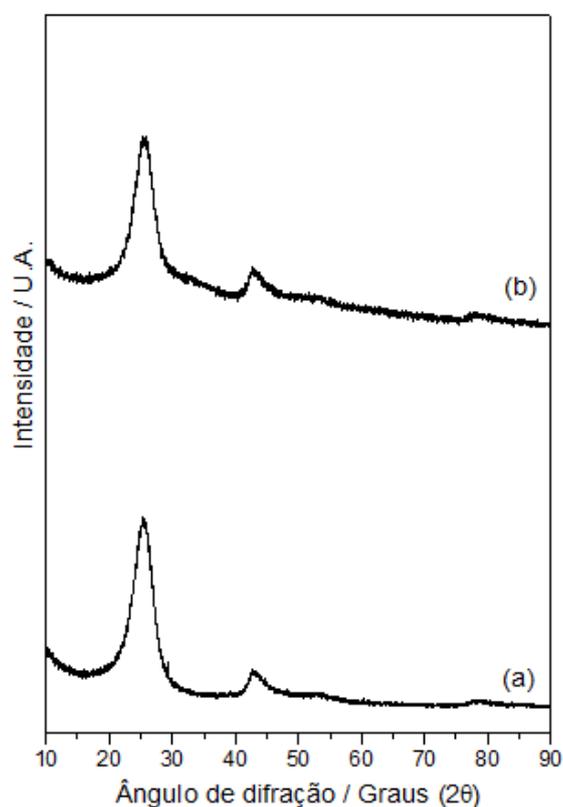


Figura 4.8: Difratogramas de raios X dos NTC (a) e do precursor $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{NTC}$ (b).

4.2.2. Fisissorção de N_2

As isotermas de fisissorção de N_2 das amostras secas impregnadas com Ni são semelhantes às observadas para os nanotubos de carbono, contudo, os valores de

área específica são muito inferiores aos obtidos para o suporte, como pode ser visto na Tabela 4.4. A redução nos valores de área específica destas amostras se deve, possivelmente, ao bloqueio dos poros dos nanotubos pelos sais de níquel (SUTTISAWAT *et al.*, 2009).

Tabela 4.4: Áreas específicas dos precursores secos.

Amostra	Área específica (m²/g)
NTC	278
Ni(NO ₃) ₂ /NTC _{IN_D}	194
Ni(CH ₃ COO) ₂ /NTC _{IN_D}	184
Ni(OH) ₂ /NTC _{IN_D}	197
Ni(NO ₃) ₂ /NTC _{OUT_D}	190

4.2.3. Análise termogravimétrica (ATG)

A análise termogravimétrica das amostras secas foi realizada com o objetivo de acompanhar as perdas de massas durante a decomposição dos sais precursores utilizados na síntese dos catalisadores. A análise térmica diferencial (DTG) fornece ainda informações a respeito das temperaturas nas quais essas perdas são mais significativas. Os termogramas e derivadas das curvas de perda de massa obtidos para as amostras Ni(NO₃)₂/NTC_{IN_D}, Ni(OH)₂/NTC_{IN_D} e Ni(CH₃COO)₂/NTC_{IN_D} podem ser vistos nas Figuras 4.9, 4.10 e 4.11, respectivamente. Os perfis das amostras *out* podem ser encontrados no Apêndice A deste trabalho e são similares aos das amostras *in*.

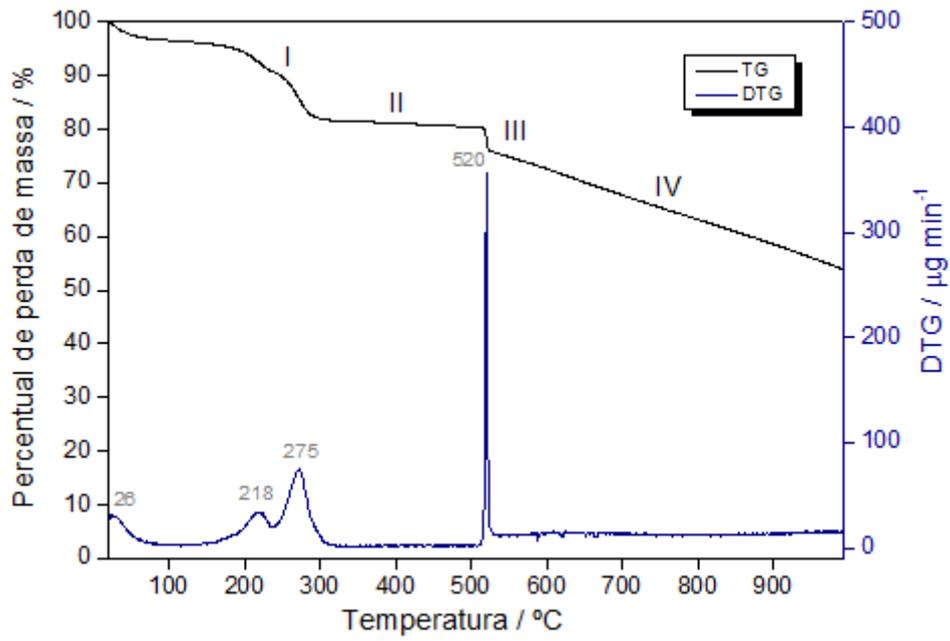


Figura 4.9: Termograma e derivada da perda de massa da amostra $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{NTC}_{\text{IN}_D}$.

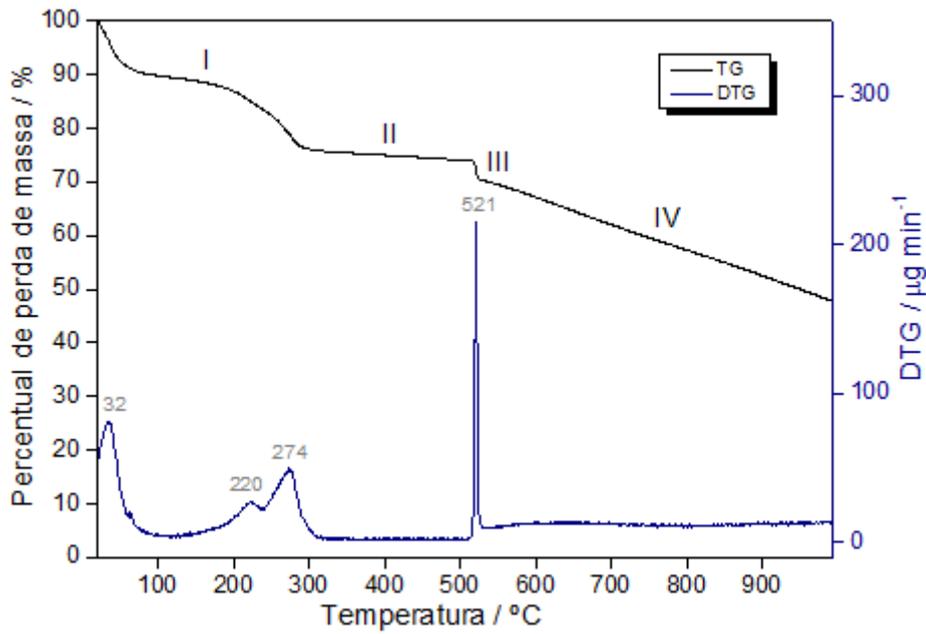


Figura 4.10: Termograma e derivada da perda de massa da amostra $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NTC}_{\text{IN}_D}$.

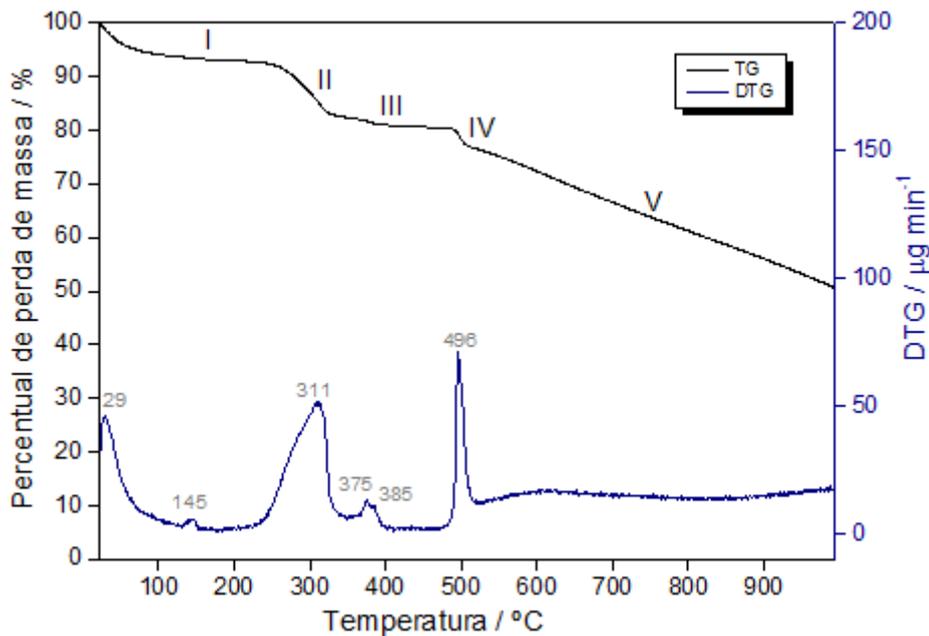


Figura 4.11: Termograma e derivada da perda de massa da amostra $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{NTC}_{\text{IN}_D}$.

A análise dos termogramas revela que os perfis de perda de massa das amostras $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{NTC}_{\text{IN}_D}$ e $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NTC}_{\text{IN}_D}$ são idênticos, o que pode ser explicado pelos resultados de DRX, já que independentemente do sal original utilizado tem-se o mesmo composto (hidróxido de nitrato de níquel hidratado) após a secagem. As curvas de DTG dessas amostras exibem dois eventos que ocorrem nas faixas de temperatura de 200 – 250 °C e 250 – 300 °C com máximos por volta de 220 e 275 °C, respectivamente, indicando que a cinética de decomposição das amostras preparadas com nitrato e hidróxido de níquel é a mesma.

A curva de DTG da amostra $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{NTC}_{\text{IN}_D}$ apresenta mais picos quando comparada as curvas dos demais sais, o que sugere uma decomposição mais complexa para o acetato de níquel. O pico pouco intenso em 145 °C está relacionado à liberação de água residual, uma vez que a secagem a 110 °C após a síntese desse catalisador pode não ter sido suficiente para total desidratação do sal empregado. Na faixa de 300 – 400 °C ocorre a decomposição do grupo acetato. A sobreposição dos picos em 375 e 385 °C é um indicativo de que essa decomposição não é composta por apenas uma reação, mas sim por diversas etapas que ocorrem em um mesmo intervalo de temperatura. A Tabela 4.5 apresenta as porcentagens de massa perdidas para cada amostra nas diferentes faixas de temperatura enumeradas nos respectivos termogramas.

Tabela 4.5: Percentuais de perda de massa e respectivas temperaturas obtidas por ATG para as amostras *in*.

Amostra	Região	Faixa de Temperatura (°C)	Percentual de perda de massa (%)	Percentual total de perda de massa (%)
Ni(NO ₃) ₂ /NTC _{IN_D}	I	21 - 288	17	46
	II	288 - 515	2	
	III	515 - 520	3	
	IV	520 - 1000	23	
Ni(CH ₃ COO) ₂ /NTC _{IN_D}	I	23 - 242	7	49
	II	242 - 327	9	
	III	327 - 489	3	
	IV	489 - 506	3	
	V	506 - 1000	27	
Ni(OH) ₂ /NTC _{IN_D}	I	23 - 294	24	52
	II	294 - 518	3	
	III	518 - 522	3	
	IV	522 - 1000	23	

Como é possível observar na tabela acima e em todos os termogramas, há um grande percentual de perda de massa a partir de 500 °C o que se deve, provavelmente, à oxidação dos nanotubos em virtude da presença de impurezas no gás de análise já que, segundo YANG *et al.* (2010), os NTC são extremamente sensíveis a traços de oxigênio quando na presença de partículas metálicas.

4.2.4. Decomposição à temperatura programada (TPDe)

A análise de decomposição à temperatura programada foi realizada com o objetivo de identificar os compostos formados durante a decomposição das amostras secas de NTC impregnadas com diferentes sais de Ni. A Figura 4.12 apresenta os perfis de formação dos compostos observados durante a decomposição térmica da amostra Ni(NO₃)₂/NTC_{IN_D} em atmosfera de He.

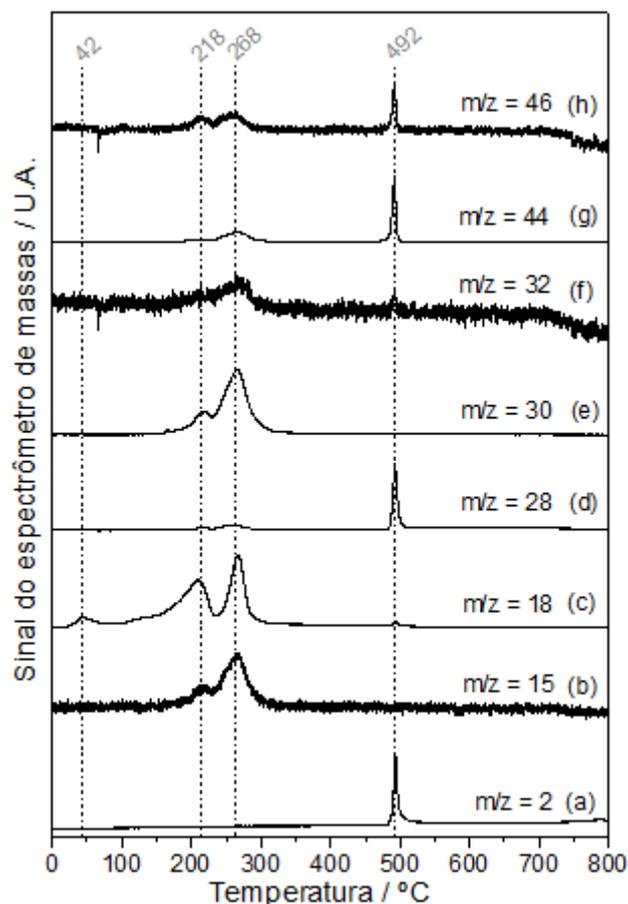


Figura 4.12: Perfis de formação de H_2 (a), CH_4 (b), H_2O (c), CO (d), NO (e), O_2 (f), CO_2 (g) e NO_2 (h) obtidos durante a decomposição térmica da amostra $Ni(NO_3)_2/NTC_{IN_D}$.

Sabe-se, da literatura (BROCKNER *et al.*, 2007), que diversas são as reações que ocorrem durante a decomposição do nitrato de níquel em atmosfera inerte, conforme apresentada na Tabela 4.6.

Tabela 4.6: Reações de decomposição do $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ em atmosfera de N_2
(adaptado de BROCKNER *et al.*, 2007).

1) Desidratação	
$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O \rightarrow Ni(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + 2H_2O$ (43 °C)	Reação 1
$Ni(NO_3)_2 \cdot 4H_2O \rightarrow Ni(NO_3)_2 \cdot 2H_2O + 2H_2O$ (80 °C)	Reação 2
2) Decomposição parcial	
$Ni(NO_3)_2 \cdot 2H_2O \rightarrow Ni(NO_3)(OH)_2 \cdot H_2O + NO_2$ (145 °C)	Reação 3
$Ni(NO_3)(OH)_2 \cdot H_2O \rightarrow Ni(NO_3)(OH)_{1,5}O_{0,25} \cdot H_2O + 0,25 H_2O$ (190 °C)	Reação 4
3) Decomposição	
$4 Ni(NO_3)(OH)_{1,5}O_{0,25} \cdot H_2O \rightarrow 0,5 Ni_2O_3 + HNO_3 + 1,25 H_2O$ (250 °C)	Reação 5
4) Decomposição dos óxidos a NiO	
$3 Ni_2O_3 \rightarrow 2 Ni_3O_4 + 0,5 O_2$ (250 °C)	Reação 6
$Ni_3O_4 \rightarrow 3 NiO + 0,5 O_2$ (300 °C)	Reação 7

Quando se observa as três primeiras reações e se considera que a amostra $Ni(NO_3)_2/NTC_{IN_D}$ foi submetida a uma etapa de secagem a 110 °C após a impregnação, então pode-se explicar a observação por DRX da fase hidróxido de nitrato de níquel ($Ni_2(NO_3)_2(OH)_2 \cdot 2H_2O$).

O perfil de formação de água exibe um primeiro pico a 42 °C que se deve, provavelmente, a água fisissorvida na amostra. A análise da Figura 4.12 sugere que a decomposição do nitrato de níquel ocorre na faixa de temperatura de 200 – 300 °C, pois há a liberação dos óxidos de nitrogênio NO e NO_2 e de H_2O nesse intervalo. A curva de DTG obtida para a amostra $Ni(NO_3)_2/NTC_{IN_D}$ confirma esses resultados, uma vez que apresenta dois picos nesse mesmo intervalo de temperatura.

Paralelamente à decomposição do hidróxido de nitrato de níquel ocorrem as reações de decomposição dos óxidos de níquel a NiO que são acompanhadas pela liberação de O_2 observada nas temperaturas de 211 e 268 °C. Desse modo, espera-se que na temperatura em que as amostras secas foram calcinadas (300 °C) todo o nitrato tenha sido decomposto e se encontre sob a forma de NiO.

Próximo a 500 °C observa-se a formação simultânea de CO, CO_2 , NO_2 , H_2 e, em menores quantidades, de H_2O e O_2 . Esta é exatamente a temperatura que se

observou por DTG uma rápida perda de massa. Esta rápida formação de produtos pode ser explicada caso se suponha que, após a etapa de secagem, haja o encapsulamento de partículas de hidróxido de nitrato de níquel no interior dos canais dos nanotubos devido ao seu bloqueio, conforme apresentado na Figura 4.13 a seguir.

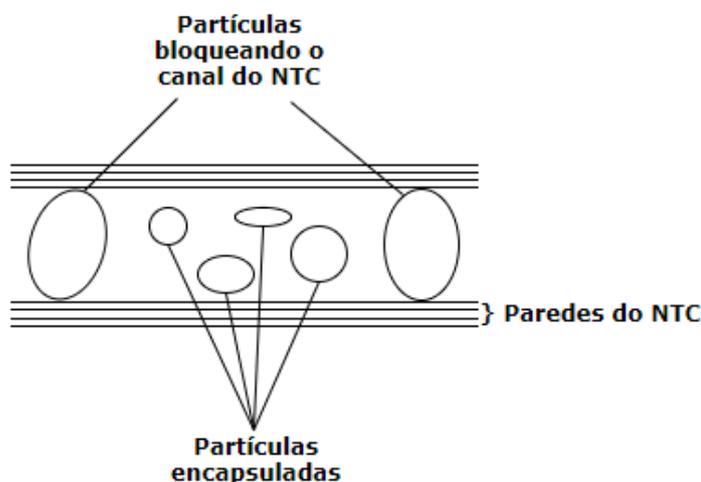


Figura 4.13: Representação esquemática do bloqueio dos nanotubos e consequente encapsulamento de partículas nos seus canais.

A hipótese de bloqueio dos canais dos nanotubos é bem razoável, pois conforme reportado na Tabela 4.4 houve, após as etapas de incorporação do sal de níquel e secagem, uma queda no valor de área específica. Desta maneira, o que se pode imaginar é que durante o aquecimento da amostra as partículas de hidróxido de nitrato de níquel sofram decomposição segundo as reações 3 a 7 da Tabela 4.6, levando a formação de NO_2 , H_2O , HNO_3 e O_2 na forma gasosa. O aumento contínuo da temperatura faz com que a pressão no interior dos canais aumente, até o ponto em que é suficiente para quebrar ou ejetar as partículas que bloqueiam os canais, conduzindo a rápida liberação de gases observada por espectrometria de massas e TGA.

A Figura 4.14 apresenta os perfis de formação dos compostos observados durante a decomposição da amostra $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NTC}_{\text{IN}_D}$ em atmosfera de He.

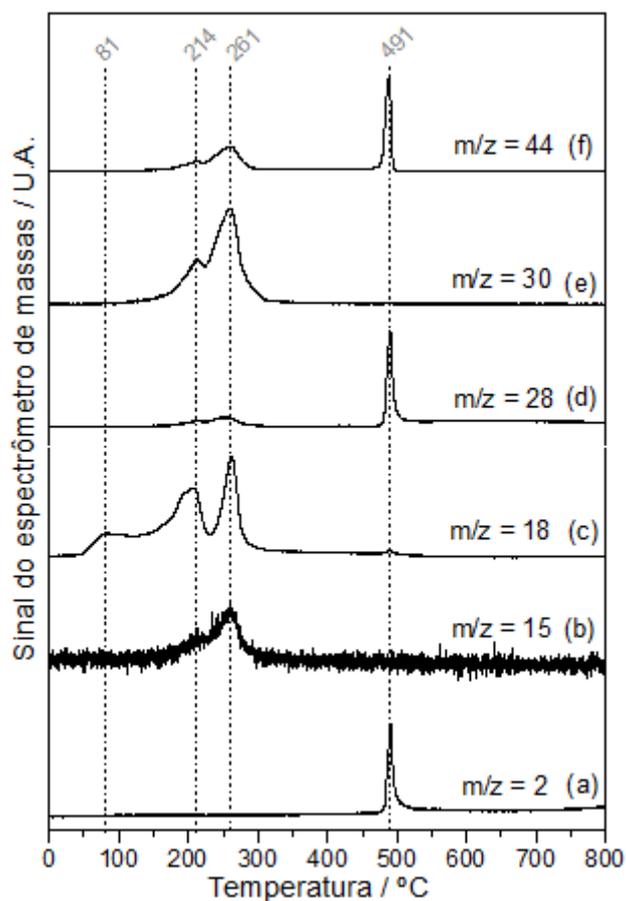


Figura 4.14: Perfis de formação de H₂ (a), CH₄ (b), H₂O (c), CO (d), NO (e) e CO₂ (f) obtidos durante a decomposição térmica da amostra Ni(OH)₂/NTC_{IN_D}.

Assim como para a amostra Ni(NO₃)₂/NTC_{IN_D}, a análise de DRX da amostra Ni(OH)₂/NTC_{IN_D} permitiu constatar a presença da fase hidróxido de nitrato de níquel após as etapas de impregnação e secagem. De fato, a similaridade entre os resultados obtidos por TGA e TPDe de ambas as amostras confirmam essa observação e, por essa razão, espera-se que a decomposição dessas amostras se processe da mesma maneira.

As Figuras 4.15, 4.16, 4.17 e 4.18 apresentam os perfis de formação dos compostos observados durante a decomposição térmica da amostra Ni(CH₃COO)₂/NTC_{IN_D} em atmosfera de He.

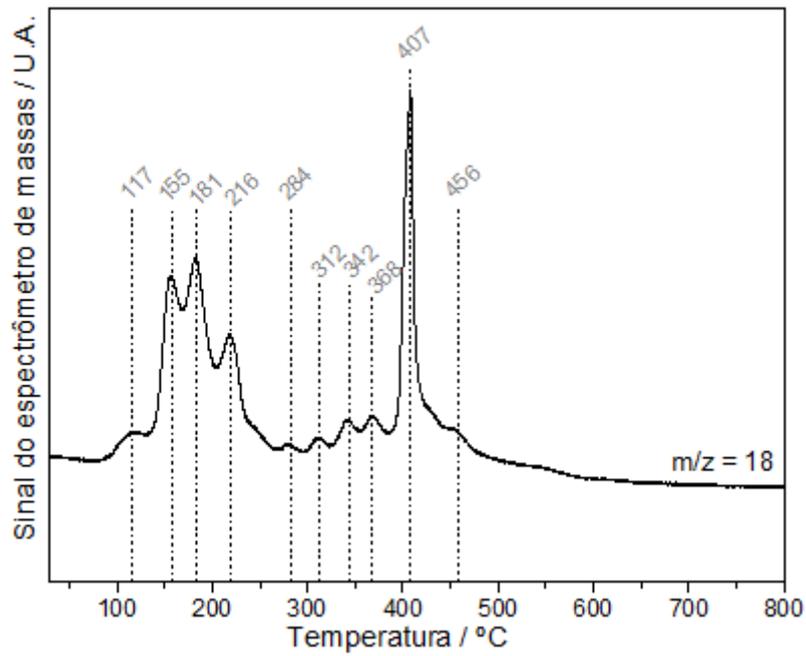


Figura 4.15: Perfil de formação de H₂O obtido durante a decomposição térmica da amostra Ni(CH₃COO)₂/NTC_{IN_D}.

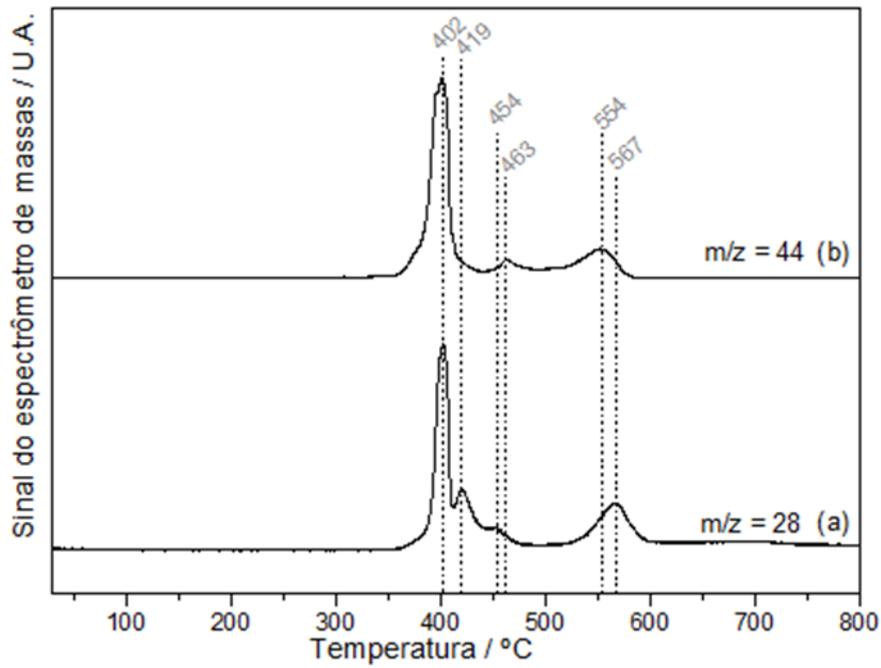


Figura 4.16: Perfis de formação de CO (a) e CO₂ (b) obtidos durante a decomposição térmica da amostra Ni(CH₃COO)₂/NTC_{IN_D}.

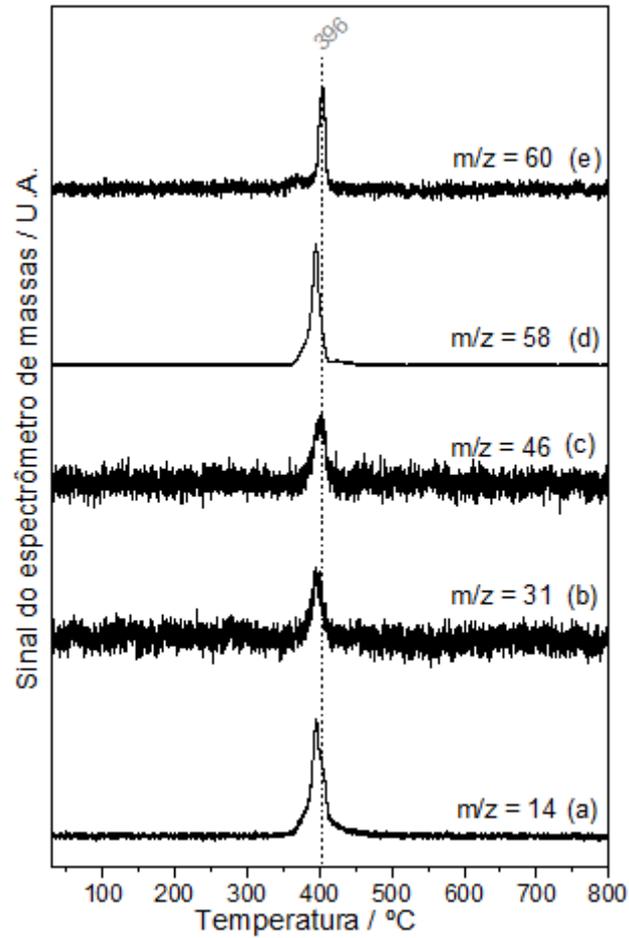


Figura 4.17: Perfis de formação de etenona (a), etanol (b), ácido fórmico (c), acetona (d) e ácido acético (e) obtidos durante a decomposição térmica da amostra $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{NTC}_{\text{IN}_D}$.

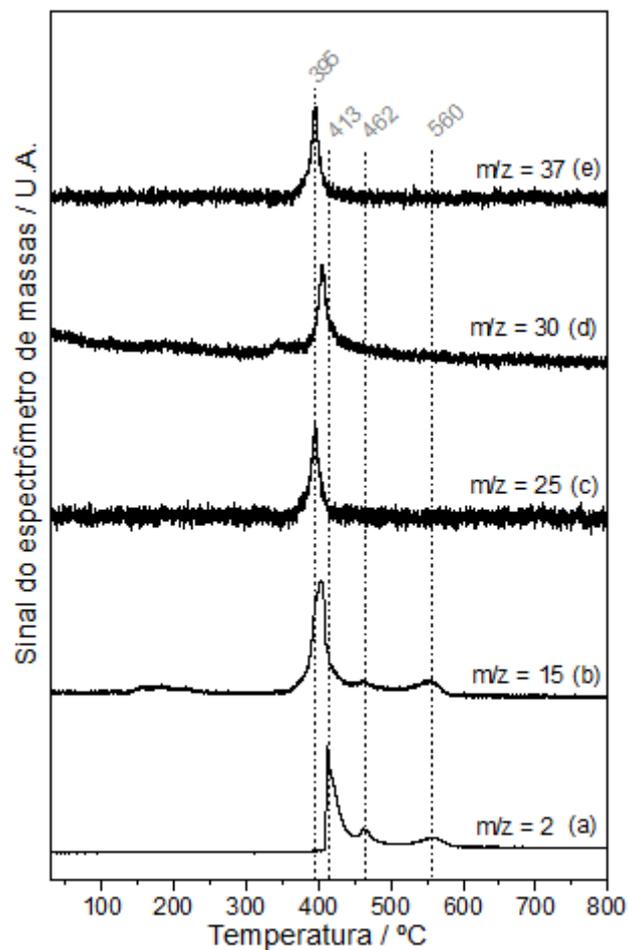


Figura 4.18: Perfis de formação de H₂ (a), CH₄ (b), acetileno (c), metanal + etano (d) e metilacetileno (e) obtidos durante a decomposição térmica da amostra Ni(CH₃COO)₂/NTC_{IN_D}.

Segundo DE JESUS *et al.* (2005), a decomposição do acetato de níquel tetra-hidratado (Ni(CH₃COO)₂·4H₂O) em atmosfera de He pode ser resumida de acordo com as reações apresentadas na Tabela 4.7.

Tabela 4.7: Reações de decomposição do $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 6H_2O$ em atmosfera de He (adaptado de DE JESUS *et al.*, 2005).

1) Desidratação (80 – 150 °C)	
$Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O \rightarrow 0,86 Ni(CH_3COO)_2 \cdot 0,14Ni(OH)_2 + 0,28 CH_3COOH + 3,72 H_2O$	
Reação 1	
1.1) Decomposição do ácido acético	
$CH_3COOH \rightarrow CH_2CO + H_2O$ (120 °C)	Reação 2
$CH_3COOH + H_2 \rightarrow CH_3CH_2OH$ (120 °C)	Reação 3
$2 CH_3COOH \rightarrow 2HCOOH + C_2H_4$ (120 °C)	Reação 4
$2 CH_3COOH \rightarrow CH_3COCH_3 + CO_2 + H_2O$	Reação 5
$CH_3COOH \rightarrow CH_4 + CO_2$	Reação 6
2) Decomposição	
$Ni(CH_3COO)_2 \rightarrow NiCO_3 + CH_3COCH_3$ (330 °C)	Reação 7
$NiCO_3 \rightarrow NiO + CO_2$ (330 °C)	Reação 8
$NiO + CO \rightarrow Ni + CO_2$ (373 °C)	Reação 9
3) Outras reações	
$NiO + H_2 \rightarrow Ni + H_2O$ (300 °C)	Reação 10
$Ni(OH)_2 \rightarrow NiO + H_2O$ (300 °C)	Reação 11

De acordo com DE JESUS *et al.* (2005), o ácido acético ($m/z = 60$) é gerado durante a etapa de desidratação a baixas temperaturas (120 °C) e também durante a decomposição do grupo acetato em temperaturas a partir de 340 °C. Cerca de 60 % desse ácido formado é decomposto nos subprodutos etenona ($m/z = 14$), etanol ($m/z = 31$) e ácido fórmico ($m/z = 46$), seguindo essa ordem de quantidade. Os valores de temperatura próximos e formato dos picos semelhantes desses quatro compostos indicam que eles são derivados da decomposição das mesmas espécies. De fato, a análise da Figura 4.17 confirma uma regularidade entre os perfis de formação desses compostos, que não são observados a baixas temperaturas, mas sim por volta de 400 °C. Essa maior temperatura se deve, possivelmente, a interação das espécies adsorvidas com os nanotubos de carbono.

O ácido acético também pode ser decomposto em acetona ($m/z = 58$) de acordo com as Reações 5 e 7. A liberação de CO_2 ($m/z = 44$) próxima a $400\text{ }^\circ\text{C}$ corrobora essa afirmação e sugere a formação da fase sólida NiCO_3 que é logo transformada em NiO . É possível observar ainda a formação de metano ($m/z = 15$) próximo a $400\text{ }^\circ\text{C}$ (Reação 6). De maneira geral, o CO_2 é o principal produto proveniente da decomposição do grupo acetato.

O NiO pode se reduzir a níquel metálico pela reação com CO , observado em 402 , 419 e $454\text{ }^\circ\text{C}$ ou a sua redução pode ser ocasionada ainda pela formação de H_2 a 413 e $462\text{ }^\circ\text{C}$ (Reação 10), já que em temperaturas próximas a estas também são observados picos de formação de H_2O ($m/z = 18$).

4.3. Caracterizações dos precursores calcinados e catalisadores

4.3.1. Difração de Raios X (DRX)

Os perfis de difração de raios X das amostras *in* e *out* calcinadas a $300\text{ }^\circ\text{C}$ podem ser vistos na Figura 4.19. Os difratogramas não mostram diferenças entre as amostras impregnadas com partículas dentro e fora. Os catalisadores preparados com nitrato e hidróxido de níquel apresentam as linhas de difração referentes ao óxido de níquel (PDF 44-1159) em $2\theta = 37,2^\circ$, $43,2^\circ$, $62,8^\circ$ e $79,3^\circ$ referentes aos planos (1 0 1), (0 1 2), (1 1 0) e (2 0 2). Já para o catalisador preparado com acetato de níquel é possível observar, além de óxido de níquel, a presença de níquel metálico (PDF 04-0850) em $2\theta = 44,5^\circ$, $51,8^\circ$ e $76,3^\circ$ referentes aos planos (1 1 1), (2 0 0) e (2 2 0).

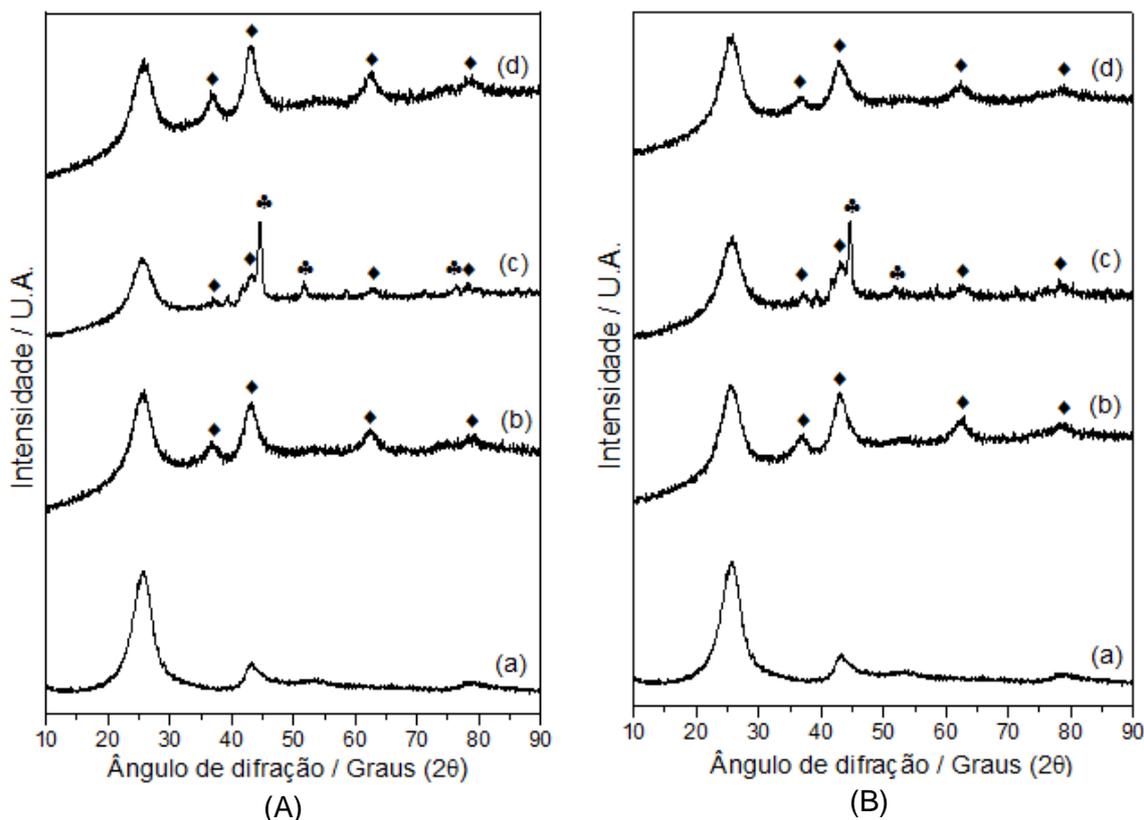


Figura 4.19: Difratoogramas de raios X dos NTC (a), amostras calcinadas *in* (A) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{NTC}_{\text{IN}_300}$ (b), $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{NTC}_{\text{IN}_300}$ (c) e $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NTC}_{\text{IN}_300}$ (d) e amostras calcinadas *out* (B) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{NTC}_{\text{OUT}_300}$ (b), $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{NTC}_{\text{OUT}_300}$ (c) e $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NTC}_{\text{OUT}_300}$ (d).

A fim de determinar o diâmetro dos cristalitos dos materiais utilizados nos testes catalíticos, todas as amostras calcinadas a 300 °C foram reduzidas com H_2 puro a 400 °C por 1 hora utilizando-se uma taxa de 5 °C min^{-1} sendo, em seguida, passivadas por 18 horas com a mistura 0,5 % (v/v) O_2/N_2 . Os difratogramas das amostras *in* e *out* reduzidas e passivadas podem ser vistos na Figura 4.20. À medida que para todos os perfis de difração é possível notar apenas a presença de níquel metálico, pode-se concluir que a condição de redução definida para os catalisadores foi satisfatória.

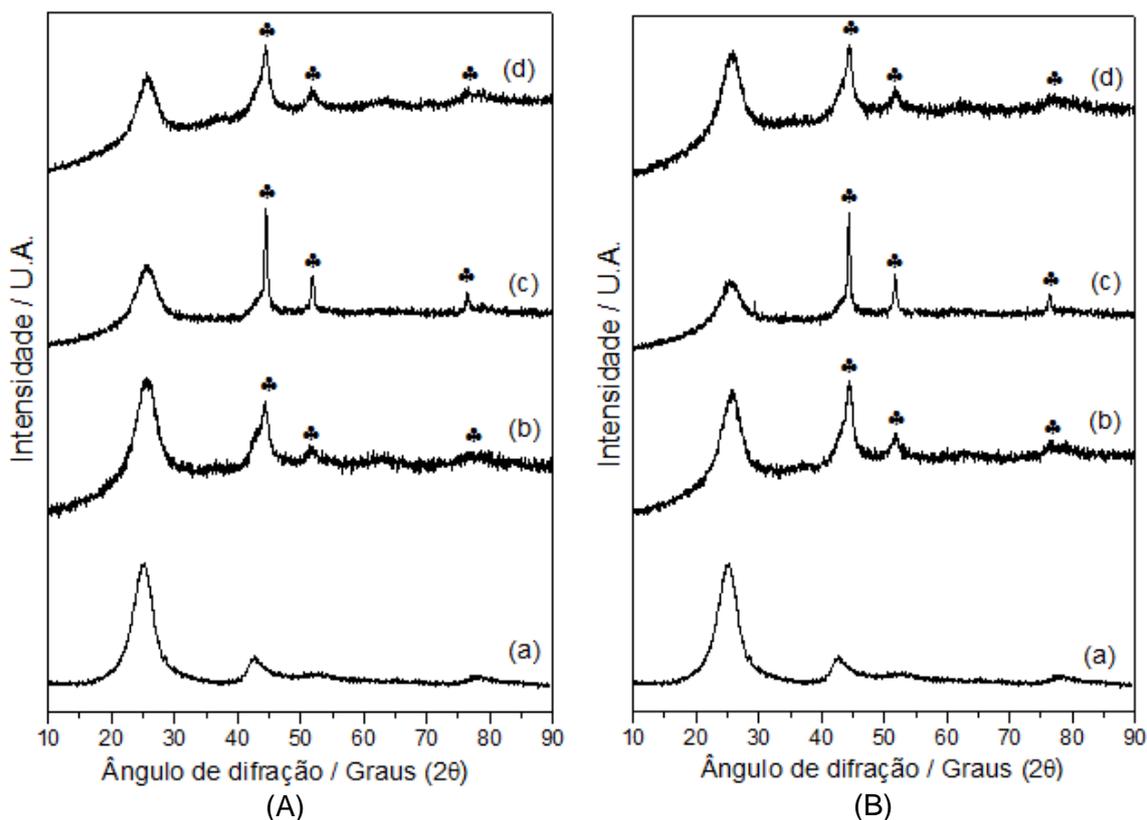


Figura 4.20: Difratogramas de raios X dos NTC (a), amostras reduzidas e passivadas *in* (A) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{NTC}_{\text{IN}_300}$ (b), $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{NTC}_{\text{IN}_300}$ (c) e $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NTC}_{\text{IN}_300}$ (d) e amostras reduzidas e passivadas *out* (B) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{NTC}_{\text{OUT}_300}$ (b), $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{NTC}_{\text{OUT}_300}$ (c) e $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NTC}_{\text{OUT}_300}$ (d).

Os diâmetros dos cristalitos foram determinados empregando-se a Equação de Scherrer adotando-se como referência o pico mais intenso relativo ao Ni^0 em cada difratograma. Os valores obtidos podem ser observados na Tabela 4.8.

Tabela 4.8: Diâmetro de cristalito dos catalisadores de níquel suportado em NTC.

Amostra	Diâmetro do cristalito (nm)
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{NTC}_{\text{IN}_D}$	3
$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{NTC}_{\text{IN}_D}$	15
$\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NTC}_{\text{IN}_D}$	3
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{NTC}_{\text{OUT}_D}$	4
$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{NTC}_{\text{OUT}_D}$	17
$\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NTC}_{\text{OUT}_D}$	4

Os resultados apresentados na tabela anterior mostram que a utilização dos sais de nitrato e hidróxido de níquel no preparo dos catalisadores favorece a formação de cristalitos com menores tamanhos, o que pode contribuir para a dispersão das partículas melhorando, conseqüentemente, o desempenho catalítico desses materiais, já que segundo HENGST *et al.* (2017) o menor tamanho de partícula de níquel favorece a reação de hidrogenação do ácido levulínico a γ -valerolactona.

O perfil de difração de raios X da amostra $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{NTC}_{\text{tIN}_300}$ pode ser encontrada no Apêndice A e apresenta as mesmas linhas de difração observados para a amostra $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{NTC}_{\text{IN}_300}$. Já o difratograma de raios X da amostra $\text{Ni}_2\text{P}/\text{NTC}$ pode ser visto na Figura 4.21. É possível observar as linhas de difração referentes à fase Ni_2P cúbica (PDF 03-0953) em $2\theta = 40,7^\circ$, $44,5^\circ$, $47,3^\circ$ e $54,2^\circ$ referente aos planos (1 1 1), (2 0 1), (2 1 0) e (3 0 0).

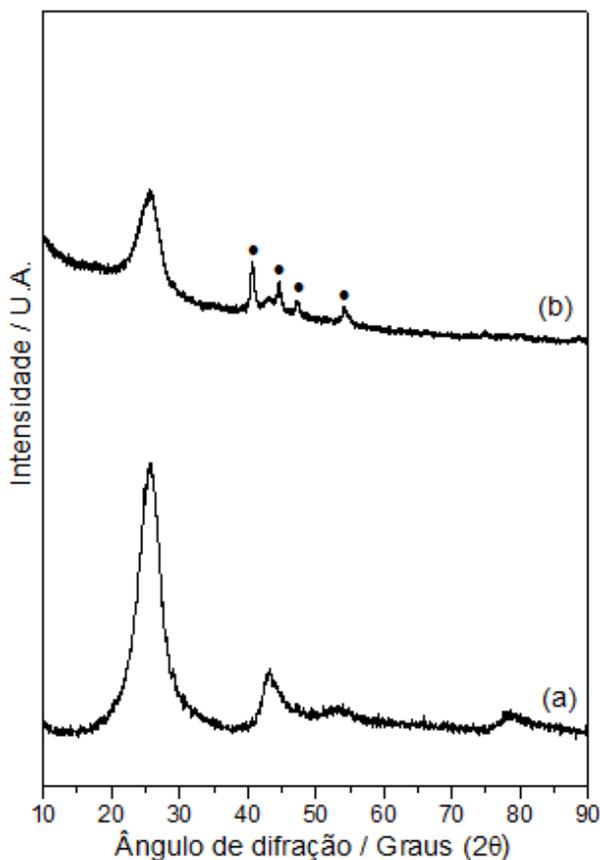


Figura 4.21: Difratogramas de raios X dos NTC (a) e do catalisador $\text{Ni}_2\text{P}/\text{NTC}$ (b).

4.3.2. Redução à temperatura programada (TPR)

A redução das amostras de níquel *in* e *out* suportadas nos nanotubos de carbono pôde ser acompanhada pelos perfis de formação de água exibidos na Figura 4.22, uma vez que o NiO foi reduzido utilizando-se hidrogênio puro segundo a reação $\text{NiO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ni}^0 + \text{H}_2\text{O}$.

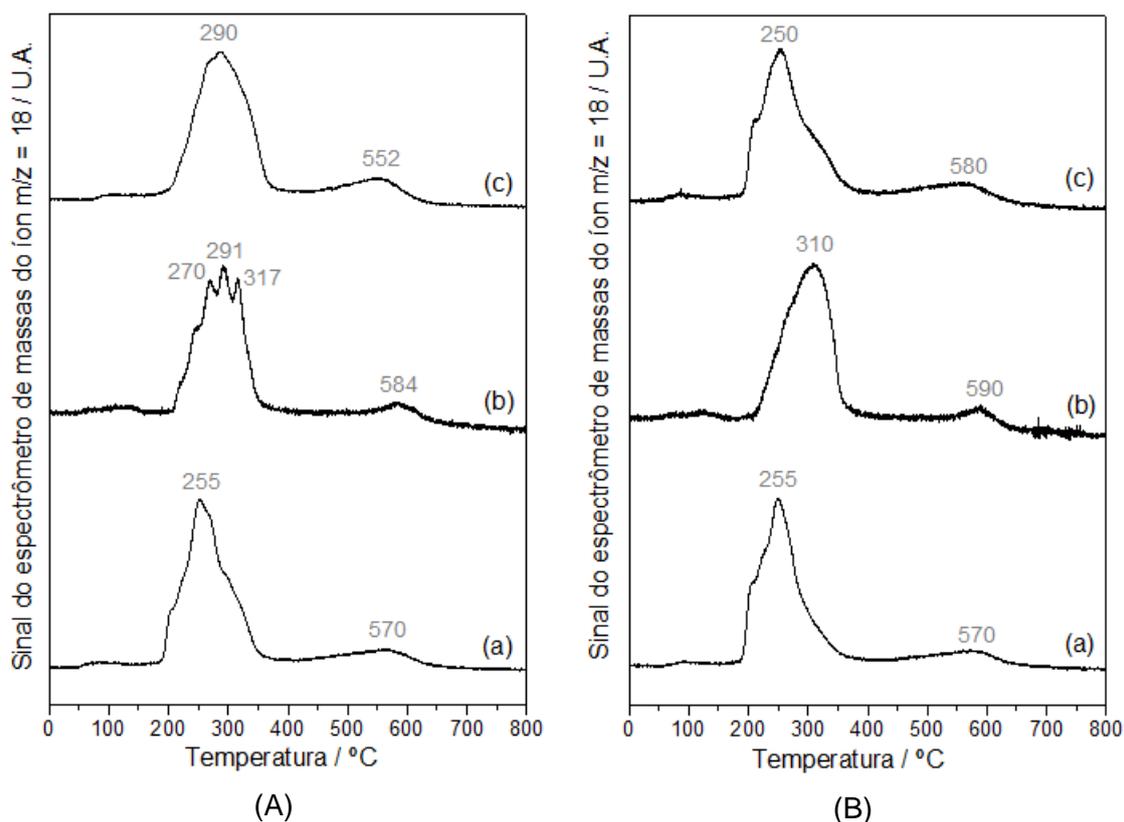


Figura 4.22: Perfis de formação de H_2O durante a redução dos precursores *in* (A) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{NTC}_{\text{IN}_300}$ (a), $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{NTC}_{\text{IN}_300}$ (b) e $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NTC}_{\text{IN}_300}$ (c) e precursores *out* (B) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{NTC}_{\text{OUT}_300}$ (a), $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{NTC}_{\text{OUT}_300}$ (b) e $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NTC}_{\text{OUT}_300}$ (c).

Os perfis de formação de água de todos os catalisadores apresentam dois picos principais nos intervalos de 250 – 350 °C e 500 – 600 °C. A redução das espécies de níquel é fortemente influenciada pela natureza do suporte e pelas condições de síntese dos catalisadores. Quando suportadas em nanotubos de carbono, diferentes perfis são observados em função da posição e tamanho das partículas de níquel, assim como pela presença ou não de grupamentos funcionais na superfície dos nanotubos (YANG *et al.*, 2010, DONGIL *et al.*, 2016).

Enquanto que na primeira faixa de temperatura observada tem-se somente a redução do NiO a Ni⁰, na segunda além da redução de NiO em forte interação com o suporte pode ocorrer concomitante gaseificação dos nanotubos de carbono. Com efeito sabe-se que, em temperaturas elevadas, o níquel pode atuar como catalisador para a formação de metano pela reação do hidrogênio com o carbono (VAN STEEN e PRINSLOO, 2002) comprometendo, desse modo, a estrutura do suporte. Levando-se isso em consideração e adotando como critério o retorno à linha de base do sinal do íon m/z = 18, a temperatura de 400 °C foi escolhida para a ativação dos catalisadores de modo a garantir a máxima redução das espécies de níquel sem danificar a estrutura dos nanotubos de carbono. O sinal do íon m/z = 15 referente ao CH₄ também foi acompanhado confirmando a formação desse composto por gaseificação dos NTC para todos os catalisadores de níquel em temperaturas próximas a 500 °C (Figura 4.23).

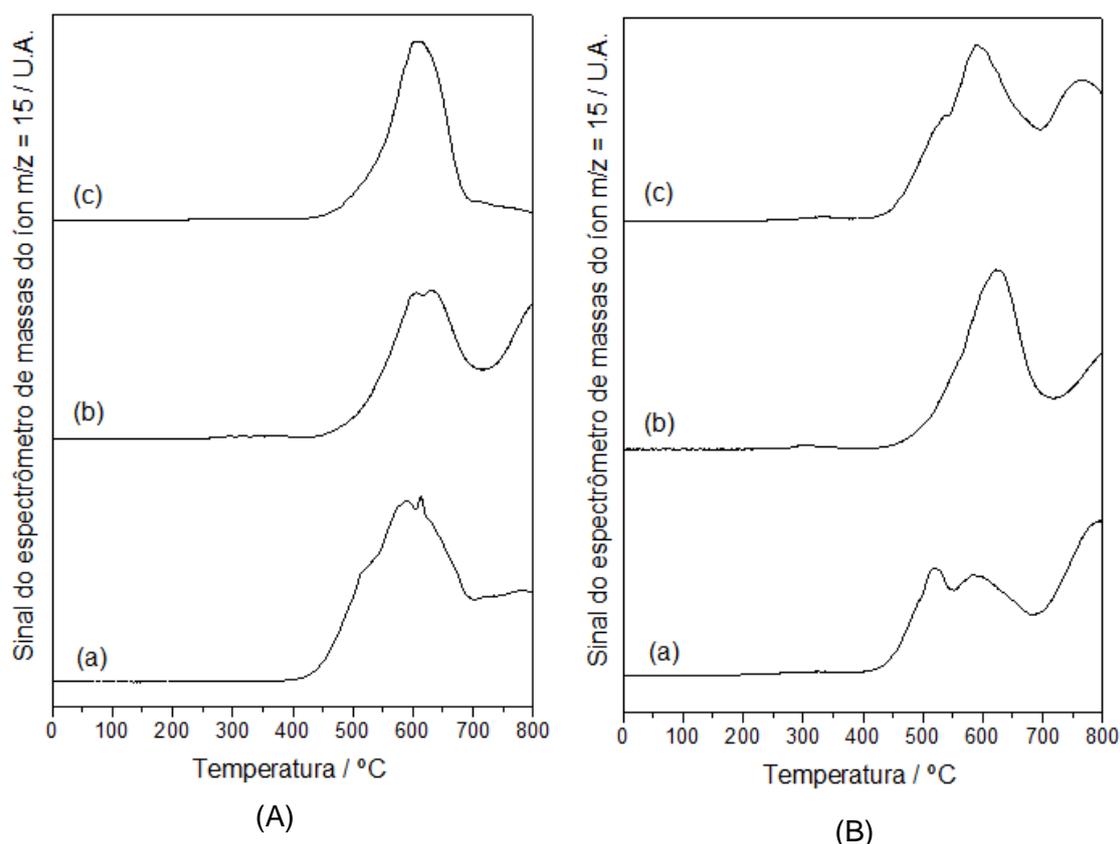


Figura 4.23: Perfis de formação de CH₄ durante a redução dos precursores *in* (A) Ni(NO₃)₂/NTC_{IN_300} (a), Ni(CH₃COO)₂/NTC_{IN_300} (b) e Ni(OH)₂/NTC_{IN_300} (c) e precursores *out* (B) Ni(NO₃)₂/NTC_{OUT_300} (a), Ni(CH₃COO)₂/NTC_{OUT_300} (b) e Ni(OH)₂/NTC_{OUT_300} (c).

A comparação entre os perfis de formação de água das amostras *in* e *out* mostra que não há diferença significativa para um mesmo sal impregnado dentro ou fora dos NTC. À medida que eram esperadas menores temperaturas de redução para os catalisadores com partículas dentro (PAN e BAO, 2008) e que isso não foi observado, isto é um indício de que nem todas as partículas localizam-se no interior dos nanotubos, conforme era desejado.

Os catalisadores *in* preparados com acetato e hidróxido de níquel apresentam maiores temperaturas de redução em relação ao preparado com nitrato de níquel. Os três picos observados em 270, 291 e 317 °C para o catalisador preparado com acetato sugerem a presença de espécies de níquel com diferentes forças de interação com o suporte.

Os catalisadores *out* preparados com nitrato e hidróxido de níquel apresentam perfis de formação de água similares com um máximo por volta de 250 °C. Já o catalisador preparado com acetato de níquel exibe um perfil com uma maior temperatura de redução (310 °C) e sem a presença de “ombros”, o que sugere uma maior homogeneidade no tamanho das partículas de NiO. Desse modo, a análise desses resultados mostra que a natureza do sal influencia na temperatura de redução das espécies de níquel.

Os graus de redução dos catalisadores de níquel suportado em nanotubos de carbono reduzidos até 800 °C foram determinados e estão apresentados na Tabela 4.9.

Tabela 4.9: Grau de redução dos catalisadores de níquel suportado em NTC.

Amostra	Grau de redução (%)
Ni(NO ₃) ₂ /NTC _{IN_300}	96
Ni(CH ₃ COO) ₂ /NTC _{IN_300}	39
Ni(OH) ₂ /NTC _{IN_300}	100
Ni(NO ₃) ₂ /NTC _{OUT_300}	82
Ni(CH ₃ COO) ₂ /NTC _{OUT_300}	43
Ni(OH) ₂ /NTC _{OUT_300}	94

À medida que por DRX foi possível identificar nas amostras preparadas com acetato de níquel tanto a presença da fase NiO quanto o Ni⁰ é de se esperar um menor grau de redução para esses catalisadores, como é possível verificar na Tabela 4.9, uma vez que parte das espécies de níquel já se encontram reduzidas. Enquanto

isso, para as demais amostras, que apenas apresentaram a fase NiO, tem-se um maior grau de redução, o que está coerente com os resultados observados. Como o grau de redução máximo é 100 % e como as amostras preparadas com nitrato de hidróxido de níquel encontram valores próximos a este, pode-se estimar o quanto foi reduzido a Ni⁰ durante a calcinação das amostras Ni(CH₃COO)₂/NTC_{IN_300} e Ni(CH₃COO)₂/NTC_{OUT_300}, o que corresponde a 61 e 57 %, respectivamente.

Os perfis de redução das amostras Ni(NO₃)₂/NTC_{t_{IN_300}} e Ni(NO₃)₂/NTC_{IN_300} podem ser vistos na Figura 4.24.

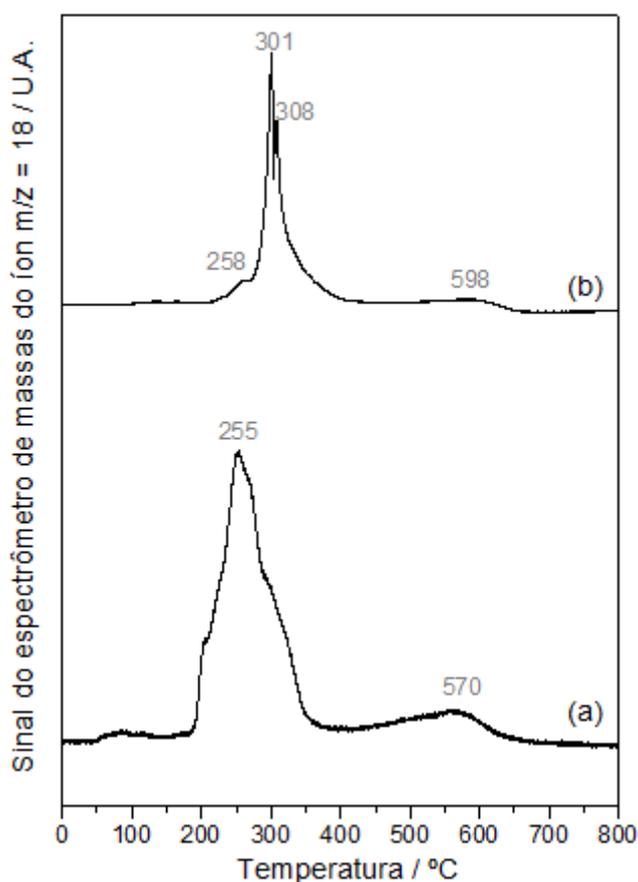


Figura 4.24: Perfis de formação de H₂O durante a redução dos precursores Ni(NO₃)₂/NTC_{t_{IN_300}} (a) e Ni(NO₃)₂/NTC_{IN_300} (b).

O aumento na temperatura de redução desse catalisador em relação à amostra Ni(NO₃)₂/NTC_{IN_300} e indica que o preparo diferenciado da amostra Ni(NO₃)₂/NTC_{t_{IN_300}}, isto é, dissolução do sal de nitrato de níquel em etanol, abertura das extremidades dos nanotubos de carbono por tratamento oxidativo e sonicação para desemaranhar os tubos não foi suficiente para inserção das partículas de níquel majoritariamente no interior dos canais do suporte. Com efeito, caso as partículas de níquel estivessem

localizadas preferencialmente nos canais dos nanotubos esperar-se-ia, de acordo com PAN e BAO (2008), menores valores para os máximos de temperatura de redução.

O perfil de redução da amostra $Ni_xP_yO_z/NTC$ pode ser visto na Figura 4.25.

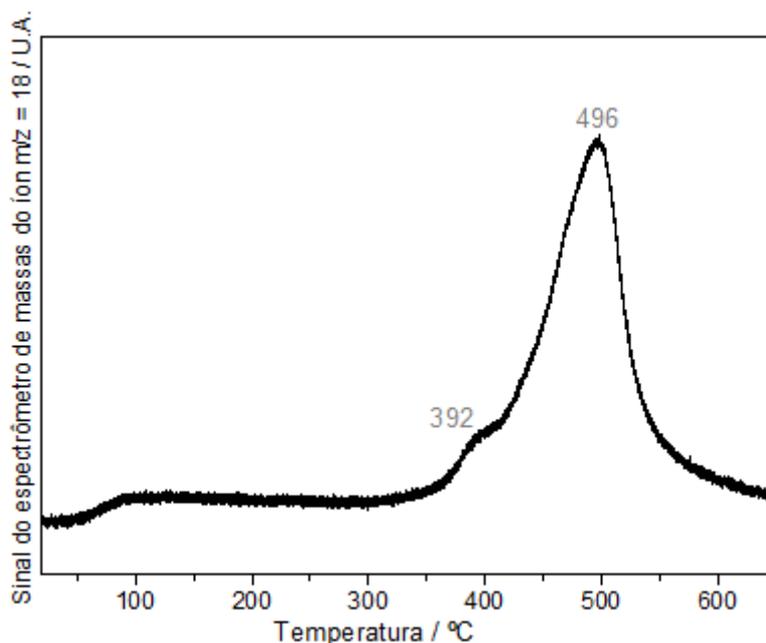


Figura 4.25: Perfil de formação de H_2O durante a redução do precursor $Ni_xP_yO_z/NTC$.

O perfil de formação de água observado durante a redução da amostra de fosfato de níquel suportado em nanotubos de carbono apresentou um pico a 496 °C com um ombro em 392 °C. Como é possível observar, a síntese do fosfeto requer uma maior temperatura do que a necessária para a redução do NiO, já que a ligação P-O do fosfato requer uma maior energia do que a ligação NiO para a redução (PÖTTGEN *et al.*, 2006). Assim, como o retorno do sinal de formação de água à linha de base ocorre em 650 °C, essa foi selecionada como temperatura de síntese do catalisador Ni_2P/NTC .

4.3.3. Fisissorção de N_2

A isoterma de adsorção de N_2 obtida a -196 °C para a amostra $Ni(NO_3)_2/NTC_{IN_300}$ é apresentada na Figura 4.26 e é representativa das demais amostras. Assim como para os NTC, o perfil observado se aproxima ao de uma isoterma do tipo IV (SERP *et al.*, 2003).

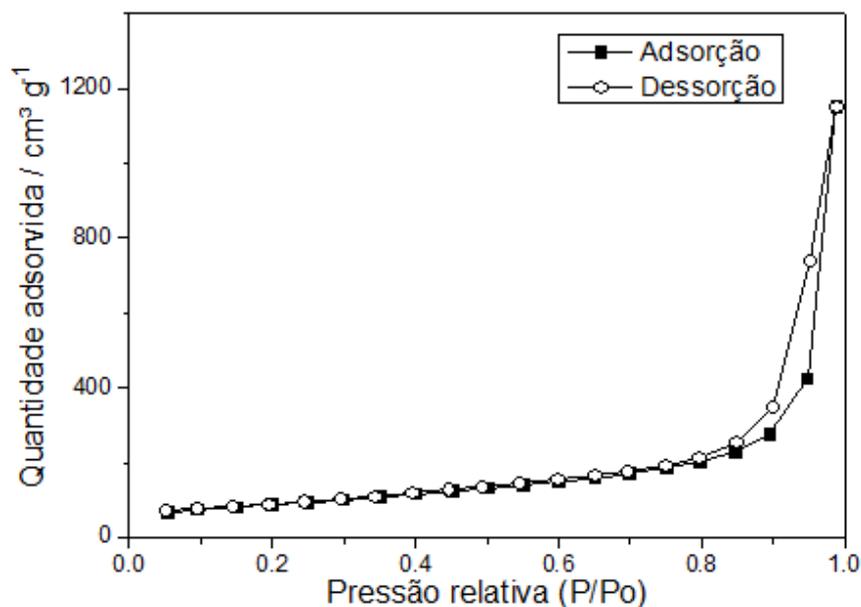


Figura 4.26: Isoterma de adsorção-dessorção de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ da amostra $Ni(NO_3)_2/NTC_{IN_300}$.

A quantidade de N_2 adsorvido a baixas pressões relativas é muito pequena indicando que a presença de microporos é insignificante. Já a histerese a altas pressões relativas está associada à condensação capilar (YANG *et al.*, 2001). Os valores de área específica dos catalisadores calcinados são apresentados na Tabela 4.10. Os resultados dos suportes também são exibidos a título de comparação.

Tabela 4.10: Áreas específicas dos precursores calcinados.

Amostra	Área específica (m^2/g)
NTC	278
NTCt	378
$Ni(NO_3)_2/NTC_{IN_300}$	309
$Ni(CH_3COO)_2/NTC_{IN_300}$	308
$Ni(OH)_2/NTC_{IN_300}$	322
$Ni(NO_3)_2/NTC_{OUT_300}$	305
$Ni(CH_3COO)_2/NTC_{OUT_300}$	294
$Ni(OH)_2/NTC_{OUT_300}$	303
$Ni(NO_3)_2/NTC_{t_IN_300}$	342

A calcinação das amostras conduziu a um aumento nos valores de área específica em relação às amostras secas, o que está associado à decomposição dos sais precursores e liberação das regiões dos canais que se encontravam bloqueados

por grandes partículas. O aumento no valor da área específica das amostras calcinadas em relação aos NTC puros pode ser explicado se for considerado que durante a decomposição dos sais precursores há a formação de HNO_3 ($4 \text{Ni}(\text{NO}_3)(\text{OH})_{1,5}\text{O}_{0,25}\cdot\text{H}_2\text{O} \rightarrow 0,5\text{Ni}_2\text{O}_3 + \text{HNO}_3 + 1,25\text{H}_2\text{O}$) para as amostras preparadas com nitrato e hidróxido de níquel e de CH_3COOH ($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 0,86\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 0,14\text{Ni}(\text{OH})_2 + 0,28\text{CH}_3\text{COOH} + 3,72\text{H}_2\text{O}$) para as amostras preparadas a partir do acetato. Nas condições de calcinação (300 °C/5 h), estes ácidos podem reagir com as paredes dos nanotubos conduzindo a criação de defeitos e/ou “furos” nos NTC, o que resultaria no aumento do valor de área específica.

Como era de se esperar, o catalisador $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{NTC}_{\text{t}_{\text{IN}}_{300}}$ apresentou uma área específica superior em relação aos demais precursores uma vez que foram utilizados os nanotubos tratados com ácido nítrico como suporte.

4.3.4. Espectrometria de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)

A composição mássica dos catalisadores, obtida por ICP-OES, está apresentada na Tabela 4.11.

Tabela 4.11: Análise elementar dos catalisadores.

Amostra	Teor (% m/m)		Teor de Ni_2P (% m/m)	Razão P/Ni (mol/mol)
	Ni	P		
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{NTC}_{\text{IN}_{300}}$	7.6	-	-	-
$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{NTC}_{\text{IN}_{300}}$	9.4	-	-	-
$\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NTC}_{\text{IN}_{300}}$	9.0	-	-	-
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{NTC}_{\text{OUT}_{300}}$	8.1	-	-	-
$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{NTC}_{\text{OUT}_{300}}$	9.3	-	-	-
$\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NTC}_{\text{OUT}_{300}}$	6.7	-	-	-
$\text{Ni}_2\text{P}/\text{NTC}$	6.8	2.3	8.6	0.64

Os teores reais dos catalisadores de níquel suportado em nanotubos de carbono obtidos por espectrometria de emissão ótica apresentaram-se inferiores ao teor esperado (10 % m/m). Isso pode ter ocorrido em virtude da perda de massa dos sais durante a etapa de pesagem ou durante a etapa de impregnação das soluções no suporte.

Para o $\text{Ni}_2\text{P}/\text{NTC}$, o teor real está próximo ao valor nominal (7,4 %) e a razão P/Ni está acima do estequiométrico (0,5) indicando que essa amostra apresenta excesso de fósforo. Esse resultado está condizente com a metodologia de síntese empregada que utiliza excesso de P para garantir que fases indesejadas, isto é, pobres em P como o Ni_{12}P_5 não sejam formadas (FEITOSA, 2016).

4.3.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão permitiram avaliar a morfologia das partículas de níquel suportadas nos nanotubos de carbono, bem como calcular o seu tamanho médio e distribuição. A Figura 4.27 apresenta as micrografias do catalisador $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{NTC}_{\text{OUT}_300}$ em duas regiões distintas.

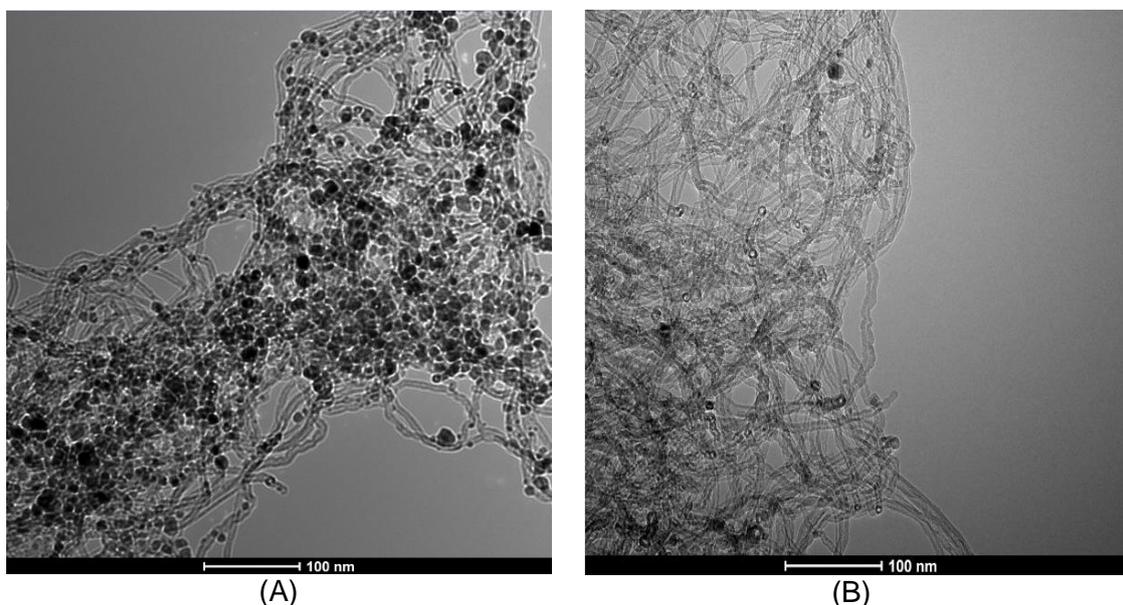


Figura 4.27: Micrografias de microscopia eletrônica de transmissão da amostra $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{NTC}_{\text{OUT}_300}$ em diferentes regiões.

As imagens evidenciam uma desuniformidade com relação à dispersão das partículas de níquel no suporte, uma vez que para um mesmo material é possível observar regiões com grande concentração de partículas (A) e outras praticamente desertas (B). Ainda é possível notar a presença de partículas com os mais variados tamanhos, o que pode ser visto de forma mais detalhada nas Figuras 4.28 e 4.29.

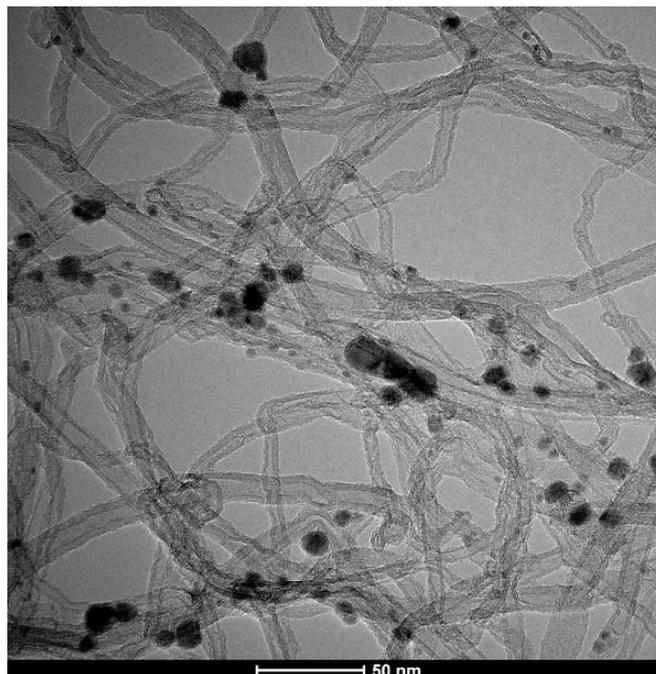


Figura 4.28: Micrografia de microscopia eletrônica de transmissão da amostra $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{NTC}_{\text{IN}_300}$.

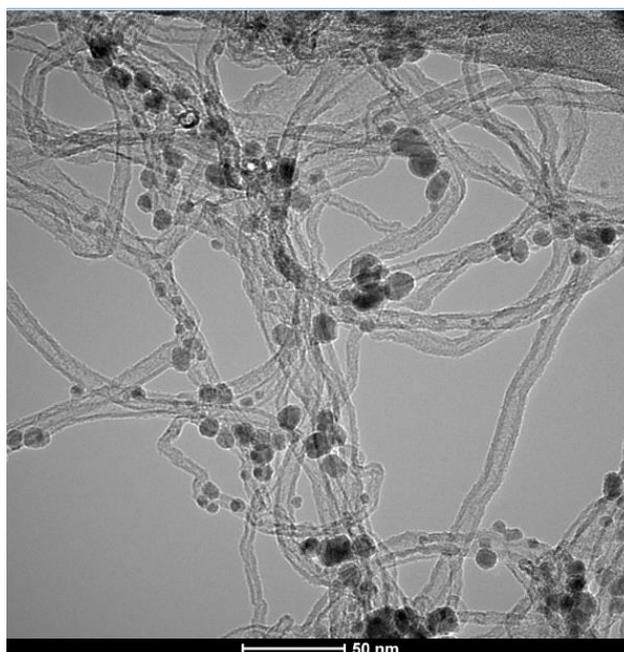


Figura 4.29: Micrografia de microscopia eletrônica de transmissão da amostra $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{NTC}_{\text{OUT}_300}$.

A análise das imagens acima confirma a suposição de que o preparo dos catalisadores não foi satisfatório, uma vez que as partículas de níquel não se encontram totalmente dentro ou fora dos nanotubos de carbono, conforme se

desejava, sendo esse fato observado tanto para o catalisador $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{NTC}_{\text{IN}_300}$ quanto para o $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{NTC}_{\text{OUT}_300}$.

A distribuição não homogênea das partículas com relação à sua localização e tamanho, muito provavelmente está relacionada ao entupimento dos canais dos nanotubos, quando nas etapas de impregnação e secagem. Conforme discutido, durante a etapa de calcinação as partículas encapsuladas nos canais dos NTC decompõem-se e, os gases formados, por não terem por onde escapar já que os canais estão bloqueados, conduzem a um aumento da pressão que, eventualmente, acaba por expulsar diversas partículas para o exterior dos canais. De modo a se avaliar a proporção de partículas de Ni dentro e fora dos canais dos nanotubos, cerca de 300 partículas em diferentes regiões foram analisadas quanto à sua localização. Na Tabela 4.12 é possível observar a proporção de partículas dentro e fora dos NTC bem como os seus diâmetros para as amostras $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{NTC}_{\text{IN}_300}$ e $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{NTC}_{\text{OUT}_300}$. Adicionalmente, as Figuras 4.30 e 4.31 apresentam os histogramas com a distribuição dos tamanhos de partículas para ambos catalisadores.

Tabela 4.12: Percentual de partículas dentro e fora dos nanotubos e respectivos diâmetros médios.

Amostra	Porcentagem (%)		Diâmetro médio (nm)	
	IN	OUT	IN	OUT
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{NTC}_{\text{IN}_300}$	30	70	4	9
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{NTC}_{\text{OUT}_300}$	6	94	3	9

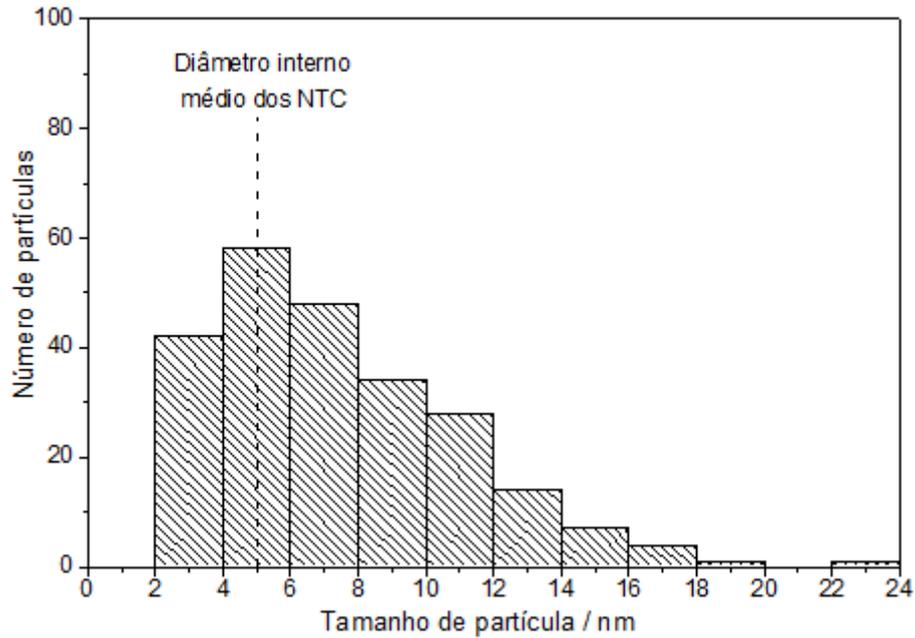


Figura 4.30: Distribuição do tamanho de partícula para a amostra Ni(NO₃)₂/NTC_{IN_300} calculado para 300 partículas.

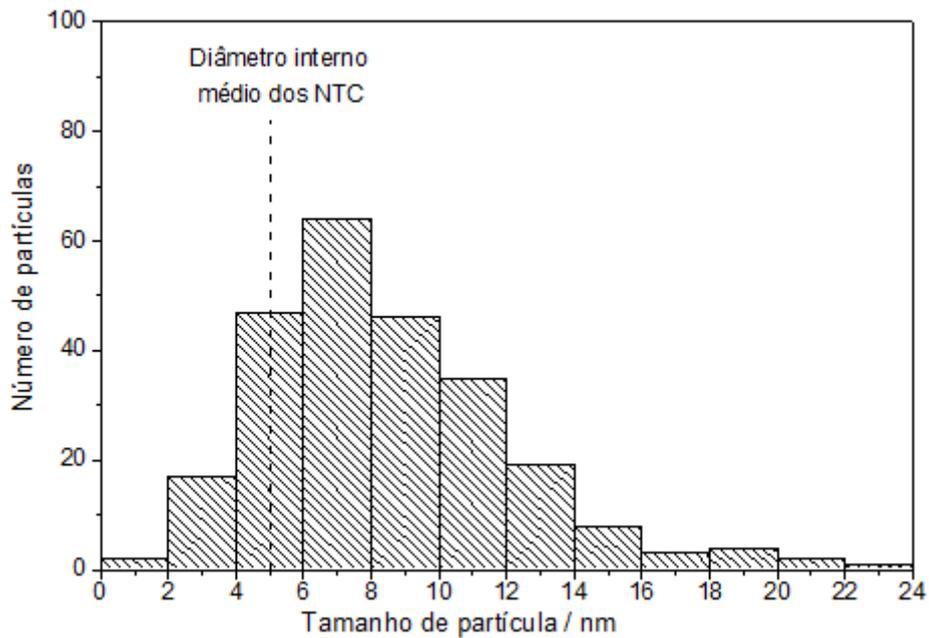


Figura 4.31: Distribuição do tamanho de partícula para a amostra Ni(NO₃)₂/NTC_{OUT_300} calculado para 300 partículas.

Os valores encontrados mostram que apenas 30 % das partículas estão localizadas no interior dos nanotubos para o catalisador Ni(NO₃)₂/NTC_{IN_300}, enquanto que para o catalisador Ni(NO₃)₂/NTC_{OUT_300} também é possível encontrar uma pequena fração em seu interior. De modo geral, os diâmetros médios de partícula para ambos

catalisadores são semelhantes, contudo, os histogramas exibem diferenças quanto à distribuição dos tamanhos de partícula.

A determinação da localização das partículas de níquel deve ser feita de maneira cautelosa, uma vez que apenas uma análise por tomografia seria capaz de confirmar o posicionamento das mesmas. Contudo, diversos indícios sugerem que algumas delas encontram-se no interior dos tubos como, por exemplo, o formato hexagonal observado para certas partículas (Figura 4.32), já que quando depositadas nas paredes externas dos nanotubos, as partículas metálicas apresentam formato esférico (MAI, 2015).

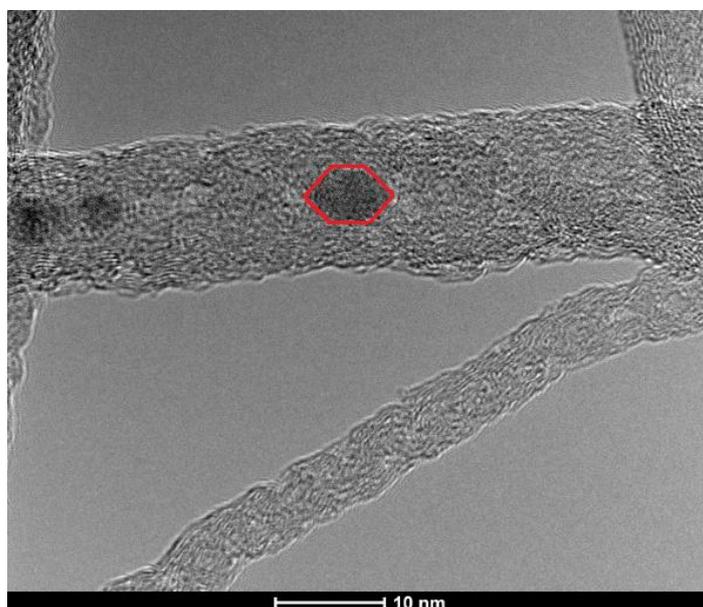


Figura 4.32: Micrografia de microscopia eletrônica de transmissão da amostra $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{NTC}_{\text{IN}_300}$.

As micrografias do catalisador $\text{Ni}_2\text{P}/\text{NTC}$ com diferentes magnificações podem ser vistas na Figura 4.33. A análise das imagens evidencia uma boa dispersão do fosfeto de níquel nos nanotubos de carbono (A). Além disso, é possível notar a presença de partículas tanto no exterior quanto no interior dos tubos, sendo que quando localizadas dentro, essas partículas encontram-se sob a forma de pequenos cilindros. A Figura 4.34 apresenta o histograma com a distribuição dos tamanhos de partículas do catalisador $\text{Ni}_2\text{P}/\text{NTC}$.

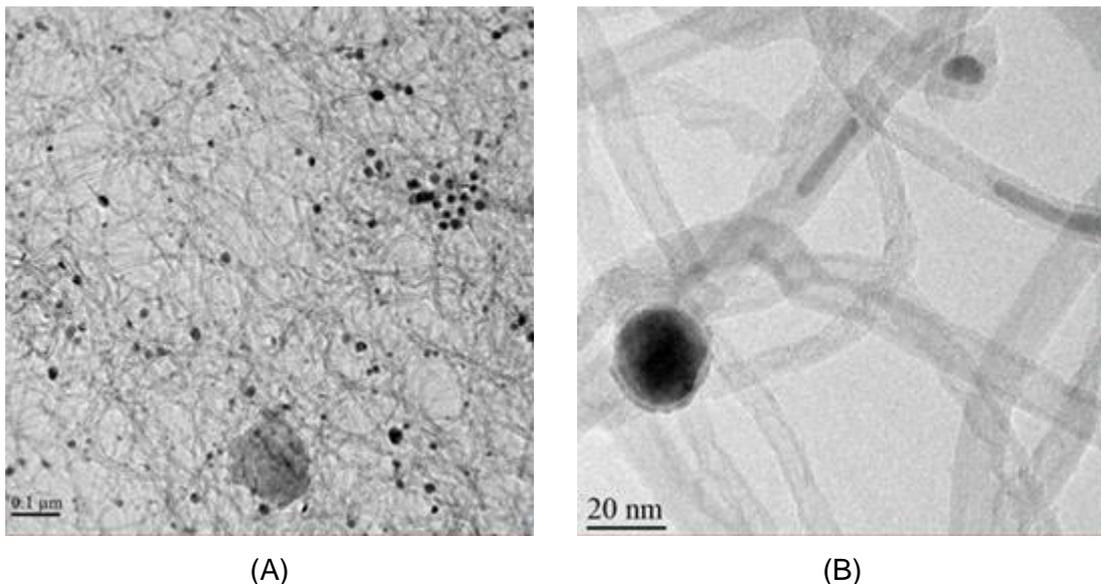


Figura 4.33: Micrografias de microscopia eletrônica de transmissão da amostra Ni₂P/NTC a diferentes magnificações.

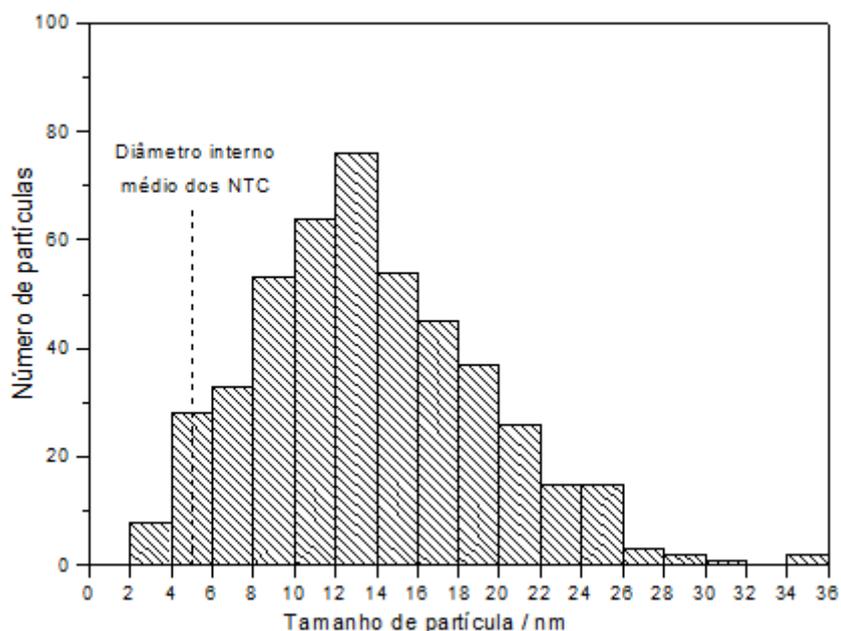


Figura 4.34: Distribuição do tamanho de partícula para a amostra Ni₂P/NTC calculado para aproximadamente 500 medições.

A comparação dos histogramas do catalisador de fosfeto de níquel com os catalisadores de níquel mostra que o diâmetro de partícula médio do primeiro (14 nm) é consideravelmente superior em relação aos últimos (7 – 8 nm) e que são formadas partículas com tamanhos mais variados.

4.4. Avaliação catalítica

Os resultados do desempenho catalítico das amostras $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{NTC}_{\text{IN}_300}$, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{NTC}_{\text{IN}_300}$, $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NTC}_{\text{IN}_300}$ e $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{NTC}_{\text{OUT}_300}$, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{NTC}_{\text{OUT}_300}$, $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NTC}_{\text{OUT}_300}$ na reação de hidrogenação do ácido levulínico a γ -valerolactona são apresentados nas Figuras 4.35 e 4.36, respectivamente.

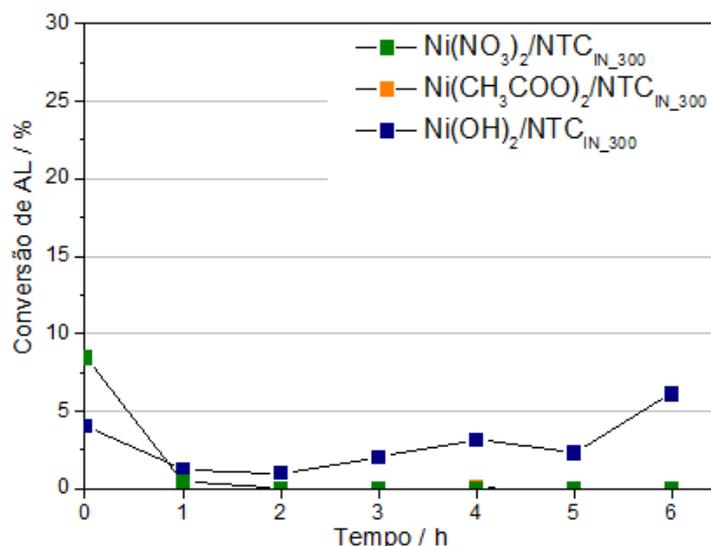


Figura 4.35: Conversão de AL em função do tempo para os catalisadores de níquel suportado dentro dos nanotubos de carbono (180 °C, 30 bar, WHSV 1 h⁻¹).

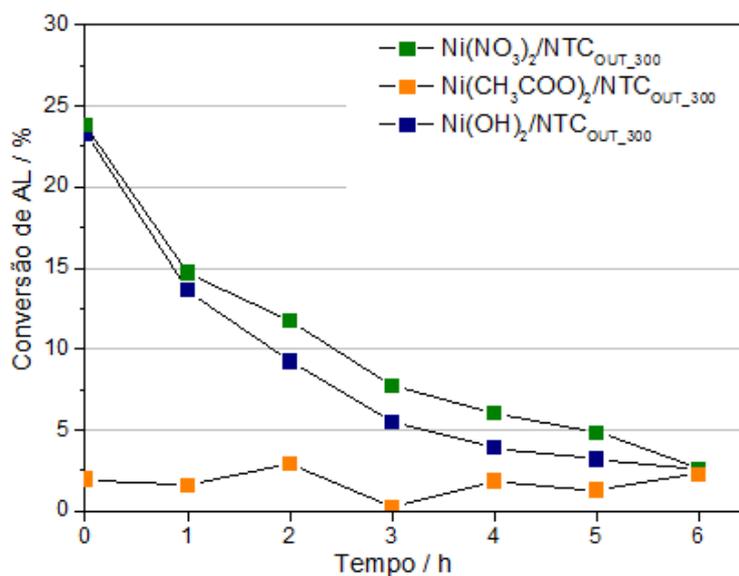


Figura 4.36: Conversão de AL em função do tempo para os catalisadores de níquel suportado fora dos nanotubos de carbono (180 °C, 30 bar, WHSV 1 h⁻¹).

A comparação entre os catalisadores *in* e *out* mostra que com a maioria das partículas localizada fora dos nanotubos apresentaram uma melhor atividade em relação aos catalisadores que continham 30 % das partículas dentro. Como o diâmetro interno médio dos NTC é 5 nm e como as partículas de níquel no interior dos tubos possuem tamanhos de 3 a 4 nm, a menor atividade catalítica dos catalisadores *in* seria explicada pelo impedimento da difusão dos reagentes pelos canais dos nanotubos. Desse modo, os catalisadores *out* por possuírem um maior número de partículas acessíveis aos reagentes, apresentariam uma maior taxa de reação.

No que diz respeito à natureza dos sais utilizados no preparo dos catalisadores, o uso do nitrato de níquel hexa-hidratado proporcionou uma maior atividade seguida do hidróxido de níquel e do acetato de níquel tetra-hidratado. Os melhores resultados observados para os dois primeiros sais devem-se provavelmente ao tamanho das partículas de níquel. Os diâmetros de cristalito obtidos por DRX mostram que enquanto o nitrato e o hidróxido de níquel apresentam valores semelhantes (por volta de 4 nm), o tamanho de cristalito encontrado para o acetato foi consideravelmente maior (por volta de 15 nm). Segundo HENGST *et al.* (2017) esse é um parâmetro importante na reação de hidrogenação do AL a GVL, já que menores tamanhos de partícula de níquel favorecem a conversão do reagente e, com isso, a obtenção da γ -valerolactona. Apesar da melhor atividade dos catalisadores $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{NTC}_{\text{OUT}_300}$ e $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NTC}_{\text{OUT}_300}$, ambos apresentaram desativação com o decorrer da reação.

A desativação dos catalisadores pode estar ocorrendo por um dos seguintes motivos:

- Lixiviação;
- Sinterização;
- Formação de coque ou forte adsorção de um intermediário de reação.

Como não foi observada mudança de cor na solução efluente do reator a qual estaria associada à solubilização do níquel, a desativação por lixiviação foi descartada, contudo apenas uma análise de ICP seria capaz de confirmar ou não a presença desse metal.

A sinterização das partículas poderia ser averiguada a partir da análise de DRX do material pós-reação, contudo, uma vez que os catalisadores são diluídos em SiC,

os difratogramas sofreriam uma grande interferência pelas linhas de difração bastante intensas do carbeto de silício, não permitindo o cálculo do diâmetro de cristalito pós-reação. Apesar disso, a suposição de que os catalisadores estão sendo desativados por sinterização é pouco provável, pois a reação se processa em uma baixa temperatura (180 °C), o que não favoreceria a ocorrência desse fenômeno.

Sendo assim, supõe-se que a desativação dos catalisadores esteja ocorrendo por coqueamento, já que vários autores reportaram a deposição de coque como principal causa de desativação dos catalisadores durante a reação de hidrogenação do AL e GVL (CHIA e DUMESIC, 2011; WETTSTEIN *et al.*, 2012; LUO *et al.*, 2013).

A título de comparação, o catalisador $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{NTC}_{\text{tIN}_300}$, preparado segundo o procedimento descrito na Seção 3.2.2., também foi avaliado na reação de hidrogenação do ácido levulínico. A análise dos resultados apresentados na Figura 4.37 evidencia que a metodologia empregada, isto é, o tratamento oxidativo dos NTC, a dissolução do nitrato de níquel hexa-hidratado em etanol e a sonicação do suporte anteriormente à impregnação da solução que continha o sal, não foi suficiente para inserir a maioria das partículas de níquel no interior dos nanotubos, uma vez que a atividade desse catalisador se mostrou muito similar à do $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{NTC}_{\text{IN}_300}$. Esse resultado está de acordo com o obtido por TPR, para o qual não é possível identificar diferenças significativas quanto à temperatura de redução dos catalisadores.

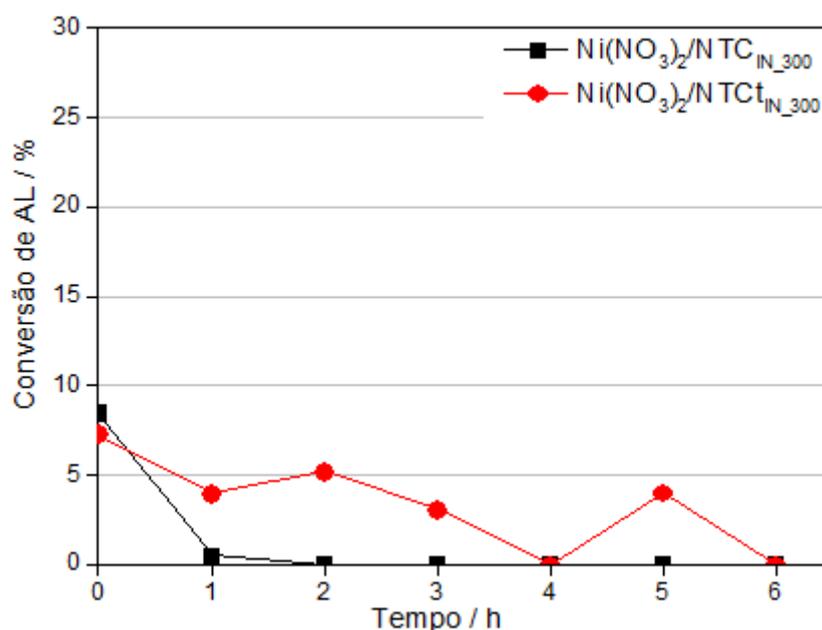


Figura 4.37: Conversão de AL em função do tempo para os catalisadores $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{NTC}_{\text{IN}_300}$ e $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{NTC}_{\text{tIN}_300}$ (180 °C, 30 bar, WHSV 1 h⁻¹).

O desempenho do catalisador de fosfeto de níquel suportado em nanotubos de carbono também foi avaliado na obtenção da GVL a partir do AL. Como é possível observar na Figura 4.38, nas mesmas condições reacionais (180 °C, 30 bar, WHSV 1 h⁻¹), o Ni₂P/NTC exibiu atividade muito superior quando comparado aos catalisadores de níquel suportado em nanotubos de carbono com conversão total do ácido levulínico e apresentando-se estável ao decorrer da reação. O melhor desempenho catalítico do fosfeto de níquel deve-se possivelmente à sua natureza, o que faz com que o mesmo exiba atividade semelhante à de metais nobres.

Levando em consideração a excelente atividade do Ni₂P/NTC, esse catalisador também foi testado utilizando-se diferentes valores de WHSV (1, 5, 7,5 e 10 h⁻¹). Como era de se esperar, menores tempos de contato entre os reagentes e catalisadores ocasionaram uma redução nos valores de conversão do AL. Para o WHSV de 7,5 h⁻¹, o fosfeto de níquel parece estar sofrendo uma leve desativação. A fim de averiguar a estabilidade desse catalisador, o Ni₂P/NTC foi submetido a um teste de estabilidade de 20 horas (Figura 4.39).

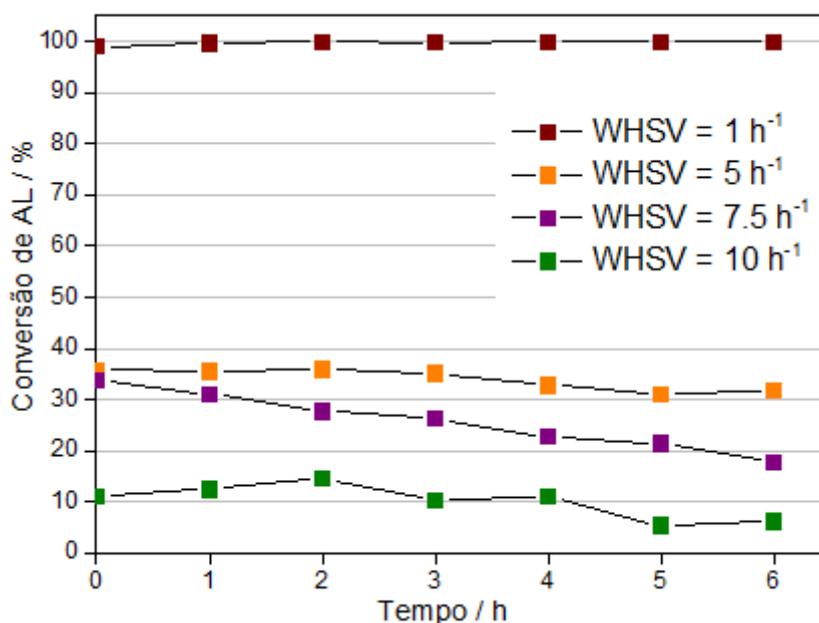


Figura 4.38: Conversão de AL em função do tempo para o catalisador Ni₂P/NTC (180 °C, 30 bar).

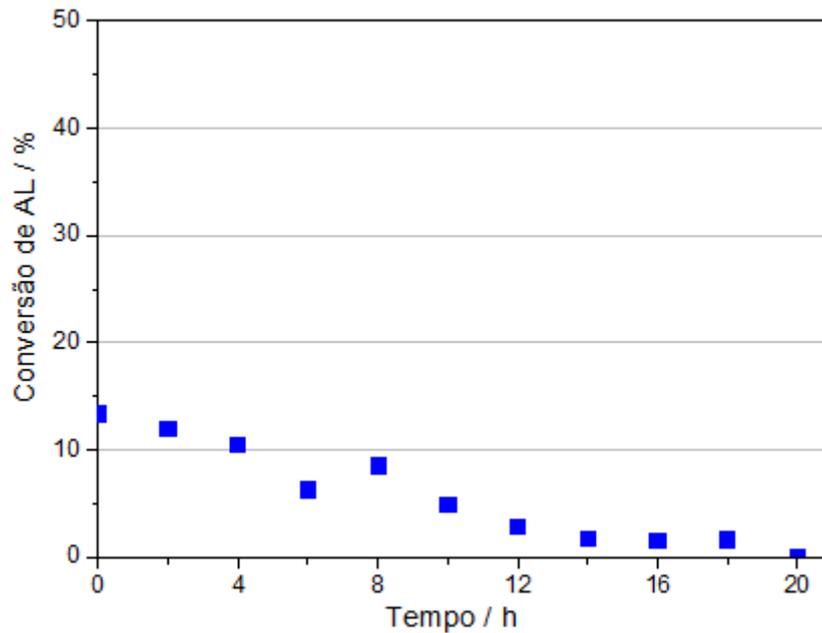


Figura 4.39: Conversão de AL em função do tempo para o catalisador Ni₂P/NTC (180 °C, 30 bar, WHSV = 10 h⁻¹).

A Figura 4.39 acima evidencia a total desativação do catalisador Ni₂P/NTC após 20 horas de reação.

A distribuição de produtos dos catalisadores de níquel e Ni₂P/NTC pode ser vista na Figura 4.40. A nomenclatura “outros” refere-se ao produto não identificado que apresenta tempo de retenção ligeiramente superior (15,3 min) ao do ácido levulínico.

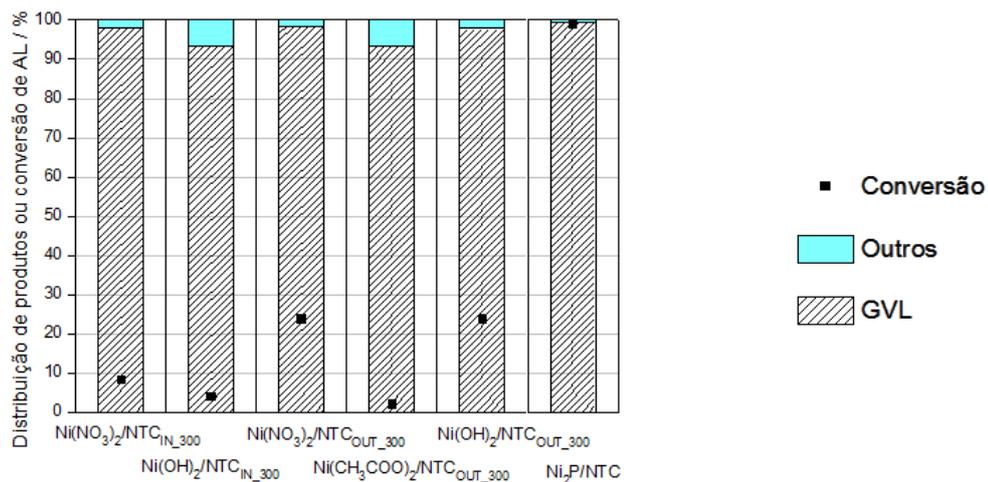


Figura 4.40: Distribuição de produtos obtida para os catalisadores de níquel e fosfato de níquel suportado em nanotubos de carbono (WHSV = 1 h⁻¹ e tempo zero de reação).

Todos os catalisadores empregados na reação de hidrogenação do AL apresentaram alta seletividade à formação de GVL (93 – 100 %) nas condições reacionais empregadas (180 °C, 30 bar, WHSV = 1 h⁻¹), com exceção do Ni(CH₃COO)₂/NTC_{IN_300} que não se mostrou ativo a reação e, por isso, não produziu GVL.

A análise da Figura 4.41 mostra que, independentemente da metodologia de preparo utilizada para impregnação do nitrato de níquel no suporte, a seletividade a GVL é a mesma, uma vez que a utilização das amostras Ni(NO₃)₂/NTC_{IN_300} e Ni(NO₃)₂/NTC_{t_{IN_300}} conduziram a valores de seletividade próximos.

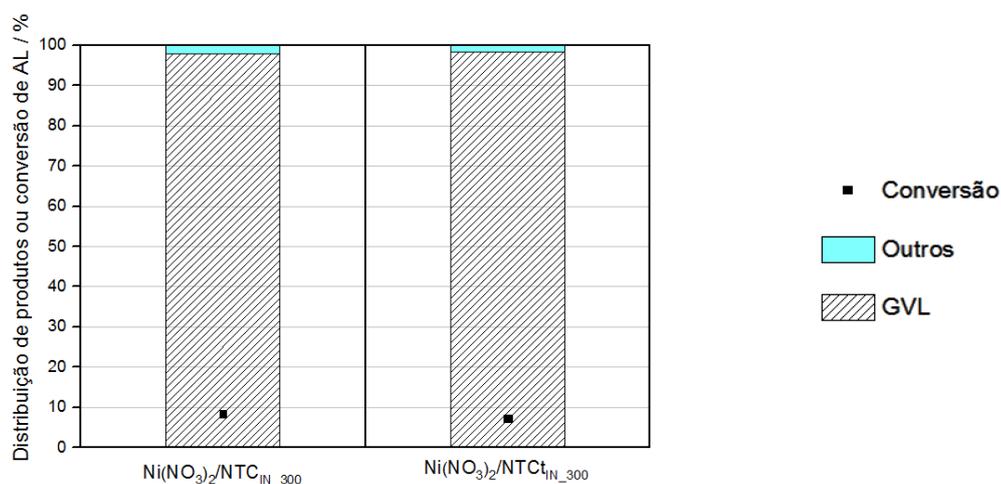


Figura 4.41: Distribuição de produtos obtida para os catalisadores preparados com nitrato de níquel empregando diferentes metodologias (WHSV = 1 h⁻¹ e tempo zero de reação).

A distribuição de produtos do catalisador Ni₂P/NTC para diferentes valores de WHSV pode ser vista na Figura 4.42.

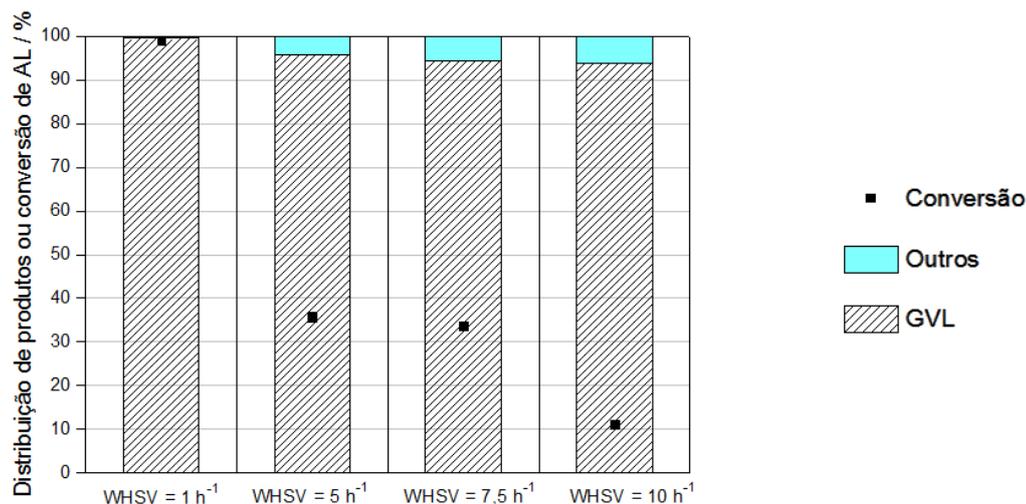


Figura 4.42: Distribuição de produtos obtida para o catalisador de fosfeto de níquel suportado em nanotubos de carbono para diferentes WHSV (1, 5, 7,5 e 10 h⁻¹, e tempo zero de reação).

À medida que os cromatogramas obtidos exibem apenas a presença de dois produtos e que o aumento do WHSV diminui a seletividade a GVL, isto é, o menor tempo de contato dos reagentes com o catalisador não favorece a formação desse produto, mas sim de “outros” (Figura 4.43), pode-se dizer que esse último se trata possivelmente de um intermediário de reação. Como não foi possível identificar o composto em questão a partir de seu perfil padrão de fragmentação (Figura 4.43) ao compará-lo com as bases de dados disponíveis na literatura pode-se dizer que se trata de um intermediário instável.

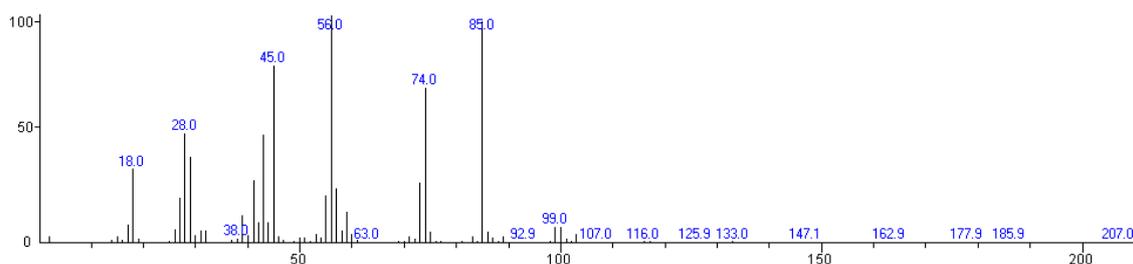


Figura 4.43: Fragmentograma do composto não identificado nos produtos de reação de hidrogenação do AL a GVL.

As rotas para a obtenção da GVL a partir da hidrogenação catalítica do AL envolvem os intermediários de reação ácido γ -hidroxivalérico e a α/β -angélica lactona, como já mencionado. O perfil de fragmentação da angélica lactona é conhecido, assim como o seu tempo de retenção obtido a partir da injeção de amostra padrão, não sendo compatível com o tempo de retenção observado para o composto não

identificado. Em contrapartida, o ácido γ -hidroxivalérico é um intermediário instável, cujo perfil de fragmentação não consta nas bases de dados disponíveis na literatura. Além disso, apresenta maior polaridade e massa molecular superior a do ácido levúlinico (118 e 116 g/mol, respectivamente) o que faz com que sua interação com a coluna polar utilizada na análise cromatográfica seja mais forte aumentando, desse modo, o tempo de retenção desse composto.

Uma proposta de fragmentação contendo os fragmentos mais intensos do ácido γ -hidroxivalérico foi sugerida por ALBUQUERQUE (2016) e pode ser vista na Figura 4.44.

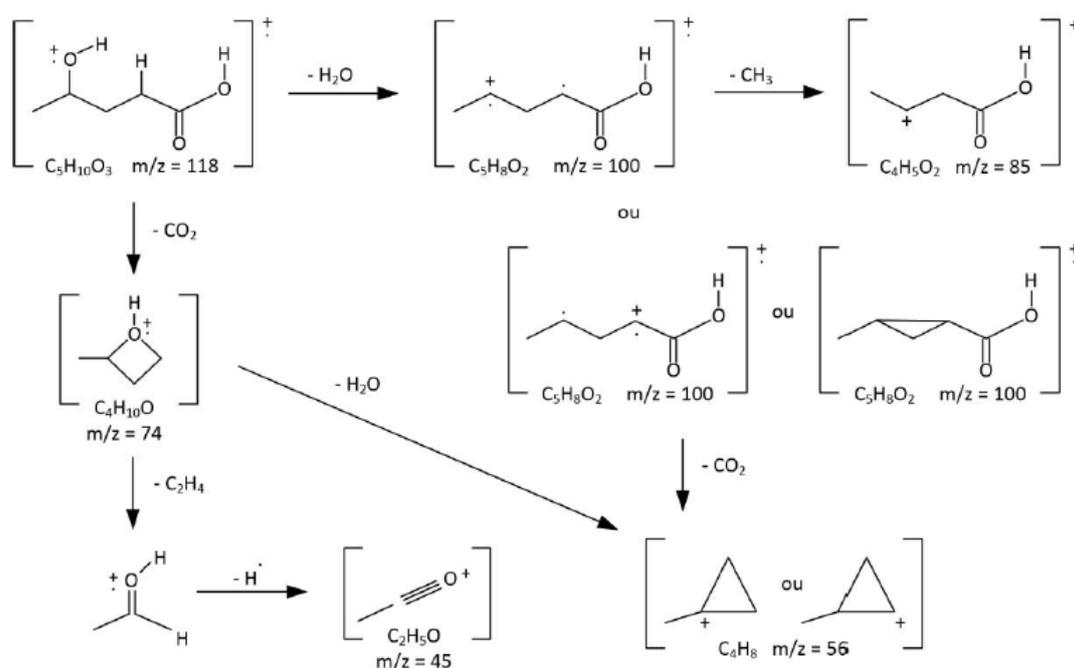


Figura 4.44: Proposta de fragmentação do ácido γ -hidroxivalérico (ALBUQUERQUE, 2016).

Desse modo, é possível concluir que a reação de hidrogenação do AL a GVL empregando catalisadores de níquel e fosfeto de níquel suportado em nanotubos de carbono ocorre via formação do intermediário γ -hidroxivalérico (Rota 2).

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Com base nos resultados obtidos e discutidos para essa dissertação é possível concluir que:

- A metodologia empregada no preparo dos catalisadores de níquel suportado em nanotubos de carbono não foi satisfatória à medida que não propiciou o confinamento da maioria das partículas de níquel nos nanotubos. A técnica de microscopia eletrônica de transmissão foi primordial para visualização da localização das partículas;
- A reação de hidrogenação do ácido levulínico a γ -valerolactona mostrou-se sensível à natureza do sal precursor utilizado na síntese dos catalisadores, sendo que o desempenho dos mesmos seguiu a seguinte ordem: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \approx \text{Ni}(\text{OH})_2 \gg \text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. A natureza dos sais conduz a formação de partículas com tamanhos variados, o que influenciou na conversão do ácido levulínico. A solubilização do hidróxido de níquel em uma mistura de água e ácido nítrico levou a formação do mesmo composto (hidróxido de nitrato de níquel), observado por DRX para os catalisadores preparados com nitrato de níquel. A decomposição desse intermediário conduziu a formação de espécies de níquel semelhantes, o que explica a atividade catalítica similar desses catalisadores.
- Os catalisadores de níquel suportados em nanotubos de carbono mostraram-se ativos na conversão do ácido levulínico e bastantes seletivos a GVL nas condições avaliadas, com exceção do $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{NTC}_{\text{IN}_300}$. Entretanto, todos apresentaram desativação ao decorrer da reação ocasionada, possivelmente, pela deposição de coque sobre os sítios ativos;
- O catalisador de fosfeto de níquel suportado em nanotubos de carbono exibiu atividade muito superior quando comparado aos catalisadores de níquel mostrando que a estrutura cristalina diferenciada desses materiais (ocasionada pela presença do P) favorece a conversão do ácido levulínico; Em altas velocidades espaciais mássicas ($\text{WHSV} = 7,5$ e 10 h^{-1}) fica evidenciada a desativação do $\text{Ni}_2\text{P}/\text{NTC}$;

Para trabalhos futuros sugere-se:

- Avaliar o catalisador de fosfeto de níquel suportado em outros materiais na reação de hidrogenação do ácido levulínico a γ -valerolactona;
- Utilizar nanotubos de carbono com diferentes diâmetros internos a fim de se avaliar de maneira mais detalhada o efeito de confinamento;
- Utilizar ácido fórmico como fonte de hidrogênio para a conversão do ácido levulínico.
- Utilizar outra metodologia para a síntese dos catalisadores com partículas impregnadas no interior dos nanotubos de carbono. Verificar se a eficácia do confinamento está relacionada ao tipo de metal empregado;

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDELRAHMAN, O. A., HEYDEN, A., BOND, J. Q., "Analysis of kinetics and reaction pathways in the aqueous-phase hydrogenation of levulinic acid to form γ -valerolactone over Ru/C.", *ACS catalysis*, v. 4, n. 4, pp. 1171-1181, 2014.

ALBUQUERQUE, F. P., *Hidrogenação do ácido levulínico a gama-valerolactona empregando fosfetos de metais de transição suportados em sílica*, Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, 2016.

ALEXANDER, A-M, HARGREAVES, J. S. J., "Alternative catalytic materials: carbides, nitrides, phosphides and amorphous boron alloys." *Chemical Society Reviews*, v. 39, n. 11, pp. 4388-4401, 2010.

ALONSO, D. M., WETTSTEIN, S. G., DUMESIC, J. A., "Gamma-valerolactone, a sustainable platform molecule derived from lignocellulosic biomass.", *Green Chemistry*, v. 15, n. 3, pp. 584-595, 2013.

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

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, n. 5, pp. 1260-1263, 2012.

AMORIM, R. M., *Redução da Temperatura de Síntese do Ni₂P/SiO₂ por Adição de Paládio*, Dissertação de M.Sc., IME, Rio de Janeiro – Brasil, 2005.

ANWAR, Z., GULFRAZ, M., IRSHAD, M., "Agro-industrial lignocellulosic biomass a key to unlock the future bio-energy: a brief review.", *Journal of radiation research and applied sciences*, v. 7, n. 2, pp. 163-173, 2014.

BELIN, T., EPRON, F., "Characterization methods of carbon nanotubes: a review.", *Materials Science and Engineering: B*, v. 119, n. 2, pp. 105-118, 2005.

BLASE, X. *et al.*, "Hybridization effects and metallicity in small radius carbon nanotubes.", *Physical review letters*, v. 72, n. 12, pp. 1878, 1994.

BOND, J. Q. *et al.*, "Integrated catalytic conversion of γ -valerolactone to liquid alkenes for transportation fuels.", *Science*, v. 327, n. 5969, p. 1110-1114, 2010.

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

BRADEN, D. J. *et al.*, "Production of liquid hydrocarbon fuels by catalytic conversion of biomass-derived levulinic acid.", *Green chemistry*, v. 13, n. 7, pp. 1755-1765, 2011.

BROCKNER, W., EHRHARDT, C., GJIKAJ, M., "Thermal decomposition of nickel nitrate hexahydrate, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, in comparison to $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.", *Thermochimica Acta*, v. 456, n. 1, pp. 64-68, 2007.

BRUSHAN, B., *Springer Handbook of Nanotechnology*, 1 ed. Ohio, EUA, Springer, 2004.

CHIA, M., DUMESIC, J., "A. Liquid-phase catalytic transfer hydrogenation and cyclization of levulinic acid and its esters to γ -valerolactone over metal oxide catalysts.", *Chemical Communications*, v. 47, n. 44, pp. 12233-12235, 2011.

CLIMENT, M. J., CORMA, A., IBORRA, S., "Conversion of biomass platform molecules into fuel additives and liquid hydrocarbon fuels.", *Green Chemistry*, v. 16, n. 2, pp. 516-547, 2014.

CORMA, A., IBORRA, S., VELTY, A., "Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals.", *Chemical reviews*, v. 107, n. 6, pp. 2411-2502, 2007.

DE JESUS, J. C. *et al.*, "Thermal decomposition of nickel acetate tetrahydrate: an integrated study by TGA, QMS and XPS techniques.", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 228, n. 1-2, pp. 283-291, 2005.

DEMIRBAS, A., "Biorefineries: current activities and future developments.", *Energy Conversion and Management*, v. 50, n. 11, pp. 2782-2801, 2009.

DONGIL, A. B. *et al.*, "Hydrodeoxygenation of guaiacol over Ni/carbon catalysts: effect of the support and Ni loading.", *RSC Advances*, v. 6, n. 4, pp. 2611-2623, 2016.

DRESSELHAUS, M. S. *et al.*, "Perspectives on carbon nanotubes and graphene Raman spectroscopy.", *Nano letters*, v. 10, n. 3, pp. 751-758, 2010.

DU, X., LIU, Y., WANG, J., CAO, Y., FAN, K., “Catalytic conversion of biomass derived levulinic acid into γ -valerolactone using iridium nanoparticles supported on carbon nanotubes.”, *Chinese Journal of Catalysis*, n. 34, v.5, pp. 993–1001, 2013.

DUNLOP, A. P., MADDEN, J. W., *Process of preparing gammavalerolactone*. U.S. Patent, 1957.

ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION, *International Outlook Energy*, 2016. Disponível em <[https://www.eia.gov/outlooks/ieo/pdf/0484\(2016\).pdf](https://www.eia.gov/outlooks/ieo/pdf/0484(2016).pdf)>. Acesso em 12/01/2017.

FEITOSA, L. F. *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.

FERREIRA, V. F., ROCHA, D. R., SILVA, F. C. “Potencialidades e oportunidades na química da sacarose e outros açúcares”, *Quím. Nova*, v. 32, n. 3, pp. 623–638, 2009.

FIGUEIREDO, J. L., PEREIRA, M. F. R., “The role of surface chemistry in catalysis with carbons.”, *Catalysis Today*, v. 150, n. 1-2, pp. 2–7, 2010.

FU, J., SHENG, D., LU, X., “Hydrogenation of levulinic acid over nickel catalysts supported on aluminum oxide to prepare γ -valerolactone.”, *Catalysts*, v. 6, n. 1, pp. 6, 2015.

GONÇALVES, V. O. O. *et al.*, “Kinetics of the hydrodeoxygenation of cresol isomers over Ni₂P/SiO₂: Proposals of nature of deoxygenation active sites based on an experimental study.”, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 205, pp. 357-367, 2017.

GUNDEKARI, S., SRINIVASAN, K., “In situ generated Ni(0)@ boehmite from NiAl-LDH: An efficient catalyst for selective hydrogenation of biomass derived levulinic acid to γ -valerolactone.”, *Catalysis Communications*, v. 102, pp. 40-43, 2017.

GUPTA, S. S. R., KANTAM, M. L., “Selective hydrogenation of levulinic acid into γ -valerolactone over Cu/Ni hydrotalcite-derived catalyst.”, *Catalysis Today*, 2017.

HADDON, R. C., “Chemistry of the fullerenes: The manifestation of strain in a class of continuous aromatic molecules.”, *Science*, v. 261, n. 5128, pp. 1545-1550, 1993.

HAYNES, W. M. (Ed.). *CRC handbook of chemistry and physics*. CRC press, 2014.

HENGNE, A. M. *et al.*, "Surface synergism of an Ag–Ni/ZrO₂ nanocomposite for the catalytic transfer hydrogenation of bio-derived platform molecules.", *RSC Advances*, v. 4, n. 19, pp. 9730-9736, 2014.

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

HENGST, K. *et al.*, "Continuous Synthesis of γ -Valerolactone in a Trickle-Bed Reactor over Supported Nickel Catalysts.", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 56, n. 10, pp. 2680-2689, 2017.

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

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

JIA, R-L., WANG, C-Y., WANG, S-M., "Effect of surface oxygen groups of the supports on platinum dispersion in Pt/C catalysts.", *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, v. 86, n. 1, pp. 135-139, 2005.

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

JORIO, A., KAUPPINEN, E., HASSANIEN, A., *Carbon-nanotube metrology*. Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 63-100, 2007.

KAMM, B.; KAMM, M., "Principles of biorefineries.", *Applied microbiology and biotechnology*, v. 64, n. 2, pp. 137-145, 2004.

KIM, S. D. *et al.*, "A comparative study on properties of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) modified with acids and oxyfluorination.", *Journal of fluorine chemistry*, v. 128, n. 1, pp. 60-64, 2007.

LEHMAN, J. H. *et al.*, "Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes.", *Carbon*, v. 49, n. 8, pp. 2581-2602, 2011.

LIGUORI, F., MORENO-MARRODAN, C., BARBARO, P., "Environmentally friendly synthesis of γ -valerolactone by direct catalytic conversion of renewable sources.", *ACS Catalysis*, v. 5, n. 3, pp. 1882-1894, 2015.

LUO, W. *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.

MA, Q. *et al.*, "Effect of catalytic site position: Nickel nanocatalyst selectively loaded inside or outside carbon nanotubes for methane dry reforming.", *Fuel*, v. 108, pp. 430-438, 2013.

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.

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

MANZER, L. E., HUTCHENSON, K. W. *Production of 5-methyl-dihydro-furan-2-one from levulinic acid in supercritical media*. U.S. Patent, 2005.

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

NASEH, M. V. *et al.*, "Functionalization of carbon nanotubes using nitric acid oxidation and DBD plasma.", *World Academy of Science, Engineering and Technology*, v. 49, pp. 177-179, 2009.

NIST. *NIST Chemistry WebBook*. Disponível em: <<http://webbook.nist.gov/chemistry/>>. Acesso em: 11/11/2017.

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, n. 2, pp. 166-172, 1975.

NOZAKI, F.; KITOH, T.; SODESAWA, T., "Promoting effect of oxygen for hydrogenation of butadiene over Ni₂P catalyst.", *Journal of Catalysis*, v. 62, n. 2, pp. 286-293, 1980.

NOZAKI, Fumio; TOKUMI, Masato., "Hydrogenation activity of metal phosphides and promoting effect of oxygen.", *Journal of Catalysis*, v. 79, n. 1, pp. 207-210, 1983.

OBREGÓN, I. *et al.*, "Levulinic acid hydrogenolysis on Al₂O₃-based Ni-Cu bimetallic catalysts.", *Chinese Journal of Catalysis*, v. 35, n. 5, pp. 656-662, 2014.

OYAMA, S. T., "Novel catalysts for advanced hydroprocessing: transition metal phosphides.", *Journal of Catalysis*, v. 216, n. 1-2, pp. 343-352, 2003.

OYAMA, S. T. *et al.*, "Transition metal phosphide hydroprocessing catalysts: A review.", *Catalysis Today*, v. 143, n. 1-2, pp. 94-107, 2009.

PAN, X., BAO, X., "Reactions over catalysts confined in carbon nanotubes.", *Chemical communications*, n. 47, pp. 6271-6281, 2008.

PAN. X., FAN, Z., CHEN, W., *et al.*, "Enhanced ethanol production inside carbon-nanotube reactors containing catalytic particles", *Nature Materials*, v. 6, pp. 507 – 511, 2007.

PENG, Y., LIU, H., "Effects of oxidation by hydrogen peroxide on the structures of multiwalled carbon nanotubes.", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 45, n. 19, pp. 6483-6488, 2006.

PEREIRA JR, N., COUTO, M. A. P. G., SANTA ANNA, L. M. M., "Biomass of lignocellulosic composition for fuel ethanol production and the context of biorefinery.", *Series on Biotechnology*, v. 2, pp. 2-45, 2008.

PÖTTGEN, R.; HÖNLE, W.; VON SCHNERING, H. G., *Phosphides: Solid-State Chemistry*. Encyclopedia of Inorganic Chemistry, edited by RB King. 2006.

PRINS, R., BUSSELL, M. E., "Metal phosphides: preparation, characterization and catalytic reactivity.", *Catalysis letters*, v. 142, n. 12, pp. 1413-1436, 2012.

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

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

RAMOS, L. P. *et al.*, "Aproveitamento integral de resíduos agrícolas e agro-industriais.", *Centro de Pesquisa em Química Aplicada*, p. 11, 2000.

RONG, Z. *et al.* "Efficient conversion of levulinic acid into γ -valerolactone over Raney Ni catalyst prepared from melt-quenching alloy.", *Catalysis letters*, v. 144, n. 10, pp. 1766-1771, 2014.

SERP, P., CORRIAS, M., KALCK, P., "Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis.", *Applied Catalysis A: General*, v. 253, n. 2, pp. 337-358, 2003.

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

SHIMIZU, K-I., KANNO, S., KON, K., "Hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone by Ni and MoO_x co-loaded carbon catalysts.", *Green Chemistry*, v. 16, n. 8, pp. 3899-3903, 2014.

STINNER, C. *et al.* "Preparation and ³¹P NMR characterization of nickel phosphides on silica.", *Journal of Catalysis*, v. 208, n. 2, pp. 456-466, 2002.

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.

SONG, S. *et al.*, "Heterostructured Ni/NiO composite as a robust catalyst for the hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone.", *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 217, pp. 115-124, 2017.

STOBINSKI, L. *et al.*, "Multiwall carbon nanotubes purification and oxidation by nitric acid studied by the FTIR and electron spectroscopy methods.", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 501, n. 1, pp. 77-84, 2010.

SUTTISAWAT, Y. *et al.*, "Investigation of hydrogen storage capacity of multi-walled carbon nanotubes deposited with Pd or V.", *International journal of hydrogen energy*, v. 34, n. 16, pp. 6669-6675, 2009.

SWEENEY, N. P., ROHRER, C. S., BROWN, O. W., "Dinickel Phosphide as a Heterogeneous Catalyst for the Vapour Phase Reduction of Nitrobenzene with Hydrogen to Aniline and Water.", *Journal of the American Chemical Society*, v. 80, n. 4, pp. 799-800, 1958.

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

TEIXEIRA DA SILVA, V. L. S. *Síntese e Avaliação Catalítica de NbC*. 1994. Tese de Doutorado. Tese de D. Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

TEIXEIRA DA SILVA, V., SOUSA, L. A., AMORIM, R. M. *et al.*, "Lowering the synthesis temperature of $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ by palladium addition", *Journal of Catalysis*, v. 279, n. 1, pp. 88-102, 2011.

UGARTE, D., CHATELAIN, A., DE HEER, W. A., "Nanocapillarity and chemistry in carbon nanotubes.", *Science*, v. 274, n. 5294, pp. 1897-1899, 1996.

UPARE, P. P. *et al.*, "Selective hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone over carbon-supported noble metal catalysts.", *Journal of industrial and engineering chemistry*, v. 17, n. 2, pp. 287-292, 2011.

VAN STEEN, E., PRINSLOO, F. F., "Comparison of preparation methods for carbon nanotubes supported iron Fischer-Tropsch catalysts.", *Catalysis Today*, v. 71, n. 3-4, pp. 327-334, 2002.

WAŁCHAŁA, M. *et al.*, "Influence of ZrO_2 on catalytic performance of Ru catalyst in hydrolytic hydrogenation of cellulose towards γ -valerolactone.", *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 41, n. 20, pp. 8688-8695, 2016.

WANG, J. J. *et al.*, "High utilization platinum deposition on single-walled carbon nanotubes as catalysts for direct methanol fuel cell.", *Electrochimica Acta*, v. 52, n. 24, pp. 7042-7050, 2007.

WANG, C., GUO, S., PAN, X., CHEN, W., BAO, X., "Tailored cutting of carbon nanotubes and controlled dispersion of metal nanoparticles inside their channels", *Journal Materials Chemistry*, v. 18, pp. 5782 – 5786, 2008.

WANG, J., JAENICKE, S., CHUAH, G-K., "Zirconium–Beta zeolite as a robust catalyst for the transformation of levulinic acid to γ -valerolactone via Meerwein–Ponndorf–Verley reduction.", *RSC Advances*, v. 4, n. 26, pp. 13481-13489, 2014.

WETTSTEIN, S. G. *et al.*, "RuSn bimetallic catalysts for selective hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone.", *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 117, pp. 321-329, 2012.

WIKIPEDIA, *Abundance of the chemical elements*. Disponível em: <https://en.wikipedia.org/wiki/Abundance_of_the_chemical_elements>. Acesso em 18/04/2017.

WRIGHT, W. R. H., PALKOVITS, R., "Development of heterogeneous catalysts for the conversion of levulinic acid to γ -valerolactone.", *ChemSusChem*, v. 5, n. 9, pp. 1657-1667, 2012.

YAN, K. *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.

YAN, Z-P., LIN, L., LIU, S., "Synthesis of γ -valerolactone by hydrogenation of biomass-derived levulinic acid over Ru/C catalyst.", *Energy & Fuels*, v. 23, n. 8, pp. 3853-3858, 2009.

YANG, Q-H. *et al.*, "Adsorption and capillarity of nitrogen in aggregated multi-walled carbon nanotubes.", *Chemical Physics Letters*, v. 345, n. 1-2, pp. 18-24, 2001.

YANG, S., LIANG, C., PRINS, R., "Preparation and hydrotreating activity of unsupported nickel phosphide with high surface area.", *Journal of catalysis*, v. 241, n. 2, pp. 465-469, 2006.

YANG, H. *et al.*, "Enhanced catalytic activity of benzene hydrogenation over nickel confined in carbon nanotubes.", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 323, n. 1-2, pp. 33-39, 2010.

ZHANG, Z., "Synthesis of γ -Valerolactone from Carbohydrates and its Applications.", *ChemSusChem*, v. 9, n. 2, pp. 156-171, 2016.

ZHANG, J. *et al.*, "Advances in the catalytic production of valuable levulinic acid derivatives.", *ChemCatChem*, v. 4, n. 9, pp. 1230-1237, 2012.

ZHOU, J-H. *et al.*, "Characterization of surface oxygen complexes on carbon nanofibers by TPD, XPS and FT-IR.", *Carbon*, v. 45, n. 4, pp. 785-796, 2007.

APÊNDICE A: CARACTERIZAÇÕES ADICIONAIS

A.1. Caracterizações dos precursores secos

A.1.1. Difração de raios X (DRX)

O difratograma de raios X da amostra $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{NTC}_{\text{IN}_D}$ pode ser visto na Figura A.1. As linhas de difração da amostra em questão são as mesmas observadas para a amostra $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{NTC}_{\text{IN}_D}$ características do hidróxido de nitrato de níquel hidratado ($\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (PDF 27-0952) localizadas em $2\theta = 10,9^\circ$, $13,5^\circ$ e $16,4^\circ$ respectivo aos planos (2 0 0), (-2 0 2) e (3 0 0).

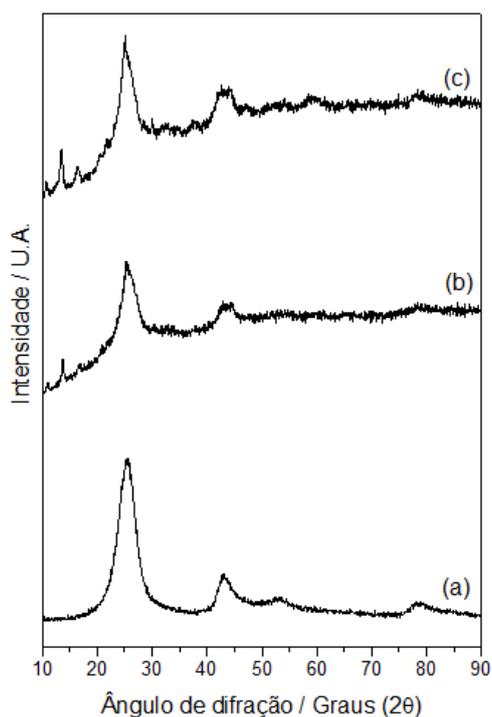


Figura A.1: Difratogramas de raios X dos NTCT (a) e das amostras secas $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{NTC}_{\text{IN}_D}$ (b) e $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{NTC}_{\text{IN}_D}$ (c).

A.1.2. Análise termogravimétrica (ATG)

Os termogramas e derivadas das curvas de perda de massa obtidos para as amostras $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{NTC}_{\text{OUT}_D}$, $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NTC}_{\text{OUT}_D}$ e $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{NTC}_{\text{OUT}_D}$ podem ser vistos nas Figuras A.2, A.3 e A.4, respectivamente.

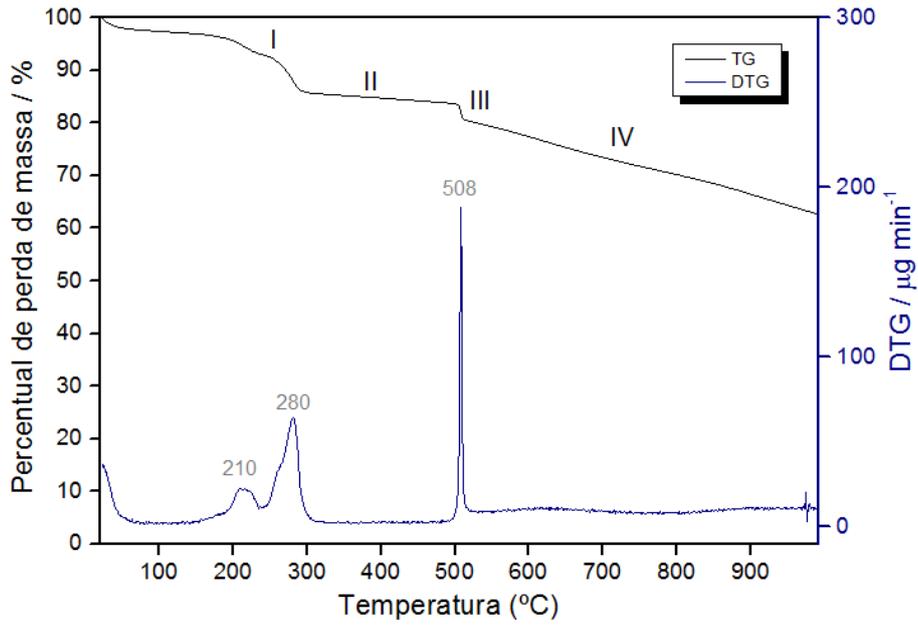


Figura A.2: Termograma e derivada da perda de massa da amostra $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{NTC}_{\text{OUT}_D}$.

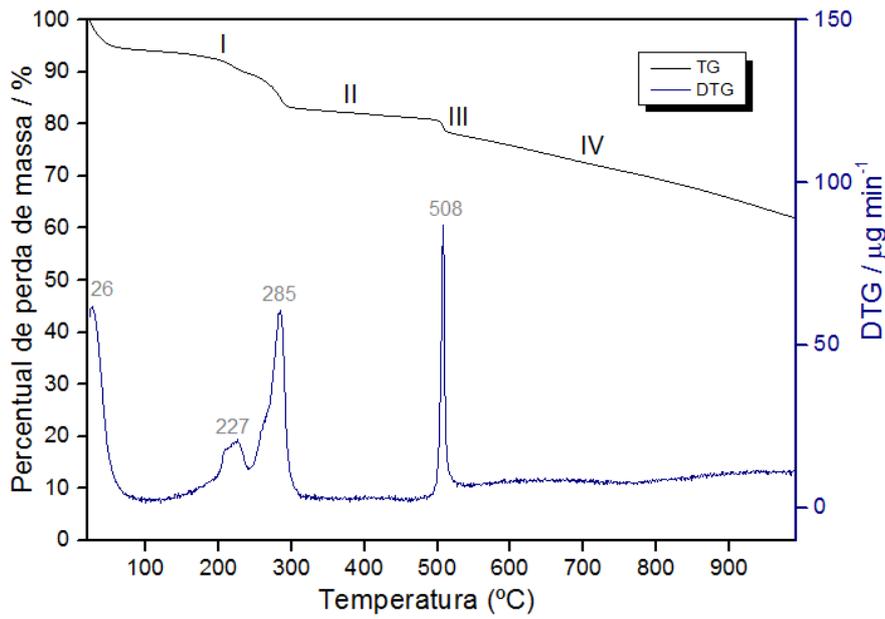


Figura A.3: Termograma e derivada da perda de massa da amostra $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NTC}_{\text{OUT}_D}$.

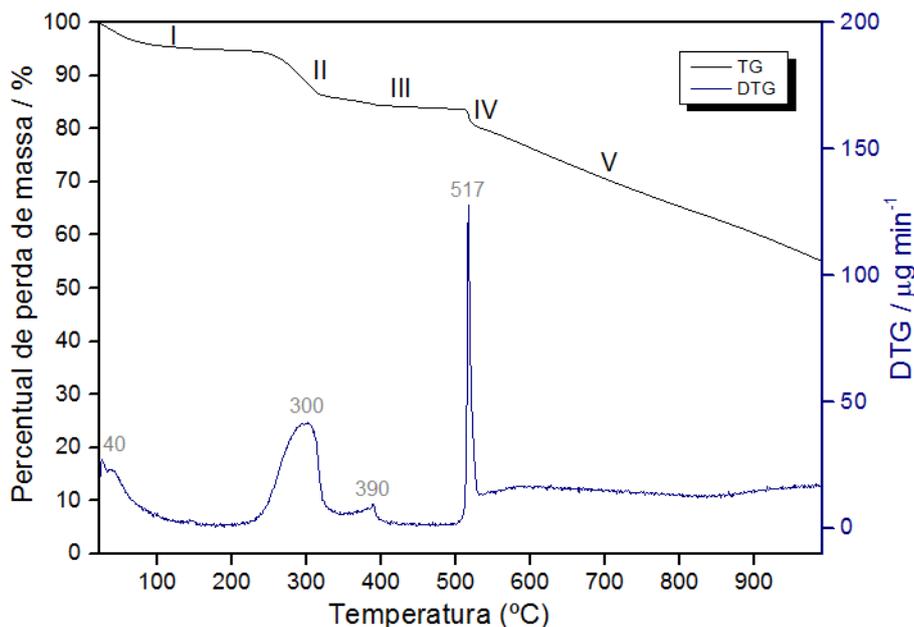


Figura A.4: Termograma e derivada da perda de massa da amostra $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{NTC}_{\text{OUT}_D}$.

A análise dos termogramas acima é a mesma realizada para as amostras impregnadas com níquel nos canais dos nanotubos. As amostras $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{NTC}_{\text{OUT}_D}$ e $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NTC}_{\text{OUT}_D}$ apresentam um perfil de perda de massa similar, já que independentemente do sal original utilizado tem-se o mesmo composto (hidróxido de níquel hidratado) após a secagem. As curvas de DTG dessas amostras exibem dois eventos que ocorrem nas faixas de temperatura de 200 – 250 °C e 250 – 300 °C com máximos próximos indicando que as decomposições das amostras preparadas com nitrato e hidróxido de níquel de fato se processam da mesma maneira.

Assim como para a amostra $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{NTC}_{\text{IN}_D}$ a curva de DTG da amostra $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{NTC}_{\text{OUT}_D}$ apresenta mais picos quando comparada as curvas dos demais sais, o que sugere uma decomposição mais complexa para o acetato de níquel. A Tabela A.1 apresenta as porcentagens de massa perdidas para cada amostra nas diferentes faixas de temperatura enumeradas nos respectivos termogramas.

Tabela A.1: Percentuais de perda de massa e respectivas temperaturas obtidas por ATG para as amostras *out*.

Amostra	Região	Faixa de Temperatura (°C)	Percentual de perda de massa (%)	Percentual total de perda de massa (%)
Ni(NO ₃) ₂ /NTC _{OUT_D}	I	23 - 291	14	37
	II	291 - 505	3	
	III	505 - 511	3	
	IV	511 - 1000	18	
Ni(CH ₃ COO) ₂ /NTC _{OUT_D}	I	23 - 235	6	45
	II	235 - 318	8	
	III	318 - 513	3	
	IV	513 - 521	2	
	V	521 - 1000	26	
Ni(OH) ₂ /NTC _{OUT_D}	I	23 - 291	16	38
	II	291 - 502	3	
	III	502 - 509	2	
	IV	509 - 1000	17	

A.2. Caracterizações dos precursores secos

A.2.1. Difração de raios X (DRX)

O difratograma de raios X da amostra Ni(NO₃)₂/NTC_{t_{IN_300}} pode ser visto na Figura A.5. As linhas de difração da amostra em questão são as mesmas observadas para a amostra Ni(NO₃)₂/NTC_{IN_300} características do óxido de níquel (PDF 44-1159) em $2\theta = 37,2^\circ$, $43,2^\circ$, $62,8^\circ$ e $79,3^\circ$ respectivo aos planos (1 0 1), (0 1 2), (1 1 0) e (2 0 2).

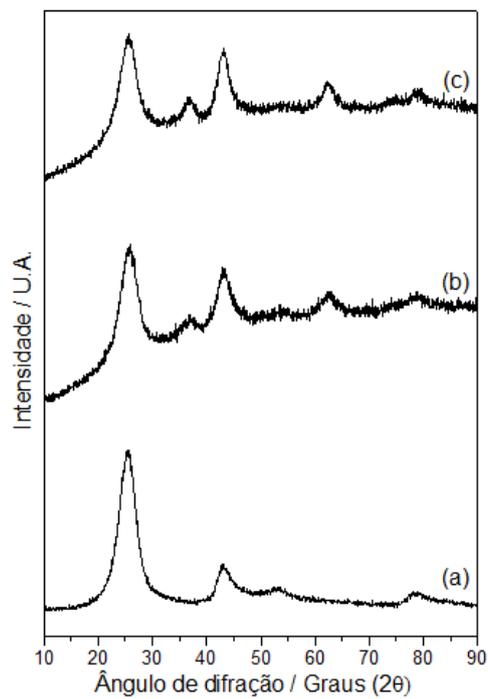


Figura A.5: Difratomogramas de raios X do suporte NTCt (a) e das amostras calcinadas $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{NTCt}_{\text{IN}_300}$ (b) e $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{NTC}_{\text{IN}_300}$ (c).

APÊNDICE B: CROMATOGRAMAS E FRAGMENTOGRAMAS TÍPICOS

Os reagentes e produtos da reação de hidrogenação do ácido levulínico foram identificados e quantificados pelo método cromatográfico descrito na Seção 3.2.5.3. Os padrões de fragmentação foram obtidos na base de dados *NIST Mass Spectrometry Data Center*.

Os cromatogramas típicos da carga reacional constituída de 5 % (m/m) de ácido levulínico e 0,13 % (m/m) de 1,4-dioxano (padrão interno) em água e dos produtos de reação da hidrogenação do AL empregando os catalisadores de níquel e Ni₂P suportado em nanotubos de carbono estão apresentados nas Figuras B.1 – B.3.

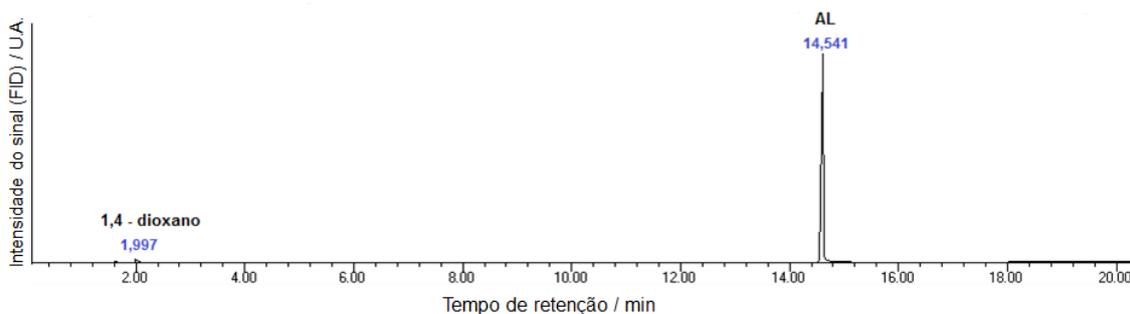


Figura B.1: Cromatograma da carga reacional (5 % AL + 0, 13 % dioxano em H₂O, base mássica).

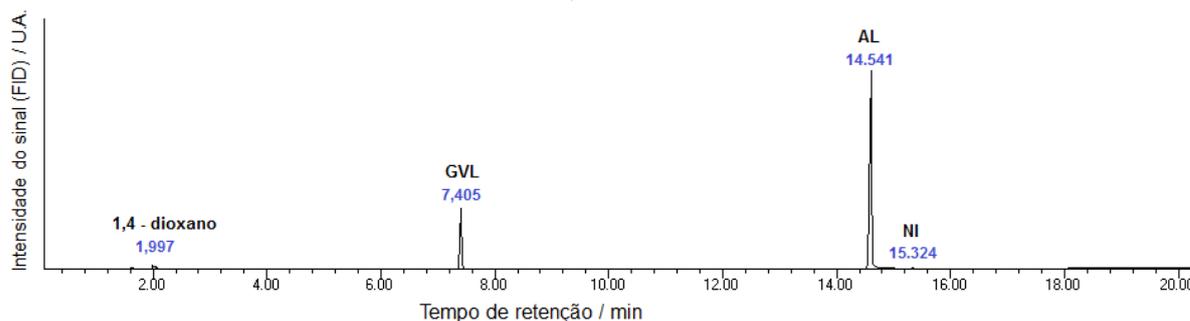


Figura B.2: Cromatograma do produto de reação de hidrogenação do AL empregando catalisadores de níquel suportado em nanotubos de carbono.

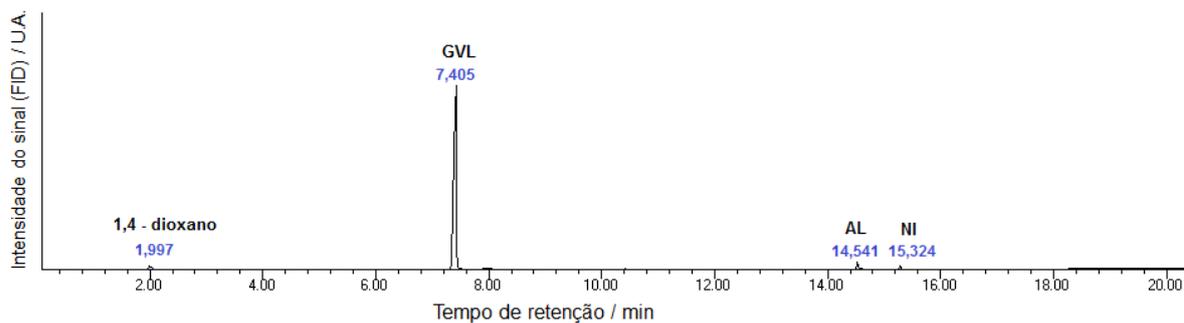


Figura B.3: Cromatograma do produto de reação de hidrogenação do AL empregando o catalisador Ni_2P/NTC .

Os cromatogramas e fragmentogramas dos principais compostos envolvidos na reação de hidrogenação do ácido levulínico estão apresentados nas Figuras B.4 – B.9.

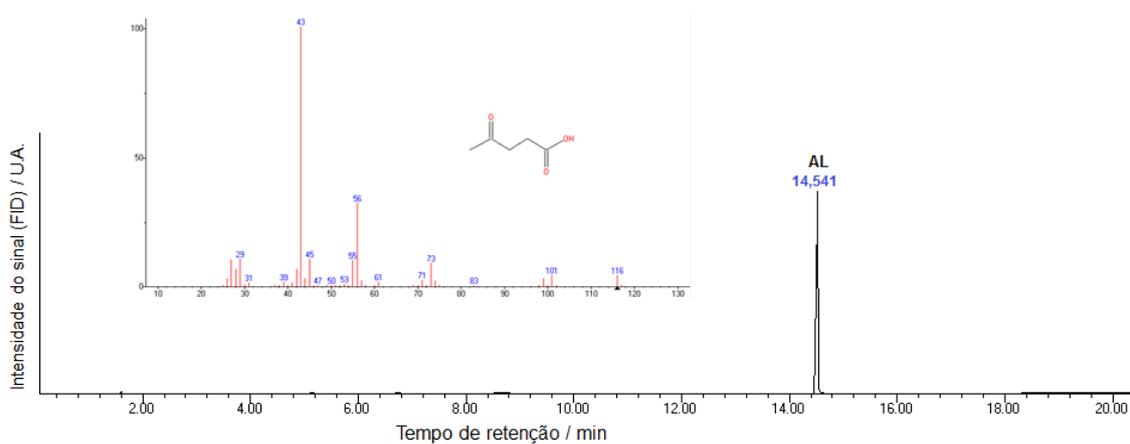


Figura B.4: Cromatograma e fragmentograma típico do AL.

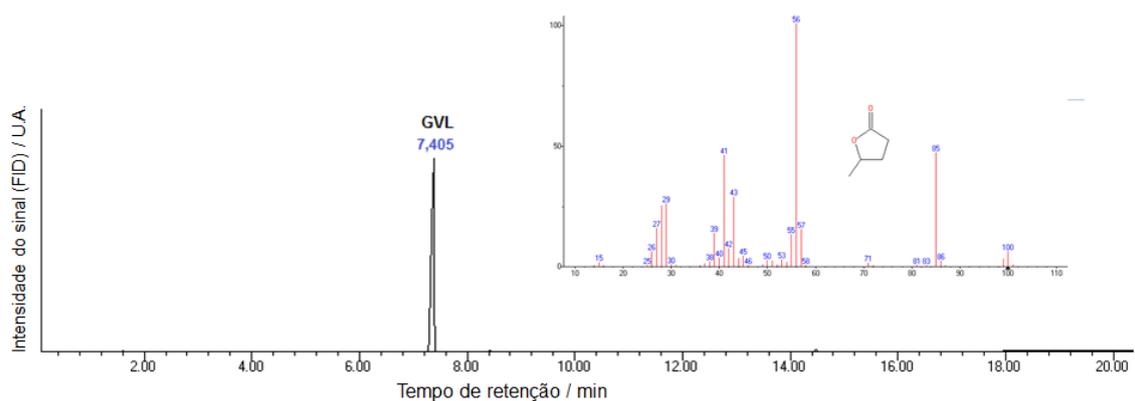


Figura B.5: Cromatograma e fragmentograma típico da GVL.

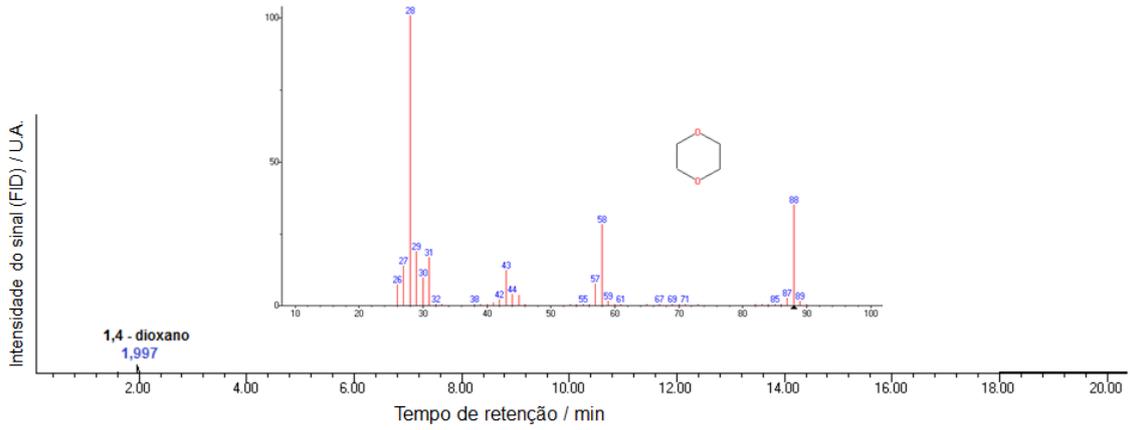


Figura B.6: Cromatograma e fragmentograma típico do 1,4 - dioxano.

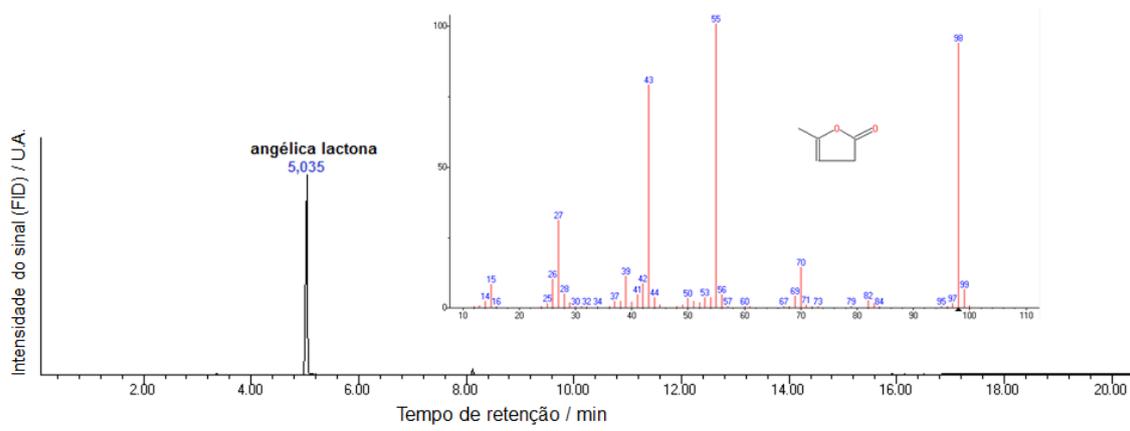


Figura B.7: Cromatograma e fragmentograma típico da angélica lactona.

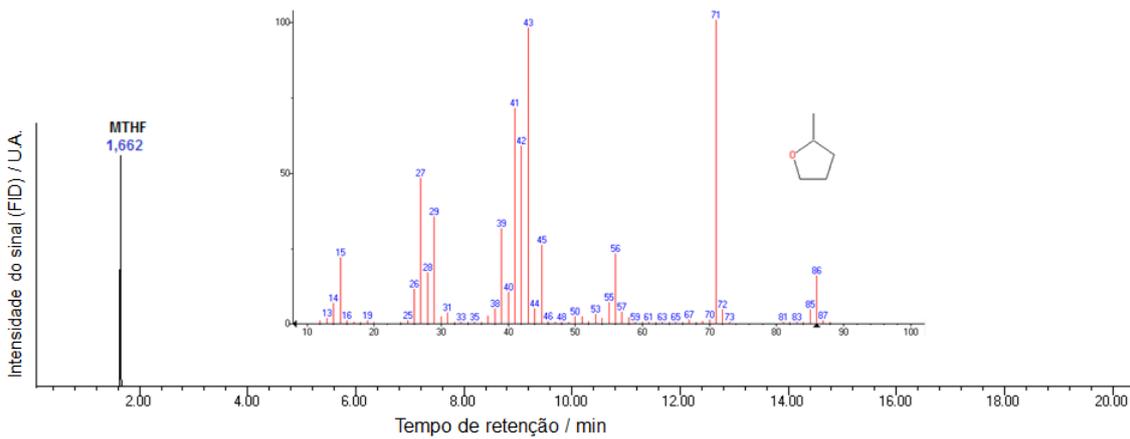


Figura B.8: Cromatograma e fragmentograma típico do MTHF.