



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

IZABELA LOMBARDI NASCIMENTO

**HIDROGENAÇÃO DO FURFURAL A ÁLCOOL FURFURÍLICO EM FASE
LÍQUIDA: EFEITOS DAS CONDIÇÕES REACIONAIS E DO MÉTODO DE
REDUÇÃO SOBRE O DESEMPENHO DE CATALISADORES DE Cu, Ru E Pd
SUPPORTADOS EM ALUMINA**

CAMPINAS

2018

IZABELA LOMBARDI NASCIMENTO

**HIDROGENAÇÃO DO FURFURAL A ÁLCOOL FURFURÍLICO EM FASE
LÍQUIDA: EFEITOS DAS CONDIÇÕES REACIONAIS E DO MÉTODO DE
REDUÇÃO SOBRE O DESEMPENHO DE CATALISADORES DE Cu, Ru E Pd
SUPORTADOS EM ALUMINA**

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia
Química da Universidade Estadual de Campinas
como parte dos requisitos exigidos para obtenção do
título de Mestra em Engenharia Química.

Orientador: PROF. DR. RAPHAEL SOEIRO SUPPINO

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE
À VERSÃO FINAL DA
DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELA
ALUNA IZABELA LOMBARDI
NASCIMENTO E ORIENTADA PELO
PROF. DR. RAPHAEL SOEIRO
SUPPINO.

CAMPINAS

2018

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): CAPES, 33003017034P8

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Luciana Pietrosanto Milla - CRB 8/8129

N17h Nascimento, Izabela Lombardi, 1992-
Hidrogenação do furfural a álcool furfurílico em fase líquida: efeitos das condições reacionais e do método de redução sobre o desempenho de catalisadores de Cu, Ru e Pd suportados em alumina / Izabela Lombardi Nascimento. – Campinas, SP : [s.n.], 2018.

Orientador: Raphael Soeiro Suppino.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Catalisadores. 2. Hidrogenação. I. Suppino, Raphael Soeiro, 1984-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol in liquid phase: effects of reaction conditions and reduction method on the performance of Cu, Ru and Pd catalysts supported on alumina

Palavras-chave em inglês:

Catalysts

Hydrogenation

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Mestra em Engenharia Química

Banca examinadora:

Raphael Soeiro Suppino [Orientador]

Marco André Fraga

Antonio José Gomez Cobo

Data de defesa: 16-03-2018

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Folha de Aprovação da Dissertação de Mestrado defendida por Izabela Lombardi Nascimento em 16/03/2018, pela Comissão Examinadora constituída pelos Doutores:

Prof. Dr. Raphael Soeiro Suppino
Orientador

Dr. Marco André Fraga
Membro

Dr. Antônio José Gomes Cobo
Membro

A Ata de Defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no processo de vida acadêmica da aluna.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, ao Grande Criador e Pai pela oportunidade de enfrentar este novo desafio e por todas as oportunidades que já me foram oferecidas até hoje.

Aos meus pais, Paulo Joaquim e Maria Luiza, e meu irmão Gustavo por todo apoio que sempre me deram em todos projetos, por nunca medirem esforços para me ajudar e que mesmo de longe sempre se fizeram presentes.

Aos meus amigos de longa data que sempre me deram forças para enfrentar dias difíceis e suporte em todos os obstáculos.

Aos meus amigos feitos em Campinas, por tornarem a vida na nova cidade mais leve e divertida.

Aos amigos de laboratório pela convivência diária e troca de conhecimentos.

Ao Prof. Dr. Richard Landers (IFGW) e à Rita Vinhas, pelas análises de XPS.

À Carla Santos, pelas análises de TPR realizadas na Clariant.

Ao Prof. Dr. Gustavo Doubek pela permissão de uso dos equipamentos do LDPC.

Ao Prof. Dr. Raphael Soeiro Suppino pela orientação e paciência e por estar sempre presente.

Aos demais professores, técnicos e funcionários da Faculdade de Engenharia Química – UNICAMP pela colaboração direta e indireta no desenvolvimento deste trabalho.

À CAPES pelo apoio em forma de bolsa.

RESUMO

O álcool furfurílico é um produto químico de grande importância para a indústria de polímeros, tendo aplicação na produção de resinas e fibras sintéticas, além de lubrificantes e agentes plastificantes. Este composto pode ser obtido através da hidrogenação do furfural em uma rota mais sustentável, que envolve maior aproveitamento de pentoses oriundas da hidrólise da biomassa. Neste contexto, a presente pesquisa tem por objetivo estudar a hidrogenação catalítica do furfural em fase líquida, com vistas à obtenção de álcool furfurílico. Para tanto, catalisadores de Cu, Ru ou Pd suportados em Al_2O_3 foram preparados por impregnação úmida e reduzidos por formaldeído ou sob fluxo de H_2 . Os sólidos foram caracterizados através das técnicas de adsorção de N_2 , espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), microscopia eletrônica de varredura e análise espectrométrica de raios X (MEV+EDX) e redução à temperatura programada (TPR). As reações foram conduzidas num reator Parr do tipo *slurry*, sob pressão de H_2 de 5 MPa. Avaliou-se o desempenho dos catalisadores na hidrogenação do furfural através da variação de parâmetros reacionais tais como variação do teor mássico para os catalisadores de Cu, temperatura de reação (100, 150 e 200 °C), natureza dos solventes (2-propanol, 2-metiltetraidrofurano (MTHF) e tolueno), além do efeito da natureza dos metais suportados. A redução por formaldeído levou a sólidos de Ru e Pd mais ativos, enquanto para os sólidos de Cu a redução *ex situ* sob fluxo de H_2 foi a que promoveu melhores desempenhos catalíticos. O aumento do teor mássico nos catalisadores de Cu (de 5 para 20 %) induziu um aumento na conversão e atividade deste catalisador e o aumento na temperatura da reação resultou em um aumento na conversão, porém observou-se uma diminuição da seletividade a álcool furfurílico para os catalisadores de Pd, único catalisador com o qual se observou a formação de subprodutos. Observou-se ainda que os principais fatores determinantes para os desempenhos dos catalisadores foram a natureza do metal impregnado e o solvente empregado no meio reacional. Para os metais nobres, o 2-propanol foi o que apresentou maiores taxas iniciais e conversões, enquanto que para o metal básico foi o MTHF. Por fim, foi proposta uma equação de taxa para o catalisador Ru/ Al_2O_3 reduzido por formaldeído, na qual a reação seguiu uma cinética de pseudo-primeira ordem.

Palavras-chave: furfural, álcool furfurílico, catalisadores heterogêneos, hidrogenação.

ABSTRACT

Furfuryl alcohol is a very important chemical for the polymer industry, having application in the production of resins and synthetic fibers, as well as lubricants and plasticizing agents. This molecule can be obtained by the hydrogenation of furfural in a more sustainable route, which involves the use of pentoses from the hydrolysis of the biomass. In this context, the present research aims to study the catalytic hydrogenation of furfural in the liquid phase in order to obtain furfuryl alcohol. For this purpose, catalysts consisting of Cu, Ru or Pd supported in Al_2O_3 were prepared by wet impregnation and reduced by formaldehyde or under H_2 flow. The solids were characterized by N_2 adsorption, X-ray excited photoelectron spectroscopy (XPS), scanning electron microscopy and X-ray spectroscopy (SEM + EDX) and temperature programmed reduction (TPR). The reactions were conducted in a slurry Parr reactor under 5 MPa of H_2 pressure. The performance of the catalysts in the hydrogenation of furfural was evaluated through the variation of reaction parameters such as the mass content for Cu catalysts, reaction temperature (100, 150 and 200 ° C), solvents (2-propanol, 2-methyltetrahydrofuran (MTHF) and toluene), besides the effect of the nature of the supported metals. The reduction by formaldehyde led to more active Ru and Pd solids, while for the Cu solids the *ex situ* reduction under H_2 flow was the one that led to higher catalytic performances. Increasing the mass content in the Cu catalysts (from 5 to 20%) induced an increase in the conversion and activity of this catalyst and the increase in the reaction temperature resulted in an increase of the conversion, but a decrease in the selectivity to furfuryl alcohol for the catalysts of Pd, the only catalyst that the formation of by-products was observed. It was also observed that the main determining factors for the performance of the catalysts were the nature of the impregnated metal and the solvent employed in the reaction medium. For the noble metals, 2-propanol was the one that presented higher initial rates and conversions, whereas for the basic metal it was the MTHF. Finally, a rate equation for Ru/ Al_2O_3 catalyst reduced by formaldehyde was proposed, in which the reaction followed a pseudo-first order kinetics.

Keywords: furfural, furfuryl alcohol, heterogeneous catalysts, hydrogenation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema simplificado da conversão da biomassa a furfural	21
Figura 2: Produtos e insumos químicos que podem ser obtidos a partir da hemicelulose	22
Figura 3: Furfural derivado da hemicelulose.....	23
Figura 4: Fluxograma do processo de produção de furfural pelo processo Rosenlew ...	25
Figura 5: Produtos da hidrogenação do furfural e demais derivados	27
Figura 6: Hidrogenação do furfural a álcool tetraidrofurfurílico	28
Figura 7: Hidrogenação do furfural a 2-metilfurano	29
Figura 8: Obtenção de 2-metiltetraidrofurano a partir do furfural e ácido levulínico....	29
Figura 9: Hidrogenólise do furfural a furano.....	30
Figura 10: Obtenção de tetraidrofurano a partir do furfural	30
Figura 11: Esquema representativo da aparelhagem experimental de TPR	45
Figura 12: Fluxograma do reator Parr para hidrogenação	47
Figura 13: Fluxograma explicitando a ordem dos experimentos	49
Figura 14: <i>Shift</i> de 2 eV nos espectros de catalisadores contendo Cu.....	61
Figura 15: Espectros de XPS: Quadro 1) Catalisadores de Cu, Quadro 2) Catalisadores de Ru, Quadro 3) Catalisadores de Pd.....	63
Figura 16: Perfis de TPR para os catalisadores reduzidos por formaldeído.....	65
Figura 17: Perfis de TPR para os catalisadores reduzidos sob fluxo de H ₂	65
Figura 18: Efeito do método de redução sobre a conversão de furfural para os catalisadores de Ru	69
Figura 19: Efeito do método de redução sobre a conversão de furfural para os catalisadores de Pd.....	70
Figura 20: Efeito do método de redução sobre a conversão de furfural para os catalisadores de Cu	71
Figura 21: Progressão da seletividade a álcool furfurílico ao longo da reação.	73
Figura 22: Influência do teor metálico sobre a conversão de furfural em 2-propanol como solvente.....	75
Figura 23: Efeito da temperatura sobre a conversão de furfural para o catalisador Cu ₂₀ -RH ₂	78

Figura 24: Efeito da temperatura sobre a conversão de furfural para o catalisador Ru-RF	79
Figura 25: Efeito da temperatura sobre a conversão de furfural para o catalisador Pd-RF	79
Figura 26: Efeito da natureza do metal sobre a conversão de furfural em presença de 2-propanol como solvente.....	83
Figura 27: Efeito da natureza do metal sobre a conversão de furfural em presença de MTHF como solvente.....	84
Figura 28: Efeito da natureza do metal sobre a conversão de furfural em presença de tolueno como solvente.....	85
Figura 29: Efeito da natureza do solvente sobre a conversão de furfural para os catalisadores de Cu.....	88
Figura 30: Efeito da natureza do solvente sobre a conversão de furfural para os catalisadores de Ru.....	89
Figura 31: Efeito da natureza do solvente sobre a conversão de furfural para os catalisadores de Pd.....	90
Figura 32: Formação de álcool furfurílico e subprodutos na hidrogenação de furfural .	94
Figura 33: Seletividade a álcool furfurílico em testes com catalisadores Pd-RF	94
Figura 34: Áreas relativas dos produtos formados (álcool furfurílico – AF e álcool tetraidrofurfurílico – ATHF) na reação com catalisador de Pd-RF em 2-propanol e 200 °C.....	96
Figura 35: Ajuste de 1ª ordem para operação à 100 °C.....	99
Figura 36: Ajuste de 2ª ordem para operação à 100 °C.....	99
Figura 37: Linearização da equação de Arrhenius para 1ª ordem	101

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Nomenclatura dos catalisadores preparados.....	40
Tabela 2: Condições experimentais do procedimento de TPR.....	46
Tabela 3: Condições de operação do reator Parr	48
Tabela 4: Condições de análise cromatográfica gasosa acoplada à espectrometria de massa	51
Tabela 5: Condições de análise cromatográfica gasosa.....	52
Tabela 6: Área superficial específica (S_g), volume específico de poros (V_p) e diâmetro médio dos poros (D_p) do suporte e catalisadores preparados	54
Tabela 7: Composição química elementar dos sólidos estudados.....	56
Tabela 8: Razões atômicas por EDX e XPS de metal/Al para os catalisadores estudados	57
Tabela 9: Energias de ligação de referência para os elementos das prováveis espécies presentes nos sólidos estudados.....	59
Tabela 10: Energias de ligação obtidas para os elementos nos catalisadores estudados e prováveis espécies presentes	60
Tabela 11: Temperaturas dos picos e consumo de H_2 a partir dos perfis de TPR dos catalisadores.....	66
Tabela 12: Desempenho dos catalisadores variando o método de redução.....	72
Tabela 13: Desempenho dos catalisadores de Cu com diferente teor metálico.....	75
Tabela 14: Desempenho dos catalisadores com a temperatura de operação	80
Tabela 15: Desempenho dos catalisadores com a natureza dos metais	86
Tabela 16: Valores de R^2 e constante aparente de taxa para diferentes temperaturas..	100

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

-RF:	Refere-se a catalisador reduzido por formaldeído
-RH ₂ :	Refere-se a catalisador reduzido sob fluxo de H ₂ <i>ex situ</i>
B.E.T.	Método de Brunauer, Emmett e Teller
CG:	Cromatografia gasosa
CG/MS:	Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas
EDX:	Análise espectrométrica de raios X
MET	Microscópio eletrônico de transmissão
MEV+EDX	Microscopia eletrônica de varredura e análise espectrométrica de raios X
MTHF:	2-metiltetraidrofurano
pH	Potencial Hidrogeniônico
PI	Ponto isoelétrico
TPR:	Redução à temperatura programada
XPS:	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

LISTA DE SÍMBOLOS

φ_s	Função trabalho do espectrômetro
a	Coefficiente estequiométrico do reagente
C	Constante relacionada com calor de adsorção da primeira camada
$C_{\text{ál.furfurílico}}$	Concentração de álcool furfurílico
$C_{\text{furf},0}$	Concentração de furfural no tempo zero
C_{furf}	Concentração de furfural em um determinado tempo
E_β	Energia de ligação
E_k	Energia cinética dos elétrons que deixam a amostra
h_ν	Energia do fóton incidente
k_{ap}	Constante aparente de taxa
N_m	Número de moléculas adsorvidas na monocamada
n	Ordem da reação
P	Pressão do gás na temperatura do experimento
P_0	Pressão de saturação do gás na temperatura do experimento
$-r_{\text{Furf.Ru}}$	Taxa de consumo de furfural com emprego do catalisador de Ru
R	Rendimento de álcool furfurílico
S	Seletividade a álcool furfurílico
S_g	Área superficial
S_m	Área ocupada por uma molécula de gás na monocamada
t	Tempo
T	Temperatura
V	Volume de gás adsorvido a pressão P
V_m	Volume do gás correspondente a monocamada
X	Conversão de furfural

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	15
2. OBJETIVOS.....	18
2.1 Objetivo principal.....	18
2.2 Objetivos específicos.....	18
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
3.1 Características da biomassa.....	19
3.2 Produção de furfural a partir da biomassa e seu interesse industrial.....	20
3.2.1 Obtenção de furfural.....	23
3.2.2 Processo Rosenlew.....	24
3.3 Hidrogenação do furfural.....	25
3.3.1 Produção de álcool furfurílico e outros derivados do furfural.....	27
3.3.2 Catalisadores para a hidrogenação de furfural a álcool furfurílico.....	30
3.3.3 Condições da reação de hidrogenação do furfural.....	34
4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	38
4.1 Preparação dos catalisadores.....	38
4.1.1 Catalisadores reduzidos por formaldeído.....	39
4.1.2 Catalisadores reduzidos sob fluxo de H ₂	40
4.2 Caracterização dos sólidos.....	41
4.2.1 Adsorção de N ₂ (Método B.E.T).....	41
4.2.2 Microscopia eletrônica de varredura com microsonda para a análise espectrométrica de raios X (MEV + EDX).....	42
4.2.3 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).....	43
4.2.4 Redução à temperatura programada (TPR).....	44
4.3 Hidrogenação do furfural.....	46
4.3.1 Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG/MS).....	50
4.4 Resultados dos testes catalíticos.....	51
4.4.1 Análise do meio reacional por cromatografia a gás.....	51
4.4.2 Determinação da taxa inicial da reação.....	52

4.4.3 Cálculo da conversão de furfural, seletividade a álcool furfurílico e rendimento	53
5. RESULTADOS EXPERIMENTAIS	54
5.1 Caracterizações dos sólidos	54
5.1.1 Estudo da área superficial específica do suporte e catalisadores.....	54
5.1.2 Composição química elementar do suporte e catalisadores	55
5.1.3 Estudo dos efeitos dos métodos de redução sobre a natureza das espécies presentes e a formação das fases ativas	57
5.2 Desempenho dos catalisadores na reação de hidrogenação do furfural	68
5.2.1 Efeito do método de redução sobre a conversão e taxa inicial de reação.....	68
5.2.2 Influência do teor de metal nos catalisadores de Cu	74
5.2.3 Efeito da temperatura de reação sobre o desempenho dos catalisadores	78
5.2.4 Efeito da natureza do metal e do solvente sobre o desempenho dos catalisadores	82
5.2.5 Formação de subprodutos em presença de catalisadores de Pd	93
5.2.6 Proposta inicial de equação de taxa para o catalisador Ru-RF.....	98
6. CONCLUSÕES FINAIS E SUGESTÕES	102
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	104

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, a maior parte da demanda mundial de energia e produtos químicos é suprida por materiais de origem fóssil, fonte não renovável cuja escassez já é admitida para um futuro próximo (BHOGESWARARAO; SRINIVAS, 2015). Adicionalmente, por questões relativas à sustentabilidade, o interesse por processos que utilizam matérias-primas renováveis cresceu consideravelmente nos últimos anos. Consequentemente, rotas com matérias-primas alternativas vêm sendo cada vez mais estudadas (RIBEIRO et al., 2012).

Um dos grandes desafios da sociedade moderna, impulsionados pelo crescimento populacional e mudanças climáticas, é o desenvolvimento de tecnologias ecológicas e sustentáveis que possam converter resíduos de biomassa em biocombustíveis, produtos químicos básicos e novos biomateriais, como bioplásticos.

Dentro deste contexto, pode-se destacar o crescimento do interesse pela “química verde”, que nada mais é do que a química que utiliza, de forma eficiente, matérias-primas (preferencialmente de origem renovável) na fabricação de produtos químicos, visando evitar o uso de solventes e reagentes tóxicos e diminuir o desperdício. Pode-se dizer que a química verde age principalmente na prevenção da poluição (SHELDON, 2014).

O desenvolvimento de processos econômicos e energeticamente eficientes para a produção de insumos químicos e combustíveis sustentáveis está em ascensão devido a vários fatores, incluindo principalmente o aumento acentuado da demanda destes materiais, impulsionado pelo crescimento global da população, a futura diminuição na disponibilidade de recursos petrolíferos, altos preços do petróleo, além de preocupações políticas e ambientais (MARISCAL et al., 2016).

No intuito de diminuir desperdícios e encontrar recursos renováveis como matéria-prima para combustíveis e produtos químicos, a atenção dos pesquisadores voltou-se para os resíduos da cadeia de suprimentos de alimentos. Diariamente, enormes quantidades de resíduos orgânicos são geradas da colheita ao processamento de produtos agrícolas. Como este tipo de desperdício não pode ser evitado busca-se uma valorização dos mesmos, a partir de sua utilização como matéria-prima.

Dentre as alternativas sustentáveis, a biomassa lignocelulósica se destaca como uma fonte renovável de matéria-prima para o propósito de reduzir, ou mesmo substituir o uso de recursos fósseis para a obtenção de produtos químicos, uma vez que esta se encontra de forma abundante e a baixo custo. PEREZ; FRAGA (2014) destacam que seu uso não compete com a produção de alimentos e a grande disponibilidade pode garantir a produção em massa de produtos químicos e biocombustíveis. A biomassa lignocelulósica tem se mostrado, portanto, como a solução com maior potencial para suprir as necessidades de combustíveis, energia elétrica e produtos químicos (RIBEIRO et al., 2012; BHOGESWARARAO; SRINIVAS, 2015).

A obtenção de insumos químicos a partir de fontes renováveis, em detrimento de rotas petroquímicas, é fundamental para o estabelecimento de um futuro mais sustentável, dentro do atual crescimento da demanda energética e de matéria-prima proveniente do petróleo (GHATAK, 2011). Ainda que existam muitos desafios a serem superados para que a indústria química se torne mais ecológica e sustentável, observa-se que diversos produtos que hoje são obtidos através de recursos fósseis podem ser produzidos a partir da biomassa. De fato, diversos autores têm reportado a obtenção de moléculas plataforma (do inglês *building-block molecules*) que podem dar origem a substâncias que são atualmente produzidas pela indústria petroquímica.

Como exemplo de biomassa encontrada em abundância, tem-se a cana-de-açúcar, produzida em grandes quantidades no Brasil o que possibilita ao país tornar-se um candidato natural para ser fornecedor deste tipo de matéria-prima para a indústria química. A produção do bioetanol a partir da cana-de-açúcar já é um processo consolidado no Brasil e exemplo mundial de geração de produtos renováveis.

No entanto, observa-se ainda uma subutilização da biomassa lignocelulósica (tipicamente composta em sua maioria por carboidratos - celulose e hemicelulose - e de lignina). Mesmo na produção do bioetanol, enquanto açúcares de seis átomos de carbono (C6, ou hexoses) obtidos a partir da celulose têm sido utilizados para a produção de etanol de segunda geração, monossacarídeos derivados da hemicelulose ainda não são aproveitados e aparecem como importante matéria-prima para a síntese de produtos químicos em biorrefinarias (PEREZ; FRAGA, 2014). Vale ressaltar que as biorrefinarias possibilitam a conversão de material vegetal em produtos químicos ou biocombustíveis,

o que permite um melhor aproveitamento energético dessas matérias-primas muitas vezes não plenamente aproveitadas.

É importante destacar que a integração de rotas químicas em biorrefinarias justifica-se no desenvolvimento de uma indústria sustentável do ponto de vista energético e com elevado aproveitamento da matéria-prima disponível. Além disso, a obtenção de produtos a partir de matéria-prima renovável pode representar um diferencial importante diante da globalização que contribui para um mercado mais competitivo (DE MENEZES, 2014). Um exemplo de molécula que pode ser obtida a partir da biomassa é o furfural, uma molécula plataforma promissora, produto da desidratação de açúcares de cinco átomos de carbono. Sua hidrogenação pode dar origem a diversos produtos como o álcool furfurílico, que apresenta muitas aplicações na indústria química. Este composto destaca-se ainda por ser um produto como os petroquímicos, que pode ser obtido por bioprocessos e que mesmo quando obtido através da biomassa é quimicamente equivalente aos obtidos através de produtos fósseis (TAYLOR et al., 2015). Aplicando ao cenário brasileiro, a produção de furfural pode ser incorporada à indústria sucroalcooleira, utilizando resíduos de cana-de-açúcar que são usualmente utilizados na geração de energia.

Diante deste contexto, e de forma a se obter produtos de alto valor agregado a partir de materiais considerados resíduos, o presente trabalho visa apresentar um estudo da obtenção de álcool furfurílico a partir da hidrogenação de furfural. Para tanto, são empregados catalisadores de Pd, Ru ou Cu suportados em γ -Al₂O₃, variando-se o método de redução do catalisador, o teor metálico e condições reacionais como temperatura de reação e natureza do solvente. Espera-se que este trabalho contribua para o desenvolvimento de um processo catalítico de beneficiamento de xiloses, bem como o estabelecimento de uma nova linha de pesquisa para o Laboratório de Engenharia de Processos Catalíticos e Biorrefinarias, na Faculdade de Engenharia Química da Unicamp.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo principal

Este projeto tem como objetivo principal o estudo dos efeitos das condições reacionais e de preparação de catalisadores sobre seu desempenho na reação de hidrogenação do furfural em fase líquida, com vistas à obtenção de álcool furfurílico.

2.2 Objetivos específicos

Listam-se a seguir os objetivos específicos a serem atingidos para o cumprimento do objetivo principal deste trabalho.

- Preparo dos catalisadores de metais (Pd, Ru ou Cu) suportados em γ -Al₂O₃ através do método de impregnação úmida;
- Redução dos catalisadores preparados com uso de formaldeído ou sob fluxo de H₂;
- Caracterização dos sólidos por meio de técnicas que permitam relacionar suas características físico-químicas com o desempenho catalítico observado;
- Realização de testes catalíticos de hidrogenação do furfural em fase líquida, empregando os diferentes sólidos preparados, com variação da temperatura de reação, natureza do solvente e método de ativação do sólido;
- Avaliação do desempenho dos catalisadores na reação quanto à: atividade inicial, conversão, seletividade e rendimento a álcool furfurílico; estabelecimento de relações entre estes parâmetros e a natureza do metal suportado e condições reacionais.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Características da biomassa

Aproximadamente 10^{11} t de biomassa são produzidas mundialmente por ano. Destas, 60 % são biomassa de origem terrestre e 40 % de origem aquática. Somente 3 % de toda biomassa produzida é cultivada, colhida e utilizada (seja para fins alimentícios ou não alimentícios) (SHELDON, 2014).

A biomassa é composta por 75 % de carboidratos e 20 % de lignina, sendo os restantes 5 % triglicerídeos (gorduras e óleos), proteínas e terpenos. Os carboidratos podem ser divididos em carboidratos de armazenamento - amido, inulina e sacarose - e polissacarídeos estruturais, como celulose, hemiceluloses e quitina. Em particular, a lignocelulose, o material fibroso que constitui a parede celular das plantas, está disponível em grandes quantidades (SHELDON, 2014).

Da biomassa é possível, a partir de diversos caminhos, a obtenção de diferentes biocombustíveis, bioquímicos e biopolímeros. Estes caminhos podem ser alcançados com diferentes combinações possíveis de matéria-prima, pré-tratamento, açúcares e tecnologias de conversão.

A biomassa utilizada como matéria-prima pode ser advinda de diversos resíduos agrícolas, como o de cultivo de cana-de-açúcar. Para as diferentes origens de biomassa, são necessários diferentes níveis de pré-tratamento. Como exemplo, culturas de amido precisam passar por hidrólise enzimática para fragmentar a molécula de amido em açúcares simples, enquanto matérias-primas lignocelulósicas exigem um pré-tratamento muito mais intenso para que a hemicelulose e celulose se libertem das frações de lignina. Os pré-tratamentos empregados podem variar desde biológico e mecânico até químico e termoquímico (TAYLOR et al., 2015).

O uso de alimentos (milho, cana-de-açúcar, beterraba, etc.) na produção de combustíveis renováveis tem sido criticado por causar impacto no preço dos alimentos e na biodiversidade, além de resultar em produtos de custo pouco competitivo frente aos combustíveis fósseis existentes (a não ser quando subsidiados). Em contrapartida, o uso da biomassa lignocelulósica para a produção dos chamados biocombustíveis de segunda geração e produtos químicos derivados da biomassa não apresentam esses problemas e são considerados como benéficos no cenário mundial (MARISCAL et al., 2016).

Algumas das vantagens da utilização da biomassa como recurso para produção de produtos químicos de alto valor agregado incluem a presença de compostos contendo oxigênio e nitrogênio, que são altamente funcionalizados, bem como a utilização de estratégias já conhecidas de processamento (como, por exemplo, a fermentação) para valorização e beneficiamento da mesma (GARCIA-OLMO et al., 2016).

Dentro deste cenário, a biomassa lignocelulósica é vista como umas das alternativas mais promissoras e atrativas na obtenção de combustíveis e produtos químicos, de uma forma considerada mais ambientalmente amigável.

3.2 Produção de furfural a partir da biomassa e seu interesse industrial

A hidrólise ácida de celulose e pentosanas (presentes em biomassa vegetal) resultam na produção de hidroximetilfurfural e furfural, respectivamente. O furfural é um aldeído heterocíclico aromático e principal composto químico produzido a partir de matéria-prima lignocelulósica. Os processos convencionais de produção de furfural utilizam ácidos minerais, os quais apresentam rendimento relativamente baixo e implicam em problemas de corrosão dos equipamentos e de disposição final do material contaminado (DE MENEZES, 2014).

O primeiro caminho identificado para a produção industrial de furfural é através da hidrólise de biomassa seguida de desidratação das pentoses, um processo denominado Quaker-Oats por BHOGESWARARAO; SRINIVAS (2015). O rendimento final deste processo depende do tipo de matéria-prima utilizada, mas os rendimentos apresentados ainda são considerados baixos (MAMMAN, 2008).

O processo Quaker-Oats, desenvolvido em 1921, é conduzido em batelada e atinge cerca de 40 a 50 % de rendimento, empregando solução aquosa de ácido sulfúrico a temperaturas que variam entre de 443 a 458 K. Posteriormente, outros processos de produção de furfural foram desenvolvidos em reator contínuo ou batelada, muito embora utilizem frequentemente ácidos minerais em operações de única fase, o que gera dificuldade na recuperação do furfural, além de se manusear e processar ácidos minerais corrosivos (YAN et al., 2014).

O furfural, cuja produção mundial em 2012 foi de 0,8 milhões de toneladas (BHOGESWARARAO; SRINIVAS, 2015) possui, como principal vantagem, o fato de ser produzido a partir de fontes renováveis. Resíduos agrícolas como sabugo de milho,

bagaço de cana-de-açúcar, casca de arroz, e farelo de trigo são as principais fontes utilizadas para a obtenção do furfural, uma vez que são ricos em hemicelulose. Dentre estes resíduos, os mais comumente utilizados para a produção de furfural são o bagaço de cana-de-açúcar e sabugos de milho, responsáveis por mais de 98 % de todo o furfural produzido no Brasil (RIBEIRO et al., 2012).

A Figura 1 representa um esquema simplificado da obtenção do furfural a partir da biomassa (ANTUNES et al., 2012).

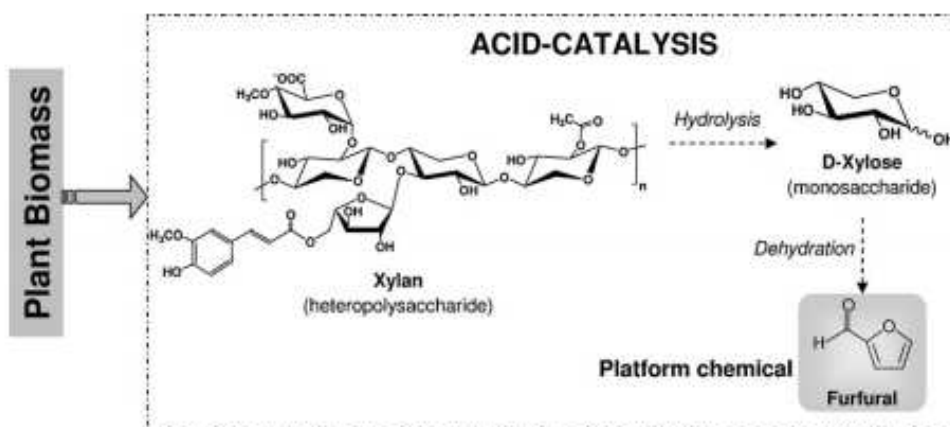


Figura 1: Esquema simplificado da conversão da biomassa a furfural

Fonte: ANTUNES et al. (2012)

Estes resíduos agrícolas e agroindustriais são gerados em grande quantidade no país devido à vasta biodiversidade do seu território, com isso, a biomassa oriunda dessas fontes apresenta-se com grande disponibilidade, além de potencial para o bioprocessamento, despertando um grande interesse econômico e social (RAMOS, 2000). A Figura 2 mostra os produtos que podem ser obtidos da hemicelulose.

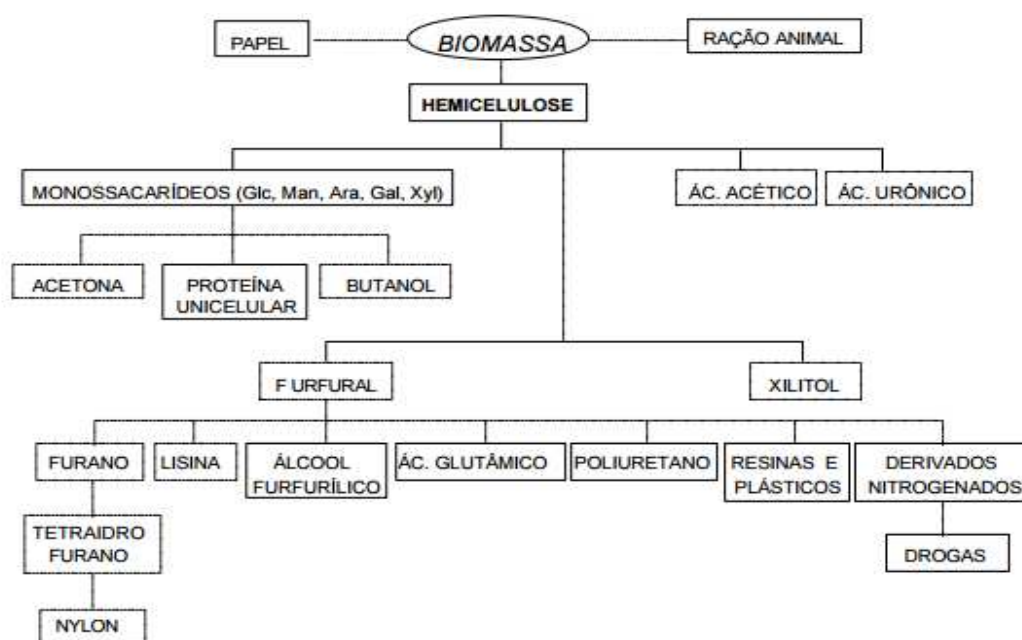


Figura 2: Produtos e insumos químicos que podem ser obtidos a partir da hemicelulose

Fonte: RAMOS (2000)

Por exibir múltiplas funcionalidades e ser capaz de gerar diferentes derivados que possuem aplicações importantes, o furfural é visto como molécula potencial na indústria química (DE MENEZES, 2014). Através de biorrefinarias, ele pode ser produzido com um processamento sustentável da biomassa, que neste caso geraria um bioproduto químico multifuncional.

Uma possibilidade para a indústria brasileira é a incorporação da produção do furfural através do uso do bagaço de cana de açúcar, usualmente destinado à geração de energia (SILVA et al., 2015). Para tanto, a viabilização de novas tecnologias de utilização da biomassa poderá desviar parte desse bagaço para a produção de materiais de maior valor econômico (RAMOS, 2000).

Cerca de 60 % da produção mundial de furfural é empregada na obtenção de álcool furfurílico, importante monômero na indústria de polímeros para a produção de poli (álcool furfurílico), resina resistente a produtos químicos. O álcool furfurílico também é usado na produção de fibras sintéticas, epóxidos e resinas fenólicas além de ser precursor da produção de 2-metilfurano, 2-metiltetrahydrofurano e ácido levulínico. Há diversos campos de aplicação para o álcool furfurílico, como as indústrias farmacêuticas, de

fungicidas e inseticidas, além de solventes e matéria-prima básica na fabricação de resinas de fundição (PEREZ; FRAGA, 2014).

Segundo O'DRISCOLL et al. (2016), o álcool furfurílico é obtido de modo simples, via hidrogenação do furfural em presença de catalisador. A ligação C=O do grupo aldeído é rompida pela adição de uma molécula de hidrogênio que sofre cisão e resulta no grupo O-H enquanto o outro hidrogênio atômico se liga ao carbono exocíclico. No entanto, a hidrogenação do furfural pode ainda dar origem a outros compostos, portanto a escolha de um catalisador seletivo a álcool furfurílico é fundamental.

3.2.1 Obtenção de furfural

Considerada uma das mais promissoras moléculas-plataforma derivadas da biomassa, o furfural pode ser transformado em produtos químicos, biocombustíveis e aditivo através de diferentes rotas químicas. Sua demanda em 2013 foi de 300 kt, e espera-se que seja de 652 kt em 2020 (GVR, 2015).

Dentre os produtos químicos derivados da biomassa de hemicelulose (como mostrado na Figura 3), o furfural encontra-se como um dos que possui maior valor agregado, uma vez que o mesmo é um dos produtos chave obtido a partir de resíduos renováveis como resíduos alimentares e de madeiras. Vale ressaltar que a produção de furfural a partir de matéria-prima fóssil não é economicamente competitiva (MARISCAL et al., 2016).

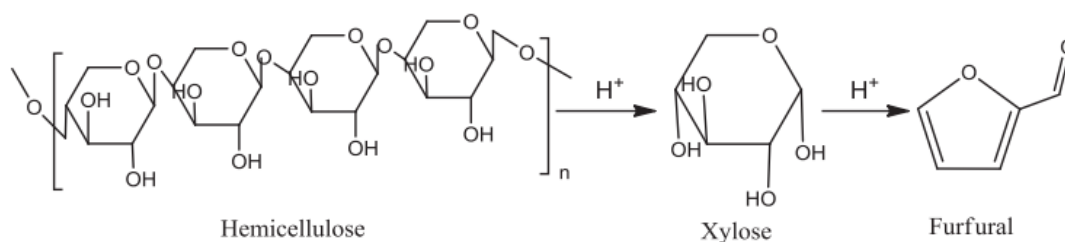


Figura 3: Furfural derivado da hemicelulose

Fonte: YAN et al. (2014)

Pelo motivo do furfural possuir dois importantes grupos funcionais, um aldeído (C=O) e um sistema conjugado (C=C-C=C), seu papel como molécula-plataforma torna-se evidente, dando versatilidade para diversas aplicações. O grupo aldeído pode sofrer diferentes reações típicas como acetalização, acilação, condensação aldol e condensações

de Knoevenagel, redução em álcoois, aminação redutora em aminas, descarboxilação, oxidação em ácidos carboxílicos e reações de Grignard. Já o anel furânico pode sofrer reações como alquilação, hidrogenação, oxidação, halogenação, abertura do anel e nitração (YAN et al., 2014). O caráter aromático do anel de furano e sua polaridade proporcionam ao furfural boa seletividade de solventes em relação aos compostos aromáticos e, em geral, compostos insaturados. A principal aplicação direta do furfural é, portanto, como um solvente seletivo. Porém, ele possui também polaridade intermediária e é parcialmente solúvel tanto em substâncias apolares quanto em substâncias com alta polaridade (MARISCAL et al., 2016).

A alta reatividade química da molécula de furfural se dá pela presença do grupo aldeído e pelo anel aromático. Atualmente, as reações mais relevantes para uso do furfural como matéria-prima são a produção de álcool furfúrico e de outros compostos contendo oxigênio na cadeia heterocíclica, como o furano e metilfurano (MARISCAL et al., 2016).

Vários países já têm uma produção significativa de furfural, como a República Dominicana (32 kt por ano), África do Sul (20 kt por ano) e a China, maior produtor mundial (70 % da capacidade total da produção mundial de furfural). Juntos, os três países produzem cerca de 280 kt por ano, que representa 90 % da capacidade global de produção (MARISCAL et al., 2016). No Brasil, sua produção tem sido estudada para ser incorporada à indústria sucroalcooleira utilizando os resíduos da cana-de-açúcar (bagaço), devido à sua grande disponibilidade no mercado.

O furfural pode ser produzido por diferentes processos, por exemplo, o utilizado na China que emprega sabugo de milho como matéria-prima e é um processo em batelada. Outro processo, empregado em uma das maiores plantas de furfural do mundo na África do Sul, é o Rosenlew, que consiste em um processo autocatalítico em digestor de bagaço de cana-de-açúcar (SILVA et al., 2015).

3.2.2 Processo Rosenlew

No processo Rosenlew, o bagaço da cana-de-açúcar é alimentado no digestor de Rosenlew com condições de operação de 180 °C e 1 MPa. A hidrólise da xilana e sua conversão a furfural é promovida com a passagem de vapor superaquecido (1 MPa, 265 °C), que entra pelo fundo do reator. O furfural produzido é então removido através de arraste a vapor (SILVA et al., 2015).

Os resíduos gerados no reator são encaminhados a um vaso flash para posterior recuperação do furfural remanescente na biomassa. Em seguida, o sólido residual é levado à queima, uma vez que possui expressivo poder calorífico. A corrente de vapor resultante da reação segue para uma seção de destilação. Logo na primeira coluna, água é removida como produto de fundo e uma corrente com furfural, água e componentes voláteis seguem para uma segunda coluna, onde ocorre a eliminação dos componentes voláteis, tais como metanol, etanol e diacetil, encaminhados para queima.

Furfural e água, em uma mistura azeotrópica, estão presentes no fundo da segunda coluna, assim como na corrente lateral da primeira coluna. Eles compõem correntes que seguem para resfriamento e posteriormente são destinadas a um decantador para a separação em duas fases. A fase aquosa retorna à primeira coluna e a fase orgânica, abundante em furfural (fração molar superior a 90 %), segue para uma terceira coluna, de onde se obtém furfural com pureza de 98,5 % no fundo. Já no topo, forma-se a mistura azeotrópica de água e furfural que é destinada a voltar ao decantador. A Figura 4 mostra um esquema simplificado do processo Rosenlew (SILVA et al., 2015).

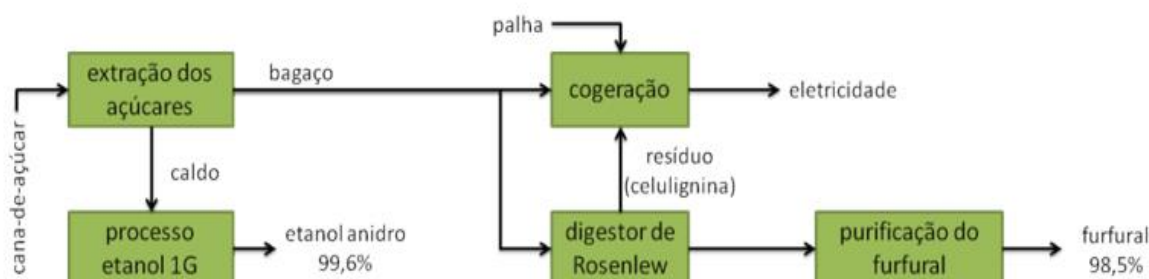


Figura 4: Fluxograma do processo de produção de furfural pelo processo Rosenlew

Fonte: SILVA et al. (2015)

Segundo SILVA et al. (2015), a integração de um processo contínuo de Rosenlew para produção de furfural em uma planta de produção de etanol 1G (cenário industrial brasileiro) revela-se viável, uma vez que dela obtém-se produto de maior valor agregado.

3.3 Hidrogenação do furfural

A formação de produtos pela hidrogenação de furfural depende da natureza do catalisador e de condições reacionais (temperatura, pressão e composição do meio reacional). Reações primárias ocorrem pela redução do grupo C=O ou do anel furânico.

Já as reações secundárias podem ocorrer pela hidrogenólise da ligação C-O, descarbonilação e hidrogenação do anel furânico (SHARMA et al., 2012).

A hidrogenação do furfural pode produzir, além de álcool furfurílico, outros compostos químicos como o álcool tetraidrofurfurílico (THFA) pela hidrogenação do anel furânico; 2-metilfurano (MF) pela hidrogenólise da ligação C-OH; e o 2-metil tetraidrofurano (MTHF) pela hidrogenação do MF. Além destes, outros subprodutos como furano, tetraidrofurano, ciclopentatona, ciclopentanol, 2-pentanona e 2-pentanil também podem ser gerados (MARISCAL et al., 2016).

A hidrogenação pode ser realizada tanto em fase líquida quanto em fase gasosa. Destas, a hidrogenação em fase líquida alcança melhores resultados quando comparada com o processo de hidrogenação em fase gasosa. Além disso, a variedade de catalisadores que geram rendimentos de álcool furfurílico (produto de maior interesse) próximos a 100 % é maior, embora para isso sejam necessárias altas pressões de hidrogênio (maioria dos estudos utiliza de 1 a 2 MPa de pressão de H₂) e elevadas temperaturas (até 473 K). A Figura 5 exibe os possíveis produtos da hidrogenação do furfural e seus demais derivados (MARISCAL et al., 2016).

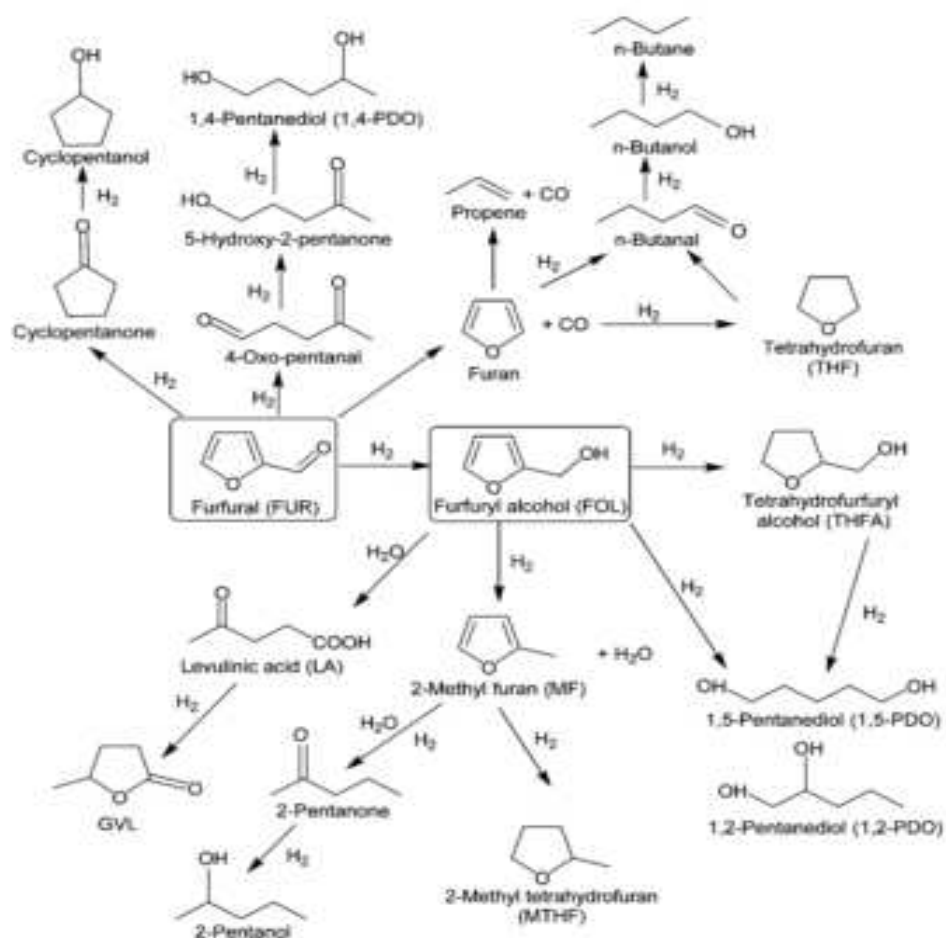


Figura 5: Produtos da hidrogenação do furfural e demais derivados

Fonte: MARISCAL et al. (2016)

3.3.1 Produção de álcool furfurílico e outros derivados do furfural

Já foram reportados mais de 80 produtos químicos derivados direta ou indiretamente de reações com furfural. Nem todos eles são de grande interesse ou têm o mesmo impacto industrial e econômico, o que faz com que estudos e pesquisas se concentrem naqueles que apresentam maior potencial de utilidade no mercado (MARISCAL et al., 2016).

Dentre os derivados que podem ser obtidos a partir do furfural, estão o álcool furfurílico, ácidos furóicos, furfurulina e tetraidrofurano que juntos constituem a base da química de polímeros furânicos, que possuem potencial para substituir seus similares de origem fóssil (DE MENEZES, 2014).

Devido às propriedades anti-corrosão do álcool furfurílico, ele é também utilizado na fabricação de plásticos reforçados com fibra de furano para a aplicação em tubulações

e também é recomendado para processos químicos de alto desempenho quando aromáticos clorados, solventes orgânicos oxigenados são empregados (BARR; WALLON, 1971).

O álcool furfurílico é produzido por um processo de duas etapas (desidratação da xilose seguida pela hidrogenação do furfural), utilizando catalisadores com características distintas e operando em diferentes condições em cada etapa. Recentemente, PEREZ; FRAGA (2014) relataram um processo inovador para a obtenção de álcool furfurílico a partir da xilose consistindo de apenas uma etapa, com alta seletividade, em um sistema catalítico duplo, composto de Pt/SiO₂ e ZrO₂-SO₄, como catalisadores metálico e ácido, respectivamente.

A seletividade em relação ao álcool furfurílico é fortemente dependente do solvente, que pode inibir sua polimerização até certo ponto (PEREZ; FRAGA, 2014). A partir dele, é possível obter outros relevantes produtos químicos, tais como éter etil furfurílico ácido levulínico e γ -valerolactona, estes dois últimos podem também ser obtidos diretamente do furfural (MARISCAL et al., 2016).

Além de álcool furfurílico, outro produto que pode ser obtido da hidrogenação do furfural é o álcool tetraidrofurfurílico (THFA). Ele é considerado como um solvente verde usado em aplicações agrícolas, tintas de impressão, produtos de limpeza industriais e eletrônicos. O THFA pode ser obtido diretamente a partir do furfural ou álcool furfurílico e é convencionalmente produzido por hidrogenação catalítica do furfural, em duas etapas, em que o álcool furfurílico age como produto intermediário (Figura 6).



Figura 6: Hidrogenação do furfural a álcool tetraidrofurfurílico

Fonte: YAN et al. (2014)

Outros compostos derivados do furfural que podem ser obtidos a partir de sua hidrogenação são o 2-metilfurano (MF) e 2-metiltetrahydrofurano (MTHF) (Figura 7 e 8). São propostos como componentes promissores de biocombustíveis podendo ser

misturados com gasolina. Algumas de suas propriedades físicas são comparáveis às do etanol. Além disso, o 2-metilfurano também é frequentemente usado como solvente e como matéria-prima para a produção de medicamentos antimaláricos, metilfurfural, nitrogênio e enxofre heterocíclicos e como substituto de compostos alifáticos (YAN et al., 2014).

Já o MTHF é utilizado como solvente e como substituto para o tetraidrofurano. Além disso, pode ser usado na formulação de eletrólitos para eletrodos secundários de lítio e como componente de combustíveis alternativos (YAN et al., 2014).

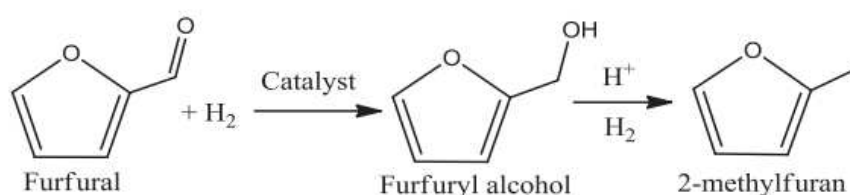


Figura 7: Hidrogenação do furfural a 2-metilfurano

Fonte: YAN et al. (2014)

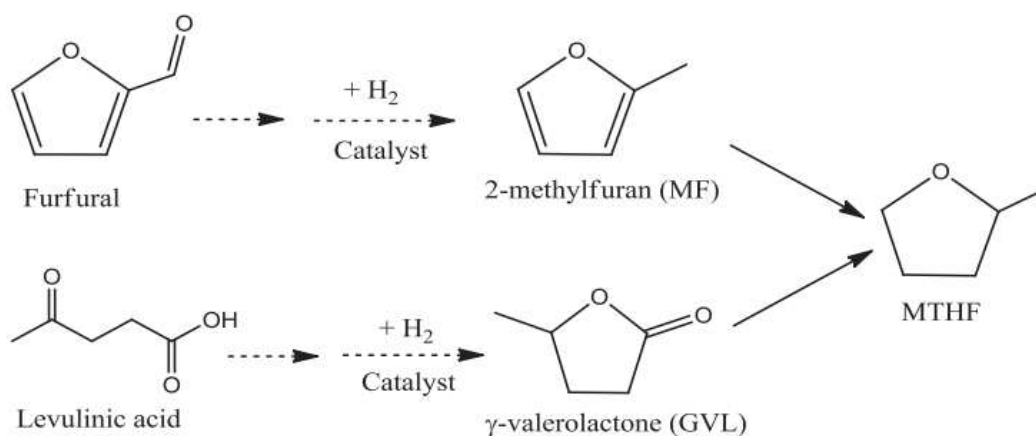


Figura 8: Obtenção de 2-metiltetrahidrofurano a partir do furfural e ácido levulínico

Fonte: YAN et al. (2014)

A descarbonilação do furfural em altas temperaturas em presença de catalisadores produz um outro derivado do furfural: o furano (YAN et al., 2014). Ele é formado a partir

da liberação de uma molécula de monóxido de carbono e pode muitas vezes ser obtido em uma reação secundária durante a hidrogenação e hidrogenólise do furfural (Figura 9).

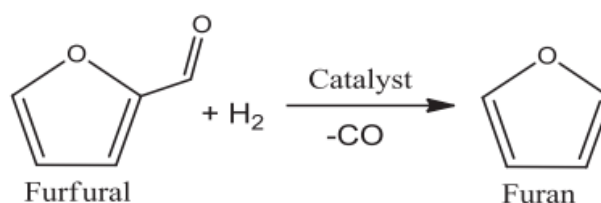


Figura 9: Hidrogenólise do furfural a furano

Fonte: YAN et al. (2014)

O tetraidrofurano (THF) pode ser obtido pela hidrogenação do furano (Figura 10) e possui ampla aplicação como solvente para cromatografia, além de ser um ótimo precursor para polimerização aniônica. (YAN et al., 2014).

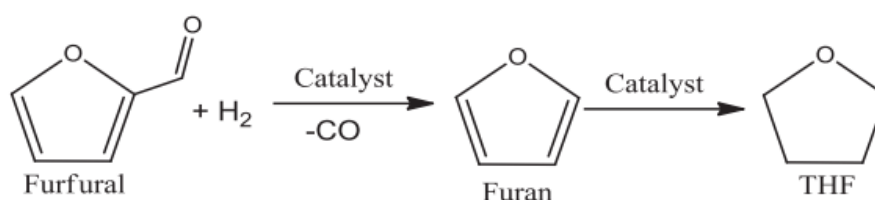


Figura 10: Obtenção de tetraidrofurano a partir do furfural

Fonte: YAN et al. (2014)

Além destes produtos citados, há diversos outros que podem ser obtidos a partir do furfural, dentre eles, estão ainda o 1-butanol, 1,5-pentanodiol, ciclopentanol, ciclopentanona, di-hidropirano e butano. Esta diversidade representa uma vantagem estratégica para o uso de furfural como precursor em processos de biorrefinarias, porém constitui um desafio adicional no desenvolvimento de processos catalíticos adequados e seletivos a determinado composto desejado.

3.3.2 Catalisadores para a hidrogenação de furfural a álcool furfurílico

A conversão do furfural em seus derivados alcoólicos é industrialmente conduzida via hidrogenação catalítica em fase líquida ou fase vapor com emprego de catalisadores sólidos contendo cromo. Devido ao potencial cancerígeno deste metal, esforços têm sido feitos para substituir estes catalisadores por sólidos menos tóxicos (PEREZ; FRAGA,

2014; O'DRISCOLL et al., 2016). Diferentes metais são empregados classicamente no estudo da seletividade da hidrogenação de compostos insaturados. Dentre eles destacam-se Pd, Ru, Rh, Co, Pt, Cu e Ni, além de algumas combinações em que cada metal apresenta diferentes resultados de atividade e seletividade.

GALLEZOT et al. (2014) apresentam uma revisão de catalisadores empregados na conversão de biomassa em produtos químicos, incluindo a hidrogenação do furfural a álcool furfurílico. Dentre os estudos listados pelos autores, destacam-se os metais Pt e Ir suportados em SiO₂ e TiO₂ respectivamente, tendo sido obtida seletividade à álcool furfurílico de até 100 %, muito embora em baixas conversões.

VARGAS-HERNÁNDEZ et al., (2014) utilizaram catalisadores de Cu com teores mássicos de 8, 15 e 20 % suportado em SBA-15, preparados por impregnação no estudo da hidrogenação do furfural em fase gasosa. Neste estudo, o catalisador de Cu/SBA-15 com 15 % em massa foi o que apresentou melhor performance com 54 % de conversão e 95 % de seletividade a álcool furfurílico após 5 horas de reação a 170 °C.

AUDEMAR et al., (2015) optaram pelo estudo de catalisadores de Co/SBA-15 na hidrogenação de furfural e obtiveram altas seletividades (96 %) e conversões maiores de 95 %. Os autores investigaram, para este catalisador, os efeitos da temperatura de redução, pressão de hidrogênio, temperatura da reação e o efeito da concentração de solvente.

Outros autores também estudaram catalisadores suportados em SBA-15, mas desta vez bimetálicos de Co-Cu. O teor mássico de Co foi variado (2,5, 5 e 10 %) e o de Cu mantido constante (10 %) e em todos os casos, o método de preparação utilizado foi o de impregnação úmida. O catalisador bimetálico com maior teor de Co apresentou maior conversão de furfural (99 %) e maior seletividade a álcool furfurílico (80 %) (SRIVASTAVA et al., 2015).

LI et al., (2016) utilizaram catalisadores de Cu/TiO₂-SiO₂ (Cu 20 % em massa e variando TiO₂ de 0 a 100 %) na hidrogenação de furfural em fase gasosa, e o catalisador de Cu/TiO₂-SiO₂ contendo 40 % em massa de TiO₂ foi o que apresentou melhor performance para esta hidrogenação (84,4 % de conversão de furfural e 97,8 % de seletividade a álcool furfurílico). Ainda utilizando Cu, JIMÉNEZ-GÓMEZ et al., (2016) estudaram a hidrogenação do furfural em fase gasosa com catalisadores de Cu/ZnO com diferentes razões molares (Cu:Zn de 0,2 a 6,0) preparados por coprecipitação. A melhor

performance catalítica neste trabalho foi obtida com o menor teor de Cu (Cu:ZnO = 0,2) atingindo conversão de 93 % e seletividade de 82 % a álcool furfurílico.

XU et al., (2011) testaram diferentes catalisadores de metais básicos: Cu, Ni e sua combinação, em MgAlO (preparados por coprecipitação) na hidrogenação do furfural em fase líquida (em pressão de H₂ de 1,0 MPa e temperatura de 200 °C por 2 horas). Os catalisadores bimetálicos contendo Cu e Ni exibiram melhores resultados quando comparados com os Cu-MgAlO ou Ni-MgAlO na hidrogenação do furfural e o catalisador de CuNi-MgAlO com teores de 12,5 % e 4,5 % dos metais em massa, respectivamente, foram os que levaram a maiores conversões (93,2 %) e seletividade de 89,2 % a álcool furfurílico.

Outro metal testado na reação de hidrogenação do furfural foi o Ir suportado em TiO₂. REYES et al., (2010) estudaram este catalisador em reação conduzida a 0,62 MPa e 363 K em uma mistura de n-heptano – etanol como solvente. O teor mássico de metal foi de 2 % e o método de redução foi por fluxo de H₂ (em diferentes temperaturas). Resultados mostraram que a seletividade a álcool furfurílico chega a 100 % quando temperaturas de redução mais elevadas (400 e 500 °C) são aplicadas.

Em condições mais brandas de operação (0,5 MPa de H₂ e 20 °C), YUAN et al., (2015) testaram catalisadores de Ru em dois diferentes tipos de Zr-MOFs (estruturas orgânicas de metal - UiO e MIL-140), preparado por deposição-precipitação. O catalisador que apresentou maiores atividades catalíticas foi o Ru/UiO-66. Além disso, a seletividade a álcool furfurílico foi de 94,9 % e o catalisador ainda foi reutilizado por cinco reações consecutivas sem relevante perda em seu desempenho. Também em condições moderadas de operação (pressão atmosférica de hidrogênio e temperaturas de 50 e 70 °C), TAYLOR et al., (2016) estudaram catalisadores de Pt em diferentes suportes e solventes e observaram que a 50 °C, MgO, CeO₂ e γ -Al₂O₃, materiais bem diferentes, se apresentam como excelentes suportes para a hidrogenação de furfural a álcool furfurílico.

ALDOSARI et al., (2016) trabalharam com a hidrogenação do furfural em temperatura ambiente, utilizando catalisadores monometálicos de Pd/TiO₂ e bimetálicos de Ru-Pd/TiO₂. Neste trabalho foi investigado o efeito de solventes, assim como a variação da razão Ru/Pd sobre o efeito da seletividade (a 2-metilfurano e álcool furfurílico). A conversão máxima atingida foi de 65,4 % utilizando catalisador

monometálico de 5 % Pd/TiO₂, resultando em maior seletividade a 2-metilfurano (36,2 %) do que a álcool furfurílico (28,6 %). A adição de Ru, apesar de resultar em uma diminuição na conversão, induziu um aumento na seletividade a álcool furfurílico.

BHOGESWARARAO; SRINIVAS, (2015) estudaram catalisadores de Pd e Pt em diferentes condições e suportes na conversão de furfural em seus derivados químicos. Vale ressaltar que maiores seletividades a álcool furfurílico foram obtidas quando o metal suportado foi Pt, enquanto Pd demonstrou maior seletividade a álcool tetraidrofurfurílico.

Recentemente, O'DRISCOLL et al. (2016) informam que pesquisas vêm sendo feitas com emprego de catalisadores contendo metais básicos (Cu, Ni), metais nobres (Pt, Pd, Ru) e ainda catalisadores bimetálicos que têm apresentado maiores atividades para a reação de interesse. Em seu trabalho, estes autores realizaram uma comparação entre alguns destes metais suportados em SiO₂ através de impregnação úmida e apontaram o catalisador de Pt/SiO₂ como o sólido monometálico mais seletivo a álcool furfurílico (35 %), em uma conversão de 41 % de furfural.

Os métodos de preparação e ativação de catalisadores suportados também têm grande influência em seu desempenho, uma vez que as características dos sólidos podem ser alteradas através do emprego de diferentes técnicas (SUPPINO et al., 2016). Alguns estudos como o de VILLAVARDE et al., (2013) analisaram a influência do método de preparo dos catalisadores (impregnação úmida, precipitação-deposição e co-precipitação) na atividade inicial, conversão de furfural e seletividade a álcool furfurílico, assim como a influência da concentração inicial do reagente e temperatura de operação utilizando catalisadores de Cu. Vale ressaltar que em todos os casos, os autores obtiveram seletividade a álcool furfurílico de 100 % (em que as condições de operação empregadas foram temperatura de 383 K, pressão de 1 MPa e 2-propanol como solvente).

Trabalhos anteriores realizados na Faculdade de Engenharia Química da Unicamp mostram que catalisadores de metais nobres preparados por impregnação úmida com etapa de troca iônica apresentam maior dispersão metálica em comparação com sólidos preparados por impregnação a seco (SUPPINO, 2014). Adicionalmente, o autor informa que a redução destes catalisadores por formaldeído durante sua preparação (*in situ*) levam a sólidos mais ativos e a maiores rendimentos, quando testados na reação de hidrogenação parcial do benzeno. Por sua vez, enquanto a preparação por via úmida também pode ser aplicada a catalisadores de metais básicos (SUPPINO et al. 2014), sua redução com uso

de formaldeído não é eficiente. Recentemente, estes autores indicaram ainda que catalisadores bimetálicos também podem ser preparados utilizando-se a mesma técnica, com uma etapa de co-impregnação (SUPPINO et al., 2016). Os sólidos mais ativos obtidos neste último estudo, testados na reação de hidrogenação do tolueno, apresentam tamanhos de partícula metálica próximos de 2 nm, o que sugere elevada dispersão metálica.

O teor mássico do metal no catalisador também foi um item explorado por alguns autores. O'DRISCOLL et al. (2016) avaliaram o efeito de catalisadores de Cu, Ni, Pd e Pt suportados em SiO₂ com teores metálicos de 1 e 2 % quanto a conversão de furfural e seletividade a álcool furfurílico. XU et al., (2011) também variaram o teor mássico de Cu e Ni em catalisadores de Cu_xNi_y-MgAlO e relacionaram os desempenhos obtidos com os catalisadores com apenas Cu ou Ni: os catalisadores bimetálicos obtiveram melhores conversões de furfural e seletividades a álcool furfurílico que os monometálicos.

3.3.3 Condições da reação de hidrogenação do furfural

De forma geral, independente do caráter exotérmico ou endotérmico das reações, o aumento da temperatura resulta em um aumento nas taxas de conversão do reagente. Este fato ocorre devido a maior energia cinética das moléculas, que aumenta a frequência de colisões entre as mesmas e conseqüentemente na energia liberada nestas colisões. Assim, a probabilidade de as moléculas reagentes atingirem a energia necessária para transpor a barreira energética – energia de ativação – que separa os reagentes dos produtos, é maior (LUCENA et al., 2011; BASSAN et al., 2012).

Entretanto, vale ressaltar que a utilização de temperaturas muito altas em reações catalíticas pode provocar a desativação térmica de um catalisador. Este é um processo físico que ocorre principalmente pelo fenômeno de sinterização, mais significativo em reações processadas em fase gasosa, que consiste na diminuição da superfície catalítica ativa por conta de modificações na estrutura do catalisador, resultando em perda na atividade catalítica (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 2007)

Operações em temperaturas mais baixas são desejáveis por reduzir os custos de energia, além de que este procedimento pode aumentar a vida útil do catalisador, pois a severidade da operação é menor. Em contrapartida, a taxa de reação pode ser diminuída e pode haver ainda resistência à transferência de massa, sendo necessário um estudo do

regime de em que se encontra a reação. A operação da reação em diferentes temperaturas visa avaliar a flexibilidade de operação deste sistema. Testes em baixas temperaturas permitem ainda obter informações sobre a possibilidade de o catalisador operar em condições brandas, enquanto o desempenho a altas temperaturas reflete a resistência à desativação dos mesmos (DE ARAUJO et al., 2002).

Há uma grande importância na investigação da influência da temperatura no uso de catalisadores heterogêneos, visto que cada sólido se comporta de maneira singular, apresentando diferentes conversões do reagente, seletividades e atividade catalítica. Por isso, investigam-se diferentes temperaturas a fim de se encontrar um ponto ótimo de operação dos catalisadores que favoreça o produto de interesse.

Conforme GALLEZOT et al. (2014), as temperaturas empregadas para a reação de hidrogenação do furfural podem variar desde 30 °C até 200 °C, dependendo da natureza do catalisador e da pressão de hidrogênio mantida no reator. Diversos autores como AUDEMAR et al., (2015)b; BHOGESWARARAO; SRINIVAS, (2015); TAYLOR et al., (2016); VARGAS-HERNÁNDEZ et al., (2014) e VILLAVERDE et al., (2013) estudaram a variação de temperatura de operação na reação de hidrogenação do furfural e analisaram seu efeito quanto à conversão e seletividade a álcool furfurílico.

BHOGESWARARAO; SRINIVAS, (2015), por exemplo, observaram que um aumento na temperatura do meio, quando catalisadores de Pt/Al₂O₃ foram utilizados, provocava aumento nas conversões de furfural, muito embora se observasse uma diminuição na seletividade a álcool furfurílico. AUDEMAR et al., (2015b) também observaram, utilizando catalisadores de Co/SBA-15, que o aumento na temperatura da reação eleva o percentual de conversão de furfural, assim como um decaimento na seletividade a álcool furfurílico.

Outro fator que segundo a literatura influencia fortemente a seletividade a álcool furfurílico, é a presença de solventes no meio reacional. Segundo GALLEZOT et al. (2014), muitos estudos mostram que maiores seletividades a álcool furfurílico são obtidas na ausência de água, já que este composto aparenta favorecer a abertura do anel cíclico e a formação de ciclopentanona (GALLEZOT et al., 2014).

Por sua vez, ORDOMSKY et al. (2013) indicam o 2-metiltetrahidrofurano (MTHF) como um solvente orgânico adequado para a obtenção de álcool furfurílico com elevada seletividade a conversões igualmente altas de furfural.

O'DRISCOLL et al (2016) analisaram o comportamento de diferentes catalisadores com relação a conversão de furfural e seletividade de álcool furfurílico na presença de etanol e tolueno. Foi observada baixa seletividade a álcool furfurílico (< 5 % quando catalisadores de metais básicos foram utilizados, mesmo que com conversões de até 37 %) em presença de etanol devido à formação de dois produtos adicionais na hidrogenação: éter difurfurílico e 2-furaldeído dietilacetal. As seletividades aumentam consideravelmente quando metais nobres são utilizados, atingindo um máximo de 35 % com catalisadores de Pt/SiO₂ em uma conversão de 41 %. Segundo O'DRISCOLL, o fator que mais influencia a seletividade aos produtos é a natureza do solvente.

TAYLOR et al., (2016) utilizando catalisadores de Pt, estudaram a influência dos solventes metanol, etanol, n-butanol, tolueno e hexano e notou-se que de forma geral os não polares conduziam a uma menor conversão, porém a altas seletividades (71 % quando hexano foi utilizado). Além disso, observou-se que entre os álcoois a seletividade a álcool furfurílico diminuiu significativamente com o aumento da cadeia carbônica.

A pressão de operação empregada nas reações é outro fator comumente discutido. Muitas vezes a reação de hidrogenação em fase gasosa é preferida por poder ser realizada em pressões mais amenas, uma vez que reações de hidrogenação em fase líquida requerem altas pressões (VARGAS-HERNÁNDEZ et al., 2014). GALLEZOT et al., (2014), em sua revisão, indicam que as pressões utilizadas na reação de hidrogenação do furfural a álcool furfurílico variam de 0,6 a 10 MPa. AUDEMAR et al., (2015a) destaca que um aumento na pressão de H₂ do sistema é benéfico para o aumento da conversão de furfural. Em seus experimentos, um aumento na pressão de 2 para 5 MPa levou a um aumento na conversão, de 80 para 100 %, entretanto, a seletividade a álcool furfurílico teve um decréscimo de 96 para 75 %.

Dentre as diversas pesquisas que tratam da conversão de furfural em seus derivados químicos, pode-se destacar o estudo de BHOGESWARARAO e SRINIVAS, (2015) com catalisadores de Pt e Pd. Os autores fizeram um estudo bastante completo desta reação, contemplando o efeito de variáveis como temperatura, pressão, teor metálico, solvente e suporte e observaram que enquanto os catalisadores de Pt foram

seletivos à hidrogenação do grupo C=O, os catalisadores de Pd hidrogenaram tanto o grupo C=O quanto o anel furano.

As variáveis estudadas na reação de hidrogenação de furfural vão além de temperatura, solvente, tipo de suporte, método de preparação dos catalisadores e outras variáveis supracitadas. Alguns pesquisadores investigaram também diferentes fatores que podem ser relevantes na reação de hidrogenação do furfural, como o efeito da concentração inicial dos reagentes, o tempo de reação e a reutilização de catalisadores (ALDOSARI et al., 2016; AUDEMAR et al., 2015b; BHOGESWARARAO; SRINIVAS, 2015; LI et al., 2016; VARGAS-HERNÁNDEZ et al., 2014; VILLAVERDE et al., 2013).

Conforme o exposto nesta seção, a reação de hidrogenação do furfural é bastante complexa, envolvendo diversas variáveis tanto no que diz respeito ao catalisador quanto ao meio reacional. Isto se deve, principalmente, à natureza das espécies químicas presentes no meio reacional e a vasta gama de produtos que podem ser obtidos a partir do furfural. Assim, ao mesmo tempo em que se apresenta como uma promissora molécula-plataforma para a síntese química de biorrefinarias, muito ainda há a ser conhecido para que se tenha um entendimento mais completo do sistema reacional, fato este que justifica a proposta do presente trabalho.

4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

O presente estudo envolve a preparação de catalisadores monometálicos de Cu, Ru ou Pd por impregnação úmida e redução por dois diferentes métodos: em fase líquida com formaldeído e em fase gasosa sob fluxo de H₂. Os catalisadores preparados foram então caracterizados de modo a relacionar suas características físico-químicas com os resultados obtidos nos testes catalíticos. Neste Capítulo são descritas as técnicas experimentais empregadas para a preparação e caracterização dos sólidos, e também para os testes reacionais.

4.1 Preparação dos catalisadores

Todos os catalisadores foram preparados por impregnação úmida em meio aquoso, uma vez que a literatura indica que este método de preparação conduz a maior atividade catalítica quando comparados com os sólidos preparados por impregnação incipiente (SUPPINO et al., 2013). Uma parte dos sólidos foi reduzida por formaldeído enquanto outra foi reduzida *ex situ* sob fluxo de H₂. Na redução sob fluxo de H₂, os catalisadores de metal básico (Cu) foram reduzidos a uma temperatura de 500 °C, enquanto os de metais nobres (Pd e Ru) a uma temperatura de 300 °C.

O teor metálico nominal dos catalisadores foi de 5 % em massa. Para o catalisador de Cu reduzido por H₂ foi preparado também um sólido com teor mássico de 20 %. Os sais metálicos precursores utilizados foram o cloreto de rutênio III hidratado (RuCl₃.xH₂O), o cloreto de paládio II (PdCl₂), e o cloreto de cobre II (CuCl₂), todos fornecidos pela Sigma-Aldrich com 99,9 % de pureza.

Óxido de alumínio de origem comercial (Al₂O₃) foi escolhido como suporte (fabricado pela Alfa Aesar, encontrando-se na fase gama, com 99,9 % de pureza e tamanho médio de partículas da ordem de 40 µm, segundo o fabricante). A área superficial específica do suporte foi determinada através da análise de fisissorção de N₂ (método de B.E.T). A escolha do suporte foi feita por este ser um sólido bastante estudado na literatura e ser não redutível (conferindo ao catalisador maior estabilidade durante eventos de tratamento térmico).

Os catalisadores estudados no presente trabalho foram preparados de acordo com a metodologia descrita por Suppino et al. (2016) e testados na reação de hidrogenação do furfural com vistas à obtenção de álcool furfurílico. Os sólidos foram submetidos à

redução e avaliados com relação à influência do método de redução sobre a formação de fases ativas e conseqüentemente o desempenho destes catalisadores nesta reação.

4.1.1 Catalisadores reduzidos por formaldeído

A preparação se inicia com a secagem prévia do sal precursor e dos suportes a 393 K (120 °C) por 24 horas. As massas do sal precursor e do suporte são pesadas, considerando um teor de metal de 5 % e alocadas em béqueres distintos. É adicionado um volume aproximado de 100 mL de água deionizada ao suporte e a mistura colocada sob agitação magnética para que se obtenha uma suspensão. Dilui-se o sal precursor com aproximadamente 10 mL de água deionizada e a solução é transferida para uma bureta de 25 mL para que seja feita a adição lenta à suspensão do suporte.

Na preparação dos catalisadores de Pd, foi necessário que o sal precursor fosse dissolvido previamente em uma solução de água-régia (3 HCl : 1 HNO₃), sob agitação, devido a insolubilidade do seu cloreto em água. A solução foi então aquecida até sua completa vaporização e ao resíduo (contendo o metal) adicionou-se água deionizada para solubilização e em seguida o procedimento de adição à suspensão foi realizado.

A suspensão foi aquecida a 353 K (80°C) após a adição do precursor, de forma a auxiliar o sal precursor em sua difusão nos poros do suporte. O pH foi ajustado para 10 com adição de solução 2,0 mol/L de NaOH, valor este, segundo SUPPINO (2014), acima do ponto isoelétrico do suporte de 6,14 obtido por este autor SUPPINO, (2014). Em seguida, agitou-se a solução por 15 minutos.

Após agitação, adicionou-se H₂CO 37 % (Merck) à suspensão (aproximadamente 2 mL ou até o fim do surgimento de bolhas - desprendimento de CO₂), para a etapa de redução do metal. Em seguida, a solução permaneceu por mais 15 minutos sob agitação na temperatura de 353 K e por fim foi filtrada a quente em funil de Büchner. O sólido foi lavado com cerca de 300 mL de água deionizada ou até que sódio não fosse mais verificado em teste de chama e o teste com o reagente AgNO₃ não tenha identificado mais presença de cloretos.

Após a filtração, os sólidos foram submetidos a uma secagem em estufa por 24 horas a 358 K. Desta forma, ele se encontra na forma de agregado e após a secagem, o mesmo é retirado da estufa e submetido a desagregação em gral de ágata.

4.1.2 Catalisadores reduzidos sob fluxo de H₂

Os catalisadores reduzidos *ex situ* sob fluxo de H₂ foram preparados segundo o mesmo procedimento descrito no tópico anterior até a etapa de ajuste do pH. No caso destes sólidos, não houve a adição de H₂CO e logo após o pH ser ajustado e a solução agitada por 15 minutos, o sólido foi filtrado, secado em estufa por 24 horas, desagregado em gral de ágata e então submetidos à redução.

Cerca de 1,5 g dos sólidos foram adicionadas em um tubo de quartzo aquecido por resistência elétrica acoplado a um controlador, sob fluxo de 60 mL/min de H₂, a uma taxa de aquecimento de 10 K/min desde a temperatura ambiente até 773 K (500 °C) para catalisador de metal básico (Cu) e até 573 K (300 °C) para os catalisadores de metais nobres (Ru e Pd), todos permanecendo em suas respectivas temperaturas por 180 minutos. Após a redução, um fluxo de 60 mL/min de argônio foi utilizado de modo a preencher o tubo de quartzo e minimizar a oxidação dos metais por exposição imediata ao ar atmosférico quando de sua manipulação. Ressalta-se a importância deste método de redução, notadamente para o metal básico Cu, conforme resultados obtidos anteriormente (SUPPINO, 2014).

De forma a simplificar e padronizar a nomenclatura dos catalisadores preparados no presente trabalho, será utilizada a terminologia mostrada na Tabela 1 abaixo (de acordo com o teor mássico de metal e método de redução empregado).

Tabela 1: Nomenclatura dos catalisadores preparados

Metal/Suporte	Teor mássico nominal	Método de redução	Nomenclatura
Cu/Al ₂ O ₃	5 %	Formaldeído	Cu – RF
Cu/Al ₂ O ₃	5 %	Fluxo de H ₂	Cu – RH ₂
Cu/Al ₂ O ₃	20 %	Fluxo de H ₂	Cu20 – RH ₂
Ru/Al ₂ O ₃	5 %	Formaldeído	Ru – RF
Ru/Al ₂ O ₃	5 %	Fluxo de H ₂	Ru – RH ₂
Pd/Al ₂ O ₃	5 %	Formaldeído	Pd – RF
Pd/Al ₂ O ₃	5 %	Fluxo de H ₂	Pd – RH ₂

4.2 Caracterização dos sólidos

Os catalisadores foram caracterizados a fim de se investigar suas características físico-químicas e os efeitos induzidos pelos métodos de redução. Foram utilizadas as técnicas de adsorção de N₂ (método de B.E.T.), para determinar as áreas superficiais específicas do suporte e dos catalisadores preparados; Microscopia eletrônica de varredura e análise espectrométrica de raios X (MEV+EDX), para o estudo da morfologia e composição química dos sólidos; Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), para análise química da superfície dos catalisadores e identificação da natureza das espécies presentes; Redução à temperatura programada (TPR), para estudar a formação da fase ativa dos catalisadores.

4.2.1 Adsorção de N₂ (Método B.E.T)

Esta técnica se baseia em adicionar N₂ a um tubo padrão e a outro de mesmo volume, contendo a amostra. Ambos os tubos são resfriados até a temperatura de nitrogênio líquido (77 K, -196 °C) até atingirem a mesma pressão desejada, em um dado intervalo de tempo (tempo de equilíbrio). Para tal, sabe-se que no tubo padrão não ocorre nenhum fenômeno de adsorção, enquanto que a amostra adsorve N₂ e, com isso, é necessária a injeção de certa quantidade de N₂, até que a pressão relativa fique igual nos dois tubos, durante um intervalo de tempo de cerca de 10 segundos.

O presente estudo utiliza a isoterma de B.E.T. (Brunauer, Emmett e Teller), que emprega a seguinte equação para representar os dados experimentais (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 2007):

$$\frac{P}{V*(P_0-P)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{(C-1)P}{CV_m P_0} \quad (4.1)$$

Plota-se um gráfico de $\frac{P}{(P_0-P)}$ versus P ou versus P/P₀, variando, experimentalmente a pressão P. Com a equação da reta com constantes a e b (y= a.x+ b) dependentes apenas das constantes V_m e C, determina-se, então, o valor das mesmas e também o número de moléculas adsorvidas na monocamada (N_m) que são obtidas pela equação dos gases ideais. A área superficial é obtida por:

$$S_g = S_m * N_m \quad (4.2)$$

As amostras analisadas foram previamente secas a 473 K (200 °C) durante 24 horas. A adsorção de N₂ foi feita a pressões relativas variando de 0,04 até 0,35 a 77 K (-196 °C), com dessorção realizada à temperatura de 298 K (25 °C), em um equipamento Tristar da Micrometrics, modelo ASAP 2010 Chem., no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp.

4.2.2 Microscopia eletrônica de varredura com microsonda para a análise espectrométrica de raios X (MEV + EDX)

Esta técnica de caracterização consiste em incidir um feixe de elétrons na amostra, para sua interação e geração de elétrons secundários, ou elétrons retroespalhados em relação ao feixe primário. Tais elétrons geram um contraste quanto à topografia da superfície dos catalisadores, fornecendo informações sobre as características das espécies, tamanho dos grãos que compõem a amostra e morfologia do suporte (DE DAVID et al., 2007)

O contraste fotográfico, que permite os estudos dos baixos relevos da superfície, é obtido pelos elétrons secundários, de baixa energia.

Uma fina camada de metal condutor é vaporizada sobre a amostra, por exemplo, ouro ou paládio, de forma a aumentar a capacidade de reflexão dos elétrons, atingindo-se ampliações de até 10⁵ vezes com ótima profundidade e foco. Os elétrons de alta energia indicam a variação de peso atômico das espécies da superfície (utilizados para a análise espectrométrica de raios X). Os sinais disponíveis em um microscópio eletrônico, de uma forma geral, são elétrons difratados, elétrons secundários, elétrons Auger e raios X (DE DAVID et al., 2007).

A etapa inicial da análise é a metalização do catalisador com ouro e consiste em recobrir as amostras com uma fina camada de átomos de ouro através da aplicação de uma corrente de 3 mA durante 180 segundos para que se obtenha uma espessura de filme de 92 Å. Após a metalização, as amostras são transferidas para o porta-amostra do microscópio, e são bombardeadas por feixes de elétrons que interagem com os átomos do sólido. Os elétrons secundários são refletidos e formam a imagem da superfície e as emissões de raios X são utilizadas para a análise de EDX. O equipamento utilizado foi um modelo LEO 440i da marca Leica, presente no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp. Os parâmetros para a análise de MEV foram vácuo de 10⁻⁵ bar, uma corrente de 600 pA e 20 kV, com

foco de 25 mm e um I probe de 2,68 Å. Os sinais são gerados de duas maneiras distintas: por excitação de raios X contínuos e por meio da ionização de camadas internas, que dão origem a emissão de raios X característicos. Essas radiações dão origem aos diferentes componentes do espectro de raios X, sendo um característico, que identifica o átomo ou átomos presentes no volume de interação, e um outro contínuo.

A microscopia eletrônica de varredura com microsonda para a análise espectrométrica de raios X (MEV+EDX), é também utilizada com o objetivo de determinar a composição química dos catalisadores de forma semi-quantitativa, bem como estudar a morfologia dos sólidos. Nos catalisadores de Ru/Al₂O₃, por exemplo, os elementos de interesse para determinação de composição são Al, Ru, O, Cl e Na, estes últimos elementos remanescentes do método de preparação. Os elementos de interesse em catalisadores compostos por outros metais são os mesmos (à exclusão do Ru e substituição pelo respectivo metal).

As análises de EDX foram realizadas com mapeamento elementar pontual (1.200 pA e 20 kV), para uma resolução do sistema 62 eV e com método quantitativo ZAF (2 interações), a partir das micrografias com ampliações de 1.500 vezes.

4.2.3 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

A espectroscopia de fotoelétrons é fundamentada no efeito fotoelétrico e consiste em irradiar uma amostra com raios X de energia conhecida, medindo-se a distribuição de energia cinética dos elétrons gerados na interação do fóton com a matéria.

A análise de superfície por XPS é feita com base no espectro particular que cada elemento possui, em que os picos de cada elemento possuem intensidades e energias características associadas à distribuição e densidade de elétrons nos seus orbitais (os elétrons gerados, neste caso, nas últimas camadas atômicas é que são detectados). Ela envolve a irradiação de um sólido com um feixe de raios X de energia previamente conhecida, e a medida do número de elétrons característicos gerados pela interação do fóton com a matéria, em função de sua energia cinética. Vale ressaltar que uma amostra com vários elementos apresentará vários picos correspondentes a cada elemento, e a intensidade destes está associada à distribuição e dispersão dos elementos (HÜFNER, 1995).

A equação básica da espectroscopia de fotoelétrons estabelece uma relação entre a conhecida energia do fóton incidente ($h\nu$) e da medida energia cinética dos elétrons que deixam a amostra (E_k), dada em primeira aproximação por:

$$E_k = h\nu - E_\beta - \varphi_s \quad (4.3)$$

Segundo o modelo de Bohr, os elétrons de um átomo existem em orbitais bem definidos de energia, característicos de cada elemento. Os elétrons oriundos desses níveis, excitados pelos fótons de raios X, irão constituir o espectro de XPS. Eles deixarão o átomo se a energia do fóton ($h\nu$) for suficiente para removê-los de seu orbital, ou seja, se for suficiente para vencer sua energia de ligação (E_β). Estes elétrons devem ainda ter energias para vencer o potencial cristalino da amostra, igualado à função trabalho do espectrômetro (φ_s), para que a amostra seja sólida. Os fotoelétrons são os elétrons, gerados no processo fotoelétrico sem sofrer perdas de energia, que deixam a amostra.

No presente estudo, os espectros de XPS dos catalisadores foram obtidos com o objetivo de fazer uma análise química da superfície dos catalisadores e identificar a natureza das espécies presentes. Para tanto, foi utilizado um analisador esférico VSW HA-100, com um ânodo de alumínio (Al $K\alpha$, $h\nu = 1.486,6$ eV), onde é incidida uma energia constante de passagem de 44 eV, em modo de transmissão fixo, o qual fornece uma largura da linha de 1,6 eV de Au $4f^{7/2}$. A pressão empregada durante a análise é inferior a $2 \cdot 10^{-13}$ MPa. Para correções das energias de ligação, a linha Al 2p, de energia de ligação de 74,0 eV, foi usada como referência. Este equipamento fica no Instituto de Física “Gleb Wataghin”, da Unicamp, no Laboratório de Física de Superfícies sob responsabilidade do Prof. Dr. Richard Landers.

4.2.4 Redução à temperatura programada (TPR)

A técnica de redução à temperatura programada (TPR) se fundamenta na medida do consumo de hidrogênio (agente redutor) associado com a redução das espécies oxidadas presentes na amostra, quando esta é submetida a um regime de aquecimento em condições de temperatura programada. Em sua variante mais convencional, a técnica utiliza uma mescla hidrogênio/gás inerte como agente redutor, o que possibilita a medida dos consumos de hidrogênio, mediante a um detector de termocondutividade.

Seu princípio de funcionamento consiste em um reator em quartzo em forma de “U”, onde é colocada a amostra sólida; um forno com programador linear de temperatura

e um detector de condutividade térmica, acoplado a um registrador, para determinar a quantidade de H_2 consumido durante a redução. Tem-se, inicialmente, o hidrogênio passando através da amostra à temperatura ambiente. Com o aquecimento, a temperatura atinge um determinado valor, no qual o catalisador começa a ser reduzido. Um esquema que ilustra a aparelhagem do TPR é representado na Figura 11 a seguir.

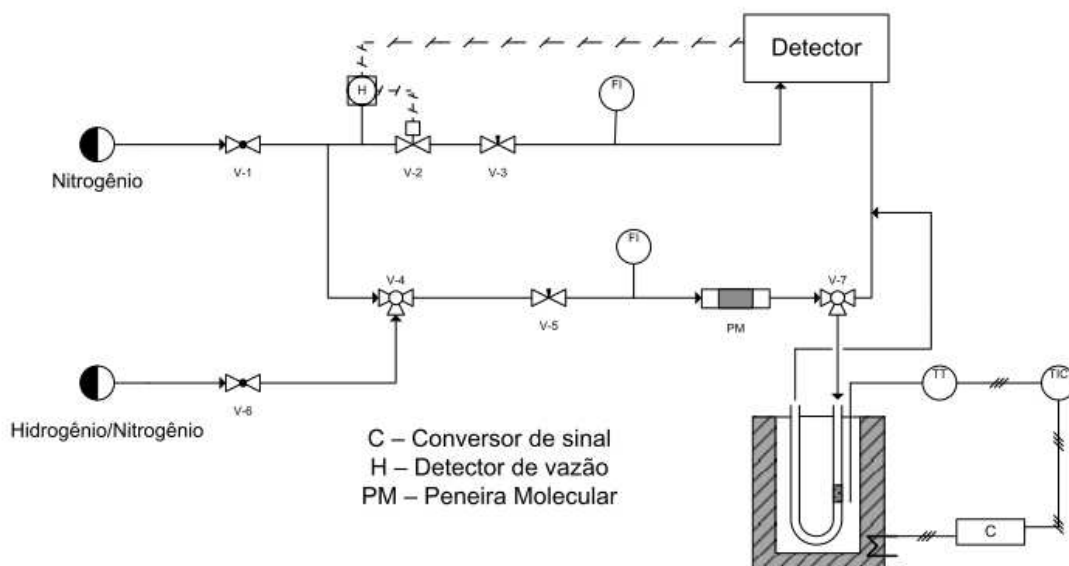


Figura 11: Esquema representativo da aparelhagem experimental de TPR

Fonte: SUPPINO, (2014)

Durante o experimento de redução do catalisador, o hidrogênio é consumido, diminuindo sua concentração presente na corrente de gás redutor (mistura H_2 /gás inerte), o que resultará na queda de condutividade térmica do gás, que é registrada continuamente. Ao término da redução, a concentração de hidrogênio no gás redutor volta ao valor normal, formando-se assim um pico de consumo de hidrogênio. Através da área desse pico, calcula-se o consumo de hidrogênio para redução do metal ou de outra espécie redutível presente na amostra.

A técnica de TPR pode ser utilizada tanto para o estudo da distribuição de espécies presentes em uma amostra, quanto para o estudo do próprio mecanismo da redução. No primeiro caso, a distribuição de espécies pode ser estudada através da associação do perfil de redução obtido, com a presença de diferentes espécies redutíveis na amostra. O segundo caso trata-se, geralmente, de uma etapa básica na geração do catalisador ativo, a partir de seu precursor.

Todos os catalisadores preparados foram analisados por TPR, para observação da formação das fases ativas em função do método de redução. As condições de análise dos catalisadores são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2: Condições experimentais do procedimento de TPR

Característica	Condição
Gás redutor	Mistura de 10 % H ₂ em Ar
Fluxo de gás redutor	50 mL/min
Faixa de temperatura	298 K a 573 K - metais nobres 298 K a 1073 K - metal básico
Taxa de aquecimento	10 K/min
Massa de catalisador	50 mg

4.3 Hidrogenação do furfural

Os catalisadores preparados neste estudo foram testados na reação de hidrogenação do furfural conduzida em fase líquida em um reator Parr do tipo *slurry* com capacidade de 300 mL (um esquema da montagem experimental deste sistema é apresentado na Figura 12). Foram adicionados ao reator o catalisador, o solvente (MTHF, 2-propanol ou tolueno), o furfural e o padrão interno para o método cromatográfico (heptano). Em cada reação foi avaliado o desempenho dos sólidos quanto aos efeitos da natureza de cada metal, dos métodos de redução, da temperatura de reação e do solvente sobre a conversão de furfural, a seletividade e o rendimento de álcool furfurílico.

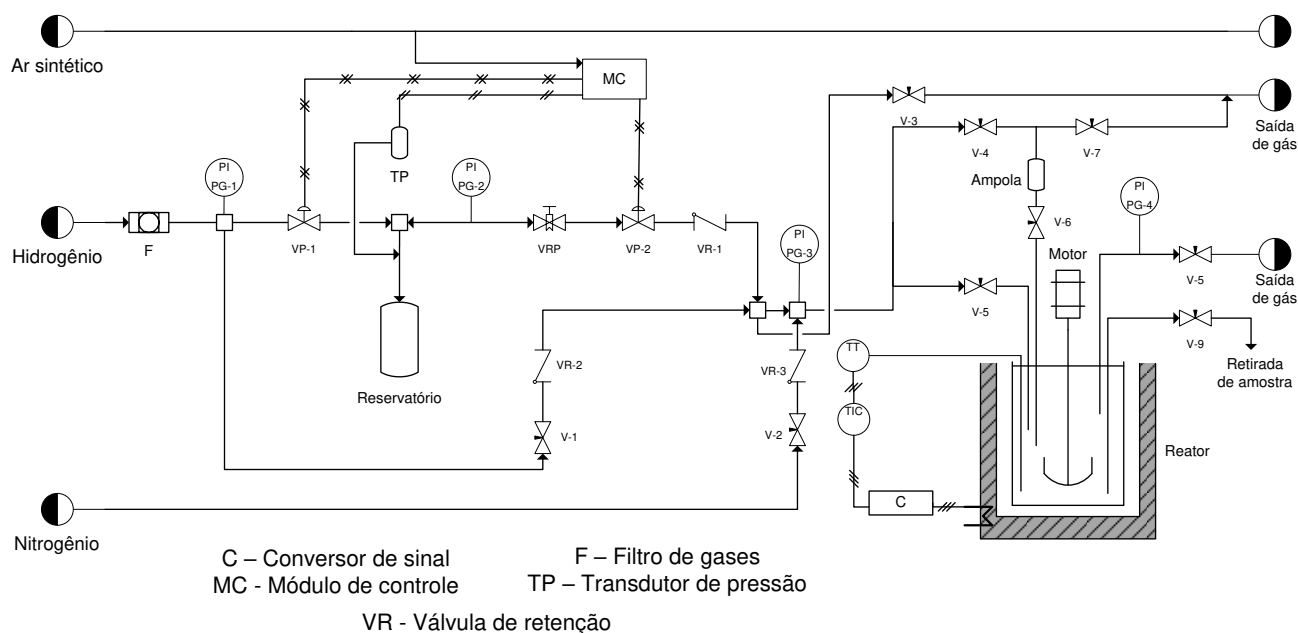


Figura 12: Fluxograma do reator Parr para hidrogenação

Fonte: SUPPINO, (2014)

Após a adição dos componentes mencionados, o reator foi hermeticamente fechado e purgado com N_2 (pressão de 0,5 a 1,0 MPa) por três vezes. Em seguida, H_2 é utilizado também para purga (cerca de 2,0 MPa) por mais três vezes. Após os procedimentos de purga, o reator é pressurizado com H_2 até 2,5 MPa e após a certificação de que não há vazamentos, a temperatura é definida e a agitação acionada (1000 rpm). Após a temperatura atingir o valor de *set point*, a pressão é ajustada para a pressão em que a reação é realizada (5,0 MPa) e a tomada de amostras então é iniciada.

As amostras coletadas foram submetidas a quantificação em um cromatógrafo modelo HP 5890 series II da Hewlett Packard, equipado com um detector de ionização em chama (FID) e uma coluna capilar OV-5, (5 % Fenil, 95 % Dimetilpolisiloxano) de diâmetro igual a 0,25 mm e 25 m de comprimento. Ressalta-se que o método cromatográfico utiliza análise *split*, em que uma fração da amostra injetada é descartada devido à alta concentração dos componentes.

No presente trabalho foram realizados testes a 100, 150 e 200 °C mantendo, a pressão de H_2 a 5 MPa. Os solventes escolhidos para a presente pesquisa foram o MTHF, 2-propanol e o tolueno, recomendados pelos trabalhos de Perez e Fraga (2014) e O'Driscoll et al. (2016). Estes dois últimos são substâncias de mais fácil obtenção, e o álcool resultante de processos renováveis, o que reforça o compromisso da pesquisa.

As condições reacionais empregadas neste estudo estão listadas na Tabela 3 a seguir:

Tabela 3: Condições de operação do reator Parr

Condição	Variável
Volume de solvente	49,5 mL
Volume de furfural	7,5 mL
Volume de heptano	3 mL
Massa do catalisador	500 mg
Taxa de agitação	1000 rpm
Pressão de hidrogênio	5 MPa
Temperatura de reação	100°C; 150°C; 200°C

O fluxograma abaixo (Figura 13) mostra como foram direcionados os experimentos. Foram feitos inicialmente seis experimentos (1ª etapa), nos quais foi fixada a temperatura (150 °C) e o solvente (2-propanol). Nestas condições foram testados os catalisadores de Pd, Ru ou Cu reduzidos por formaldeído e os catalisadores de Pd, Ru ou Cu reduzidos por fluxo de H₂ (todos com um teor mássico nominal de 5 %).

Com a realização de testes preliminares, observou-se a necessidade de aumento do teor mássico do catalisador de metal básico (Cu). Foi preparado, portanto, um novo catalisador de Cu com teor mássico de 20 % e reduzido por fluxo de H₂, uma vez que este método de redução já havia apresentado melhores resultados, nos testes iniciais da 1ª etapa para este metal. Foi realizado um teste com este catalisador a 150 °C e 2-propanol, fazendo assim com que a etapa inicial fosse composta em total de sete experimentos.

Em seguida, escolheu-se o método de redução que apresentou melhor resultado quanto à seletividade a álcool furfurílico para cada catalisador empregado (natureza do metal). Com o método de redução escolhido e agora fixado, manteve-se o solvente e variou-se a temperatura. No caso do catalisador de Cu, além do método de redução comparou-se também o teor metálico, uma vez que os sólidos deste metal básico preparados com 5% de teor mássico apresentaram atividades muito baixas.

Foram realizados testes a 100 e 200 °C, além daqueles a 150 °C realizados na 1ª etapa. A temperatura que apresentou melhores resultados foi então fixada, juntamente com o método de redução e o solvente foi variado (MTHF e tolueno, visto que testes com 2-propanol já haviam sido realizados), totalizando 12 experimentos na segunda etapa.

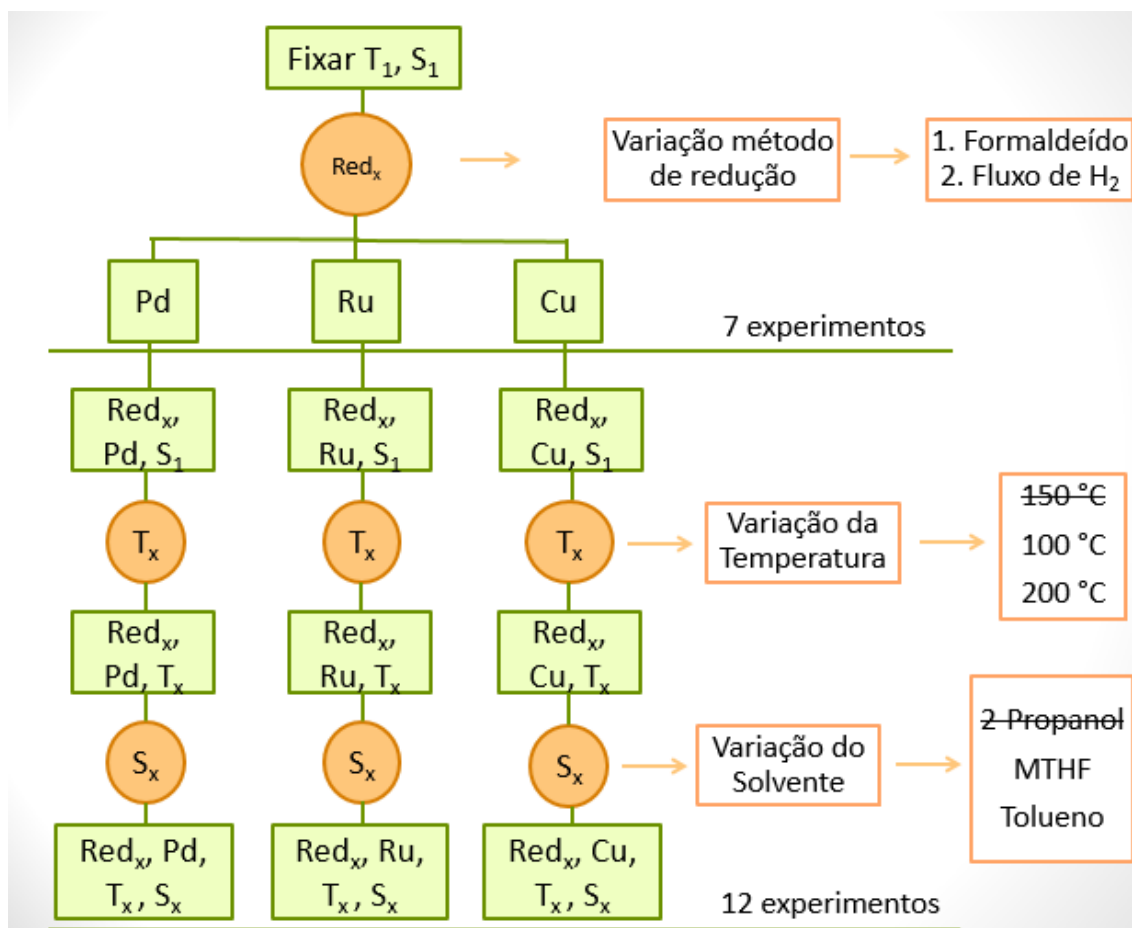


Figura 13: Fluxograma explicitando a ordem dos experimentos

No total, 19 experimentos foram realizados e os resultados obtidos, juntamente com os resultados das caracterizações dos sólidos, permitiram a comparação da atividade dos catalisadores com relação às temperaturas, método de redução, tipo de solvente e natureza dos metais.

4.3.1 Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG/MS)

A cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa combina as vantagens da cromatografia (alta seletividade e eficiência de separação) com as vantagens da espectrometria de massas (obtenção de informação estrutural, massa molar e aumento adicional da seletividade). São dois equipamentos distintos, que usados em conjunto possibilitam identificar diferentes substâncias em uma amostra a um grau de identificação de substância muito maior que se usados separadamente (CHIARADIA; COLLINS; JARDIM, 2008).

Neste sistema, as amostras são introduzidas em uma câmara de ionização na qual recebem “cargas” de elétrons, fragmentando os compostos e gerando íons positivos, negativos e radicais. As diferenças das propriedades químicas das moléculas de uma mistura irão separar as moléculas enquanto a amostra percorre o comprimento da coluna. As moléculas saem (eluem) do cromatógrafo a gás em períodos de tempo distintos (tempo de retenção), permitindo que a corrente do espectrômetro de massa capture, ionize, acelere, desvie e detecte as moléculas ionizadas separadamente. A partir da diferença entre a razão massa/carga as substâncias são separadas e então identificadas. Resumidamente, um feixe de elétrons bombardeia a amostra em fase gasosa e o detector registra o impacto gerado por estes elétrons.

No presente trabalho, o CG/MS foi utilizado para algumas amostras de forma a auxiliar na identificação de subprodutos formados nas reações de hidrogenação do furfural a álcool furfurílico. A coluna utilizada foi a Stabilwax-DA de 30 metros de comprimento e 0,25 mm de diâmetro interno. As condições de operação são listadas na Tabela 4 a seguir.

Tabela 4: Condições de análise cromatográfica gasosa acoplada à espectrometria de massa

Parâmetros	Condição
Temperatura do injetor	250 °C
Temperatura da fonte de íons	200 °C
Temperatura da interface	240 °C
Volume de amostra injetado	0,1 µL
Gás de arraste	He
Pressão na coluna	0,1 MPa
Fluxo total	42,6 mL/min
Split / Splitless	6,67 mL/ min
Rampa de aquecimento	40 a 60 °C com aquecimento de 15 °C/min 60 °C por 3 min 60 a 150 °C com aquecimento de 10 °C/min 150 °C por 10 min

4.4 Resultados dos testes catalíticos

4.4.1 Análise do meio reacional por cromatografia a gás

A técnica utilizada para a análise do meio reacional foi a cromatografia a gás. Esta é uma técnica para separação e análise de misturas de substâncias voláteis, com a amostra sendo vaporizada e introduzida em um fluxo de gás adequado denominado fase móvel ou gás de arraste. A separação da mistura ocorre em uma coluna cromatográfica, fase estacionária, onde passa o fluxo de gás com a amostra vaporizada. A cromatografia pode ser Gás-Sólido, onde a fase estacionária é um sólido adsorvente, ou Gás-Líquido com coluna empacotada ou recheada, onde a fase estacionária é um líquido pouco volátil – mais comum. A fase estacionária pode ser ainda a própria parede do tubo, que é chamada de Cromatografia à Gás de Alta Resolução.

Neste trabalho, amostras do meio reacional foram coletadas periodicamente e submetidas a quantificações através de cromatografia a gás (CG), em um cromatógrafo modelo HP 5890 series II, conforme explicitado anteriormente. As condições de análise cromatográfica foram ajustadas e são apresentadas na Tabela 5 a seguir.

Tabela 5: Condições de análise cromatográfica gasosa

Parâmetros	Condição
Temperatura do vaporizador	250 °C
Temperatura do detector	300 °C
Volume de amostra injetado	0,1 µL
Gás de arraste	He
Padrão interno	Heptano
Tempo de análise	6 min
Pressão na coluna	0,1 MPa
Vazão na válvula “ <i>septum purge</i> ”	2,67 mL/min
Vazão na válvula “ <i>Split / Splitless</i> ”	6,67 mL/ min
Vazão de He	1,43 mL/min
Rampa de aquecimento	40 a 80 °C com aquecimento de 15 °C/min 80 °C por 2 min 80 a 100 °C com aquecimento de 15 °C/min

Após a realização de curvas de calibração utilizando o padrão interno de cromatografia, reagente, produto de interesse e os diferentes solventes, foram determinadas as concentrações de furfural e álcool furfurílico ao longo da reação. Com estes resultados foi possível calcular a conversão de furfural, seletividade a álcool furfurílico e rendimento. Adicionalmente, foi analisada ainda a atividade dos catalisadores, sendo empregado o método das taxas iniciais para realização dos cálculos (HILL; THATCHER, 2014).

4.4.2 Determinação da taxa inicial da reação

A taxa inicial de reação (atividade catalítica inicial) expressa o consumo de furfural no início da reação, podendo ser calculada através do consumo dos reagentes ou da determinação das constantes cinéticas (HILL; THATCHER, 2014).

No presente estudo, para determinar a taxa inicial de reação, foram tomados os valores de taxa instantânea calculados para cada ponto experimental, de acordo com a concentração de furfural obtida através de análise de cromatografia a gás. Através de um ajuste linear destas taxas instantâneas, preferivelmente para valores próximos ao início

da reação, foi obtido o coeficiente linear da reta, valor este que representa a taxa inicial da reação.

4.4.3 Cálculo da conversão de furfural, seletividade a álcool furfurílico e rendimento

A conversão do furfural (X), fração molar de furfural que reagiu, é dada pela equação 4.1 a seguir, em que $C_{\text{furf},0}$ é a concentração molar inicial de furfural e C_{furf} a concentração molar de furfural em um determinado tempo.

$$X = \frac{\text{mols de furfural que reagem}}{\text{mols de furfural inicial}} = \frac{C_{\text{furf},0} - C_{\text{furf}}}{C_{\text{furf},0}} \quad (4.1)$$

A seletividade (S) a álcool furfurílico ($C_5H_6O_2$) pode ser expressa para qualquer conversão de furfural (X), a partir da Equação 4.2:

$$S = \frac{\text{mols de álcool furfurílico formado}}{\text{mols de furfural que reagem}} = \frac{\Delta C_{\text{ál.furfurílico}}}{\Delta C_{\text{furf}}} \quad (4.2)$$

O rendimento (R) de álcool furfurílico, expresso para qualquer conversão de furfural é definido por:

$$R = \frac{\text{mols de álcool furfurílico formado}}{\text{mols de furfural inicial}} = \frac{\Delta C_{\text{ál.furfurílico}}}{C_{\text{furf},0}} \quad (4.3)$$

Dessa forma, pode-se relacionar rendimento, seletividade e conversão através da Equação 4.4:

$$R = S \cdot X \quad (4.4)$$

5. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

5.1 Caracterizações dos sólidos

Nesta seção são apresentados e discutidos os resultados das técnicas de caracterização a que os sólidos foram submetidos, a fim de investigar suas características físico-químicas e os efeitos induzidos pelos métodos de ativação.

5.1.1 Estudo da área superficial específica do suporte e catalisadores

Foi utilizado o método de B.E.T. (fisissorção de N_2) para que fossem determinadas as áreas superficiais específicas (S_g) tanto do suporte quanto dos catalisadores preparados no presente trabalho e o método de B.J.H. para a determinação do volume específico (V_p) e diâmetro médio dos poros (D_p). O objetivo principal neste estudo é averiguar se ocorreu alguma alteração morfológica significativa durante a preparação dos catalisadores, quando os metais foram impregnados, e quando os sólidos foram reduzidos. Os resultados das análises, áreas superficiais específicas (S_g), volume específico de poros (V_p) e diâmetro médio dos poros (D_p) são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6: Área superficial específica (S_g), volume específico de poros (V_p) e diâmetro médio dos poros (D_p) do suporte e catalisadores preparados

	Sólido	S_g (m ² /g)	V_p (cm ³ /g)	D_p (Å)
	Al ₂ O ₃	94	0,24	103
Redução por formaldeído	Cu-RF	98	0,24	99
	Ru-RF	104	0,24	91
	Pd-RF	101	0,26	101
Redução sob fluxo de H ₂	Cu-RH ₂	98	0,24	98
	Cu20-RH ₂	84	0,20	97
	Ru-RH ₂	97	0,25	103
	Pd-RH ₂	98	0,25	103

A área superficial específica da alumina comercial, não submetida a quaisquer outros tratamentos (94 m²/g) foi, de maneira geral, inferior às áreas dos demais sólidos preparados que a utilizaram como suporte. Os resultados das análises de fisissorção evidenciam um aumento nas áreas superficiais específicas destes catalisadores quando

comparados somente com a alumina, com exceção do catalisador Cu₂₀-RH₂. De fato, KAWI et al. (2001) e SUPPINO (2014) apresentaram resultados similares (maior área quando os sais precursores foram adicionados ao suporte) que e atribuem à formação de hidróxidos de metais durante a impregnação úmida.

Os sólidos de Ru e Pd reduzidos por formaldeído se destacam dos demais, pelo aumento mais expressivo da área superficial específica, enquanto somente o sólido Cu₂₀-RH₂ apresentou uma diminuição na área superficial. Esta redução pode estar relacionada com o maior teor de metal impregnado neste sólido (quatro vezes mais elevado que os demais), o que pode ocasionar bloqueio de parte dos poros do suporte, hipótese que está de acordo com a diminuição do volume específico de poros para este sólido.

Desta forma, com base nos resultados mostrados na Tabela 6, pode-se concluir que o método de impregnação dos metais e as técnicas de redução a que os sólidos foram submetidos não induziram modificações morfológicas expressivas nos catalisadores.

5.1.2 Composição química elementar do suporte e catalisadores

Para a análise da composição química elementar tanto do suporte quanto dos catalisadores preparados no presente trabalho, amostras foram submetidas à microscopia eletrônica de varredura acoplada à técnica de fluorescência de raios X (MEV+EDX). Os resultados permitem comparar os catalisadores quanto ao teor mássico de cada elemento presente nos sólidos preparados. Devido à heterogeneidade das amostras, pode haver erros significativos em termos absolutos, entretanto em termos relativos, esta análise permite uma comparação confiável entre os diferentes catalisadores estudados.

Os resultados obtidos pelo EDX para a composição mássica de cada catalisador suportado em alumina assim como do suporte, como referência, encontram-se na Tabela 7 a seguir:

Tabela 7: Composição química elementar dos sólidos estudados

		Teor mássico (%)			
		Sólido	Al	O	Metal (Cu, Pd ou Ru)
		Al ₂ O ₃	45	55	-
Redução por formaldeído		Cu-RF	42	55	5,5
		Ru-RF	38	56	4,3
		Pd-RF	40	55	5,0
Redução sob fluxo de H ₂		Cu-RH ₂	51	44	5,0
		Cu20-RH ₂	37	46	16,8
		Ru-RH ₂	42	53	5,6
		Pd-RH ₂	40	55	4,7

Não foi detectada a presença de cloro (proveniente dos sais precursores) nem de sódio (remanescente do ajuste de pH) nos catalisadores, indicando que a técnica de impregnação foi conduzida corretamente. Desta forma, pode-se propor que a formação de hidróxidos dos metais ocorreu satisfatoriamente e que a lavagem para a eliminação dos íons cloreto e sódio remanescentes foi eficiente.

É relevante ressaltar a importância da preparação dos catalisadores em pH acima do ponto isoelétrico (PI) do suporte para que a aproximação e adsorção dos cátions dos metais presentes nos sais precursores seja favorecida. Para isso, conforme descrito na metodologia, durante a preparação dos catalisadores o pH da suspensão foi elevado e mantido em 10, acima do ponto isoelétrico da alumina (cerca de 6,14), conforme avaliado previamente por (SUPPINO, 2014).

De forma geral, pode-se dizer que todos os catalisadores preparados para conter um teor mássico de 5 % apresentaram resultados próximos ao nominal, sem que houvesse uma divergência significativa, uma vez que o método de análise tem precisão semi-quantitativa. Já para o catalisador Cu20-RH₂, houve uma divergência um pouco maior, com resultado do teor mássico experimental aquém do esperado (16,8 %). Sendo a técnica MEV+EDX semi-quantitativa, o resultado absoluto de maiores teores gera um erro maior, pois o metal pode se encontrar mais aglomerado em uma região não atingida pelo raio-X.

5.1.3 Estudo dos efeitos dos métodos de redução sobre a natureza das espécies presentes e a formação das fases ativas

A técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) foi utilizada para identificar os elementos químicos presentes na superfície dos catalisadores preparados neste trabalho e seu estado de oxidação, através da análise de energias de ligação.

Já a técnica de redução à temperatura programada (TPR) foi realizada com o intuito de estudar a formação das fases ativas destes catalisadores. O consumo de hidrogênio, correspondente a redução do metal, assim como a temperatura em que ocorre a formação de fase ativa são parâmetros que indicam se as espécies de metal presentes na superfície do catalisador são facilmente redutíveis. Esta técnica termoanalítica tem a vantagem de permitir o estudo da superfície do catalisador em condições próximas às reacionais. Permite ainda inferir sobre o estado de oxidação do metal presente no catalisador, assim como a influência das condições de pré-tratamento sobre as propriedades dos sólidos.

Primeiramente, de forma a se analisar a distribuição dos metais impregnados nos poros e na superfície dos suportes, as razões atômicas entre os metais (Cu, Ru e Pd) e o alumínio foram calculados a partir dos espectros obtidos por EDX e XPS e são apresentados na Tabela 8:

Tabela 8: Razões atômicas por EDX e XPS de metal/Al para os catalisadores estudados

	Catalisador	EDX	XPS
Redução por formaldeído	Cu-RF	0,10	0,11
	Ru-RF	0,11	0,08
	Pd-RF	0,13	0,05
Redução sob fluxo de H ₂	Cu-RH ₂	0,10	0,09
	Cu20-RH ₂	0,45	0,11
	Ru-RH ₂	0,13	0,07
	Pd-RH ₂	0,12	0,06

*Metal = Cu, Ru e Pd

Resultados próximos de razão atômica por EDX e XPS sugerem que há uma boa distribuição das espécies de metais tanto na superfície quanto no interior dos poros do suporte. Com exceção do Cu-RF, os demais catalisadores apresentaram uma razão metal/Al obtida por XPS menor que as por EDX. Um menor valor de razão atômica metal/Al obtida através de XPS sugere que o metal se encontra oculto aos raios X incidentes. Como a técnica de análise por XPS é de natureza superficial, pode-se supor que a fração de metal que não fora detectada esteja no interior dos poros do catalisador. Outra hipótese é que os grãos dos metais podem se encontrar em estruturas do tipo “cereja”, pois em elevadas temperaturas e atmosfera redutora os grãos metálicos podem coalescer e sinterizar. Dessa forma, um menor valor de razão atômica metal/Al obtida através do XPS pode indicar que o metal tenha se sinterizado e coalescido, de forma que os grãos maiores “escondam” parte do metal. Destaca-se o resultado obtido para o catalisador Cu₂₀-RH₂, cuja relação metal/Al obtida por XPS é muito inferior àquela obtida por EDX, sugerindo que o aumento no teor de metal possa ter contribuído para que o efeito de sinterização seja mais pronunciado.

Na Tabela 9 são apresentadas as energias de ligação de referência para os metais e demais espécies que podem ser encontradas na superfície dos catalisadores preparados. A Tabela 10 relacionam as energias de ligação dos elementos nos catalisadores estudados obtidas com a análise XPS, juntamente com as prováveis espécies presentes.

Tabela 9: Energias de ligação de referência para os elementos das prováveis espécies presentes nos sólidos estudados

Elemento	Espécie	Energia (eV)
Cu 2p ^{3/2}	Cu ₂ O	932,0 a 932,8
	CuO	933,8 a 934,4
	Cu(OH) ₂	935,3
Cu 2p ^{3/2} ,sat	CuO	944,8
Cu 2p ^{1/2}	Cu ₂ O	952,5
	CuO	953,7
Pd 3d ^{5/2}	Pd ⁰	334,1
	PdO	336,3
	PdO ₂	337,9
Pd 3d ^{3/2}	Pd ⁰	340,3
	PdO	342,2
Ru 3d ^{5/2}	Ru ⁰	279,9
	RuO ₂	280,9 ou 282,1
	RuO ₃	282,5
	RuO ₄	283,3
	Ru(OH) ₃ *	281,6
Ru 3d ^{3/2}	Ru ⁰	284,2

Fontes: srdata.nist.gov/XPS; * MORGAN, (2015)

Tabela 10: Energias de ligação obtidas para os elementos nos catalisadores estudados e prováveis espécies presentes

	Catalisador	Energia de ligação (eV)	Prováveis Espécies Presentes
Redução por formaldeído	Cu-RF	933,4 ^{*,a} ; 953,2 ^{*,b}	CuO
	Ru-RF	279,4 ^c ; 282,0 ^c ; 283,7 ^d e 284,5 ^d	Ru ⁰ e RuO ₂ /Ru(OH) ₃
	Pd-RF	334,6 ^c ; 336,4 ^c ; 339,8 ^d e 341,7 ^d	Pd ⁰ e PdO
Redução sob fluxo de H ₂	Cu-RH ₂	933,3 ^{*,c} ; 936,0 ^{*,c} e 953,2 ^{*,d}	CuO e Cu(OH) ₂
	Cu20-RH ₂	933,4 ^c ; 935,8 ^c e 953,4 ^d	CuO e Cu(OH) ₂
	Ru-RH ₂	279,6 ^c e 283,8 ^d	Ru ⁰
	Pd-RH ₂	334,4 ^c ; 335,9 ^c ; 339,8 ^d e 341,3 ^d	Pd ⁰ e PdO

^a Orbital 2p^{3/2}, ^b Orbital 2p^{1/2}; ^c Orbital 3d^{5/2}, ^d Orbital 3d^{3/2};

* valores de energia de ligação reajustadas considerando um *shift* de 2,0 eV.

Primeiramente, é importante destacar que os espectros de Cu 2p obtidos para os catalisadores Cu-RF e Cu-RH₂ apresentaram diferenças significativas em relação ao espectro do catalisador Cu20-RH₂. Como pode ser visto na Figura 14, nota-se um deslocamento dos dados (*shift*) de aproximadamente 2,11 eV para estes dois catalisadores em relação ao espectro do catalisador Cu20-RH₂.

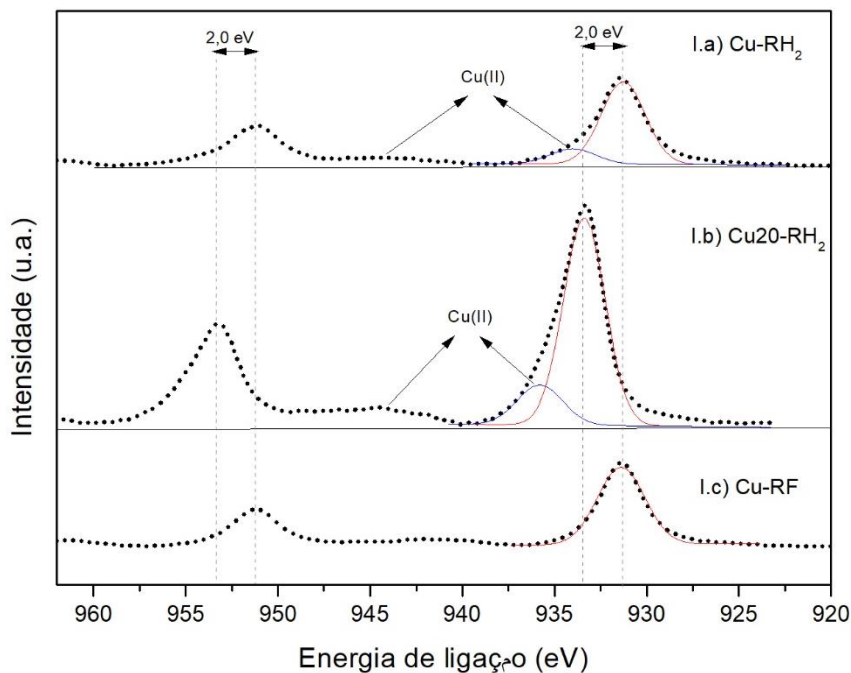
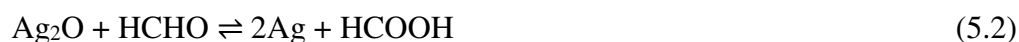


Figura 14: Shift de 2 eV nos espectros de catalisadores contendo Cu

Faz-se necessário, portanto que as energias de ligação sejam reajustadas para corrigir este *shift* e permitir a interpretação mais correta dos espectros de XPS, o que justifica a ressalva feita aos resultados indicados na Tabela 10. De fato, sem a correção no *shift*, não se poderia atribuir espécies de Cu para estes catalisadores (Cu-RF e Cu-RH₂) pelo fato de não se obter na base de dados consultada (NIST) elementos para esta interpretação.

Os efeitos induzidos pelo método de redução foram basicamente os mesmos nos diferentes catalisadores. Para os sólidos de Cu, os dois métodos de redução utilizados formaram espécies de CuO e para a redução por H₂ observou-se também possíveis espécies de Cu(OH)₂, como mostrado pela análise de XPS, Tabela 10. PRAUS; TURICOVÁ; KLEMENTOVÁ, (2009) descrevem a redução da prata por formaldeído, em que a prata forma primeiramente um óxido de prata e em seguida sofre a redução por formaldeído da seguinte forma:



Pode-se supor que os catalisadores de Cu reduzidos por formaldeído seguem estas etapas e que o formaldeído não é um agente redutor adequado para promover a redução

do óxido CuO, e, portanto, somente esta espécie foi encontrada na análise de XPS do catalisador Cu-RF. Já nos catalisadores Cu-RH₂ e Cu₂₀-RH₂ foram encontradas duas espécies CuO e Cu(OH)₂, que possivelmente são remanescentes da etapa de preparação e produto da oxidação do Cu que sofrera redução. A espécie Cu(OH)₂ pode ainda ser atribuída à uma hidratação do óxido de Cu que tenha ocorrido quando de sua exposição à umidade do ar atmosférico, pós-redução *ex situ*.

De forma geral, a literatura especializada indica que a identificação de uma mistura de espécies de Cu (0), Cu (I) e Cu (II) exige restrições precisas nos parâmetros de energia de ligação, formato de pico, entre outros. A resolução destes componentes é difícil quando se têm maiores quantidades de compostos de Cu (II), devido à sobreposição de picos para estas espécies (BIESINGER et al.; 2010). Assim, procurou-se neste trabalho usar picos satélites e energias de orbitais 2p^{1/2}, aliado às energias de ligação dos orbitais 2p^{3/2} para poder especular a existência de espécies coerente com os métodos de preparação e ativação empregados.

A Figura 15 apresenta os espectros de XPS de Cu, Pd e Ru para os catalisadores reduzidos tanto por formaldeído quanto sob fluxo de H₂. É importante salientar que os espectros aqui apresentados para os catalisadores Cu-RF e Cu-RH₂ já se encontram corrigidos, conforme discussão acima, com valores acrescidos do *shift* (Figura 14). A identificação das prováveis espécies presentes nos sólidos preparados foi baseada nos padrões de XPS obtidos do Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (NIST) e outros trabalhos na literatura e foram apontadas na Tabela 10.

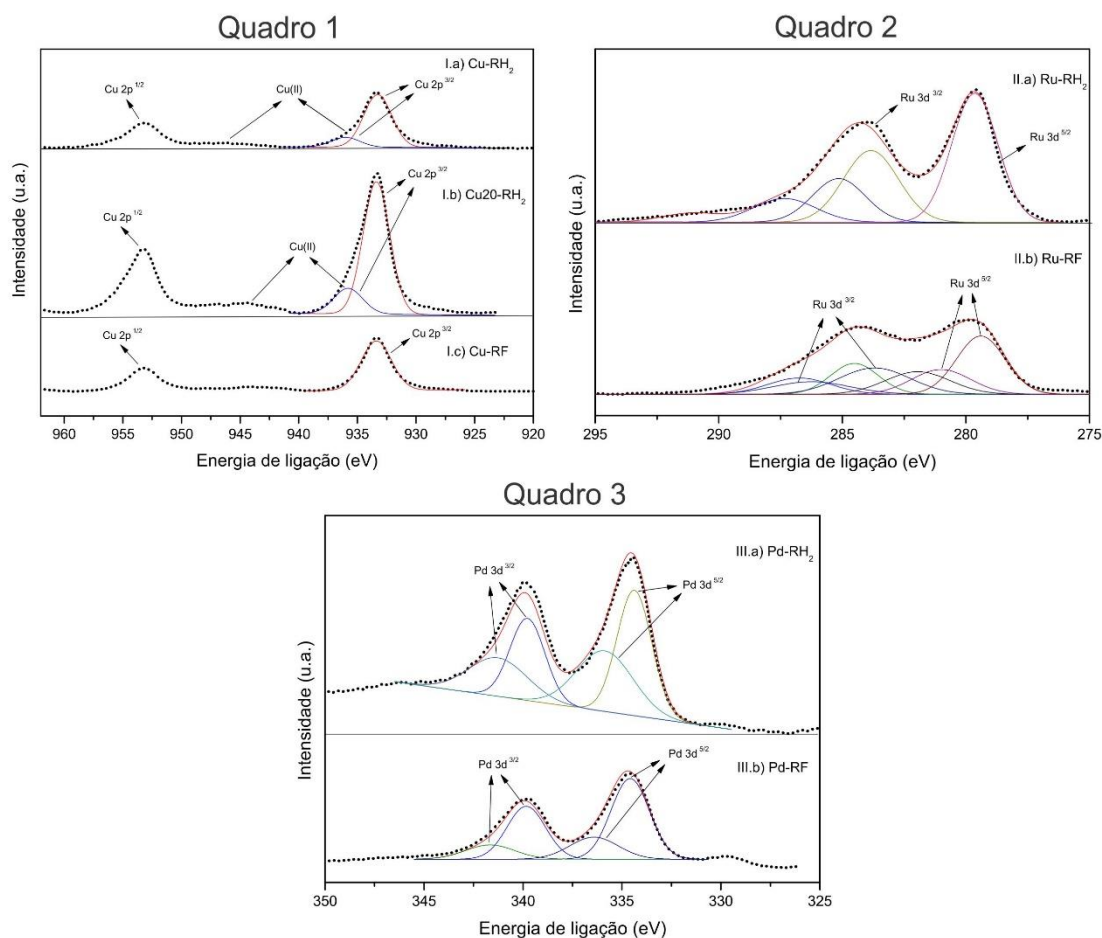


Figura 15: Espectros de XPS: Quadro 1) Catalisadores de Cu, Quadro 2) Catalisadores de Ru, Quadro 3) Catalisadores de Pd

De forma geral, os resultados das curvas de XPS apresentados através da Figura 15 mostram que a redução dos catalisadores levou a formação de espécies metálicas principalmente para os sólidos de Ru e Pd, e espécies oxidadas em todos os demais sólidos, com exceção do Ru-RH₂.

Os resultados das análises de XPS para os catalisadores de Cu reduzidos por H₂ (5 e 20%) indicam duas espécies presentes nestes sólidos. Esperava-se, portanto, que houvesse dois picos de consumo de hidrogênio nos perfis de TPR, que serão mostrados adiante, para estes catalisadores. Entretanto, apenas um pico foi observado para cada sólido. Estes sinais únicos podem ter ocorrido devido ao fato das temperaturas em que acontecem as reduções destas duas espécies detectadas serem muito próximas, formando apenas um pico de consumo de hidrogênio.

As prováveis espécies presentes nas superfícies dos catalisadores de Pd, indicadas por XPS, foram o Pd⁰ e PdO para ambos os métodos de redução. Estas espécies condizem com os perfis dos gráficos de TPR para estes catalisadores de Pd, os quais apresentaram apenas um pico de consumo de hidrogênio que presumivelmente se referem à redução do óxido de paládio presente, uma vez que o estado metálico de Pd⁰ não deve apresentar consumo de hidrogênio.

Para os catalisadores de Ru, o XPS indicou a presença de apenas Ru⁰ para o catalisador Ru-RH₂ e Ru⁰ e RuO₂/Ru(OH)₃ no sólido Ru-RF. Assim como nos catalisadores de Cu, a energia de ligação presente nos sólidos de Ru reduzidos por formaldeído poderia indicar a presença de seu cloreto (RuCl₃), mas como os testes de EDX e de cloreto não detectaram a presença de cloro, entende-se que a espécie presente seja o RuO₂ e Ru(OH)₃ cuja faixa da energia de ligação padrão está de acordo com a energia obtida no XPS. As possíveis reações com o Ru são apresentadas a seguir.



As Figuras 16 e 17 apresentam, respectivamente, os perfis de TPR para os catalisadores suportados em alumina reduzidos por formaldeído e sob fluxo de H₂, os dois diferentes tratamentos de redução empregados nos catalisadores deste trabalho.

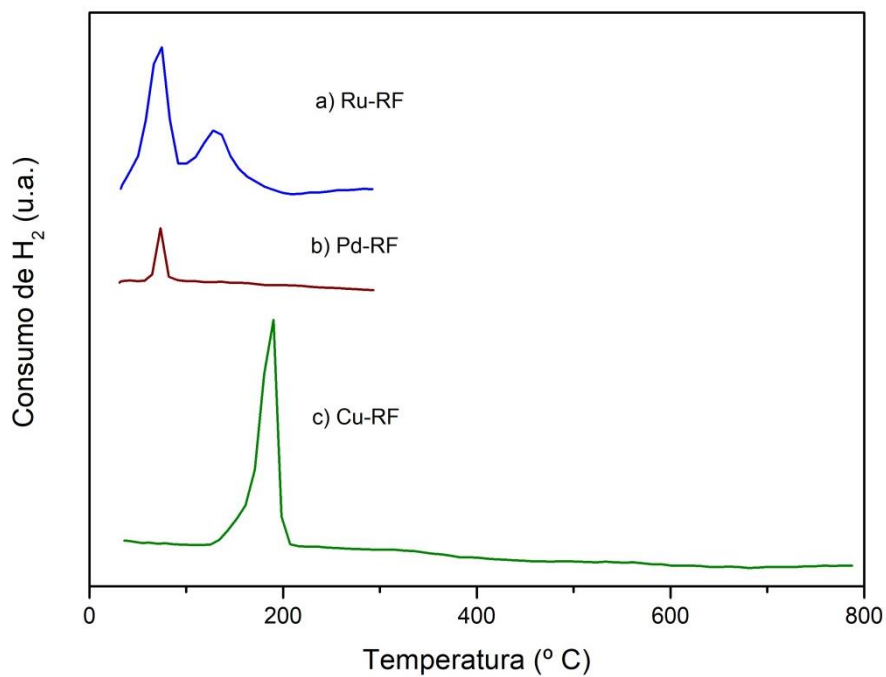


Figura 16: Perfis de TPR para os catalisadores reduzidos por formaldeído

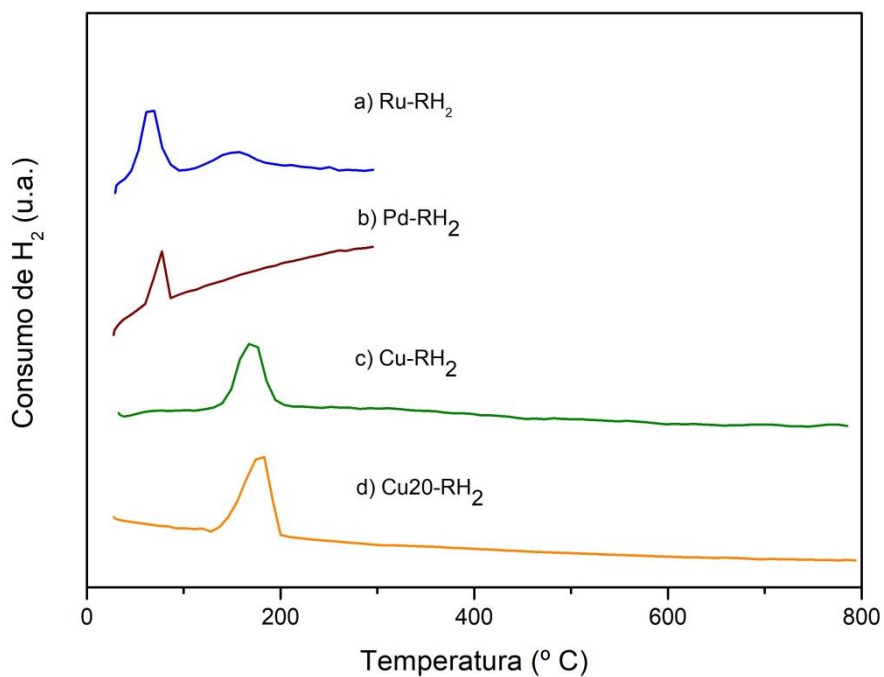


Figura 17: Perfis de TPR para os catalisadores reduzidos sob fluxo de H₂

Os valores das temperaturas dos picos, do número de mols de H₂ consumidos nos ensaios de TPR e da razão de número de mols de hidrogênio consumido pela massa de metal analisada estão listados na Tabela 11.

Tabela 11: Temperaturas dos picos e consumo de H₂ a partir dos perfis de TPR dos catalisadores

		N_{H_2}/m_M ($\mu\text{mol}/\text{mg}_{\text{metal}}$)					
	Catalisador	Temperatura (°C)	N_{H_2} (μmol)	m_M (mg)	Pico T ₁	Pico T ₂	Total
Redução por formaldeído	Cu-RF	188,3	32,89	2,94	11,20	-	11,20
	Ru-RF	73,0 e 130,9	23,60	2,73	5,89	2,77	8,66
	Pd-RF	75,4	3,41	2,61	1,31	-	1,31
Redução sob fluxo de H ₂	Cu-RH ₂	171,9	8,63	2,62	3,30	-	3,30
	Cu ₂₀ -RH ₂	180,4	10,88	2,66	4,09	-	4,09
	Ru-RH ₂	66,1 e 154,2	7,48	2,57	2,29	0,63	2,92
	Pd-RH ₂	74,6	3,04	2,45	1,24	-	1,24

N_{H_2} = número de mols de H₂ nas CNTP
 m_M = massa de metal presente na amostra

Não foram encontradas, através do XPS, espécies de cobre metálico na superfície dos catalisadores de Cu (tanto no sólido reduzido por formaldeído quanto no reduzido sob fluxo de H₂). Porém, os resultados das análises de TPR, encontrados na Tabela 11, permitem supor a presença de pequenas quantidades de Cu⁰. Tendo em vista que o consumo nominal teórico de H₂ das espécies CuO e Cu (OH)₂ é de 15,7 $\mu\text{mol H}_2/\text{mgCu}$, infere-se que parte do Cu presente nas amostras se encontra na forma metálica. As análises de TPR (vide Figuras 16 e 17 e Tabela 11) mostram que os catalisadores de Cu reduzidos sob fluxo de H₂ tiveram uma significativa parcela de cobre reduzido (consumo médio de H₂ de $3,7 \pm 0,3 \mu\text{mol H}_2/\text{mgCu}$), enquanto para o catalisador de Cu reduzido por formaldeído, apenas uma pequena fração sofreu esta redução (consumo de H₂ de 11,20 $\mu\text{mol H}_2/\text{mgCu}$), o que leva a conclusão de que este método de redução não é muito eficaz para metais básicos, como mencionado anteriormente. De fato, a literatura mostra que o formaldeído não fora capaz de reduzir satisfatoriamente outros precursores de metais básicos como o Ni, Fe, Co (SUPPINO; LANDERS; COBO, 2015). Com relação aos resultados de XPS, por ser o TPR uma técnica volumétrica, presume-se que estas espécies reduzidas presentes nos catalisadores estejam como em um “modelo cereja”, em que os Cu⁰ estão rodeados de CuO, como uma cereja.

Ainda através das Figuras 16 e 17 é possível observar que os catalisadores de Cu e de Pd reduzidos por formaldeído e sob fluxo de H₂ apresentaram um perfil de TPR bem

regular, com único pico de consumo (188,3 °C para o Cu e 75,4 °C para o Pd nos catalisadores reduzidos por formaldeído e 171,9 °C para o Cu 5%, 180,4 °C para o Cu 20% e 74,5 °C para o Pd nos catalisadores reduzidos sob fluxo de H₂).

Para os catalisadores de Ru tanto o reduzido por formaldeído quanto o reduzido por H₂, é possível observar a presença de dois picos de consumo de H₂ (73,0 °C e 130,9 °C nos reduzidos por formaldeído e 66,1 °C e 154,2 °C nos reduzidos por fluxo de H₂), o que sugere a redução de duas espécies de Ru.

Os dois picos observados nos perfis de TPR dos sólidos de Ru podem indicar a presença de hidróxido de rutênio Ru(OH)₃ remanescente da preparação do catalisador e um óxido de rutênio. A hipótese de que este segundo pico seja relativo a uma espécie oxidada se sustenta pelo aparecimento do RuO₂ no XPS para as espécies reduzidas por formaldeído. Como a temperatura de redução do segundo pico dos catalisadores reduzidos por H₂ também é elevada, é possível que esta redução seja também de uma espécie oxidada que não é observada pelo XPS.. Desta forma, uma segunda carga de hidrogênio em uma temperatura mais elevada seria necessária para reduzir este óxido e chegar a Ru⁰.

SUPPINO (2014) sugere que o primeiro evento de redução no TPR de Ru se deva a uma espécie de Ru formada pela hidratação do óxido do metal formada após sua redução e que este pico é recorrente independente dos métodos de redução aplicados, indicando ser um fenômeno comum para o Ru quando preparado por este método de impregnação úmida. Este fato condiz com os resultados obtidos neste trabalho, podendo-se propor a formação de espécies hidratadas de rutênio após os tratamentos de redução dos sólidos.

Para o sólido Ru-RH₂, o XPS não indica que as espécies oxidadas estejam presentes nas superfícies dos sólidos, levando a admitir que espécies hidratadas e oxidadas se encontrem dentro dos poros da alumina. Já nos sólidos que sofreram redução por formaldeído, o XPS indicou a presença de RuO₂ em sua superfície. Desta forma, espécies de Ru(OH)₃ poderiam estar presentes no interior dos poros, assim como óxidos de rutênio, já presentes na superfície (indicadas pelo XPS) sofreriam a segunda redução em um pico à temperatura mais elevada que o primeiro.

De toda forma, pode-se observar que grande parte do Ru já havia sido previamente reduzido tanto na redução por formaldeído quanto por fluxo de H₂ (vide Tabela 11), uma

vez que o consumo nominal teórico de RuCl_3 é aproximadamente $14,8 \mu\text{mol H}_2/\text{mgRu}$, enquanto o de RuO_2 é de $19,8 \mu\text{mol H}_2/\text{mgRu}$.

Paras os catalisadores de Pd, apenas uma pequena quantidade de PdO foi encontrada tanto nos sólidos reduzidos por H_2 quanto nos reduzidos por formaldeído, resultado este que pode ser inferido através do consumo de H_2 exposto na Tabela 11 ($1,31 \mu\text{mol H}_2/\text{mgPd}$ no catalisador de Pd-RF e $1,24 \mu\text{mol H}_2/\text{mgPd}$ no catalisador de Pd-RH₂). O consumo nominal teórico tanto para PdCl₂ quanto para PdO é de $9,4 \mu\text{mol H}_2/\text{mgPd}$, o que permite concluir que os catalisadores de Pd se encontram reduzidos em sua maioria e comprovando que a redução do Pd por ambos os métodos foi eficaz. Além disso, comparativamente aos catalisadores de Cu e Ru, o pico de consumo de H_2 na Figura 17 é pequeno, o que sugere que a maior parte dos metais de Pd se encontram no estado metálico.

Vale ressaltar que a formação de óxidos de paládio, de rutênio e de cobre podem ter ocorrido por conta da exposição dos catalisadores à atmosfera por ocasião de sua manipulação. Tentou-se mitigar esta ocorrência com uso de argônio para evitar o contato direto do sólido com o ar atmosférico após as reduções por H_2 e também com o armazenamento de todos os sólidos preparados em dessecador.

5.2 Desempenho dos catalisadores na reação de hidrogenação do furfural

5.2.1 Efeito do método de redução sobre a conversão e taxa inicial de reação

Os catalisadores preparados foram divididos em dois grupos: um deles reduzido por formaldeído e outro reduzido *ex situ* sob fluxo de H_2 . O primeiro estudo realizado foi o do efeito do método de redução sobre o desempenho dos catalisadores na hidrogenação de furfural a álcool furfurílico. Para isso, as condições dos testes foram mantidas em $150 \text{ }^\circ\text{C}$, 5 MPa e 2-propanol foi empregado como solvente. Nestes testes iniciais, os catalisadores de Cu utilizados, assim como os de metais nobres, foram os de teor mássico nominal de 5 %.

As Figuras 18 e 19 mostram a variação da conversão de furfural com o tempo para os catalisadores de Ru e Pd, respectivamente, quando reduzidos por formaldeído (RF) e por hidrogênio (RH₂). É importante informar que, devido à presença do reagente no meio reacional desde o início da montagem experimental, durante o procedimento de aquecimento e pressurização do reator pode ter havido conversão de uma parte do

furfural, principalmente quando catalisadores de Pd foram utilizados. Isto faz com que no tempo zero (início de tomada das amostras) a conversão possa ser diferente de zero, sobretudo para catalisadores mais ativos. Todos os cálculos e discussões efetuadas neste estudo levam em consideração apenas os resultados obtidos a partir do início da tomada de amostras do meio reacional, para manter a homogeneidade dos dados e a concentração inicial de furfural idêntica em todos os testes realizados.

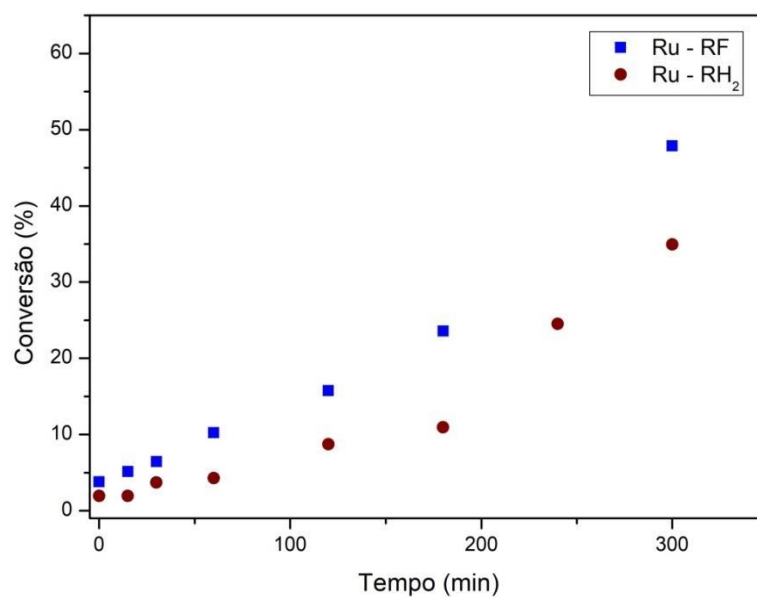


Figura 18: Efeito do método de redução sobre a conversão de furfural para os catalisadores de Ru

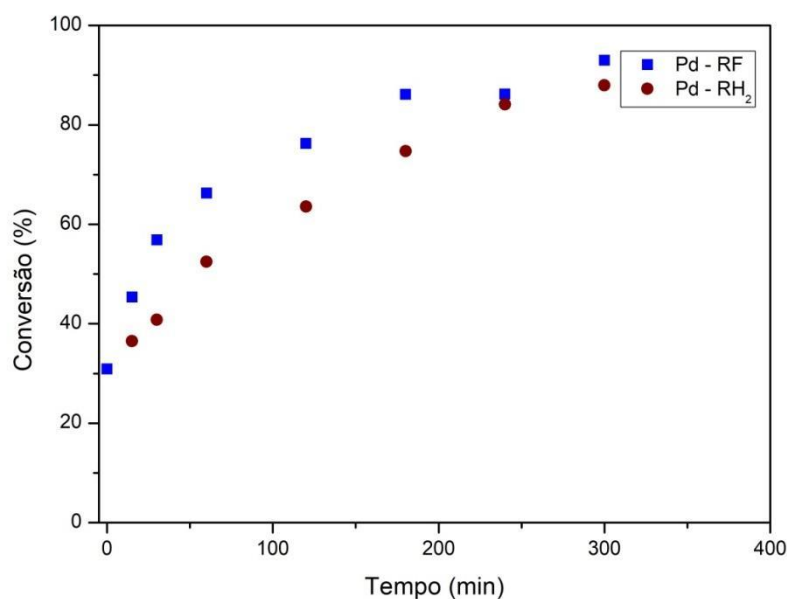


Figura 19: Efeito do método de redução sobre a conversão de furfural para os catalisadores de Pd

Nota-se que para os catalisadores de metais nobres, o método de redução por formaldeído leva a maiores conversões durante todo tempo de reação. Após as 5 horas de operação, com uso do catalisador Ru-RF obteve-se uma conversão de 48 % e de 35 % com Ru-RH₂. Já para o Pd, a conversão foi de 93 e 88 %, quando reduzido por formaldeído e H₂, respectivamente.

FULAJTÁROVA et al. (2015) estudaram a reação de hidrogenação de furfural em água e utilizaram catalisadores de 5 % Pd/C reduzidos por H₂ a 300 e 450 °C, além de redução por formaldeído e também por NaBH₄. Sob as mesmas condições e tempo de reação, os autores obtiveram maiores conversões quando o catalisador reduzido por H₂ em maior temperatura (450 °C), seguido pelo reduzido a 300 °C e a menor conversão obtida quando a redução feita por formaldeído (cerca de duas vezes menor). Já neste presente estudo, o catalisador Pd-RF apresentou maior conversão, porém essa diferença entre os métodos foi muito sutil.

As análises de TPR para os catalisadores de Pd indicaram que a redução deste metal foi eficaz e bem semelhante nos dois métodos de redução. No entanto, já foi relatado na literatura que o procedimento de redução sob fluxo de H₂ em elevada temperatura pode levar à coalescência dos grãos metálicos de Pd, causando perda de

atividade por conta da sinterização (SUPPINO et al., 2016). Para os catalisadores de Ru, os resultados de TPR sugerem que o metal tenha sido mais reduzido sob fluxo de H_2 e ainda assim, a reação utilizando o catalisador reduzido por formaldeído apresentou melhores conversões. Tal resultado pode ser explicado pela natureza das espécies oxidadas presentes nos catalisadores de Ru. Ao passo em que no catalisador Ru-RF, propôs-se a presença de $Ru(OH)_3$ e RuO_2 , no catalisador Ru- RH_2 é bastante provável que predominem espécies oxidadas como RuO_2 . Porquanto as espécies RuO_2 são de redução mais difícil, as espécies de $Ru(OH)_3$ aparentam ser mais facilmente redutíveis, podendo até mesmo serem ativadas nas condições dos testes catalíticos.

A Figura 20 mostra a variação da conversão de furfural com o tempo de reação para os catalisadores de Cu reduzidos por formaldeído (RF) e por hidrogênio (RH_2).

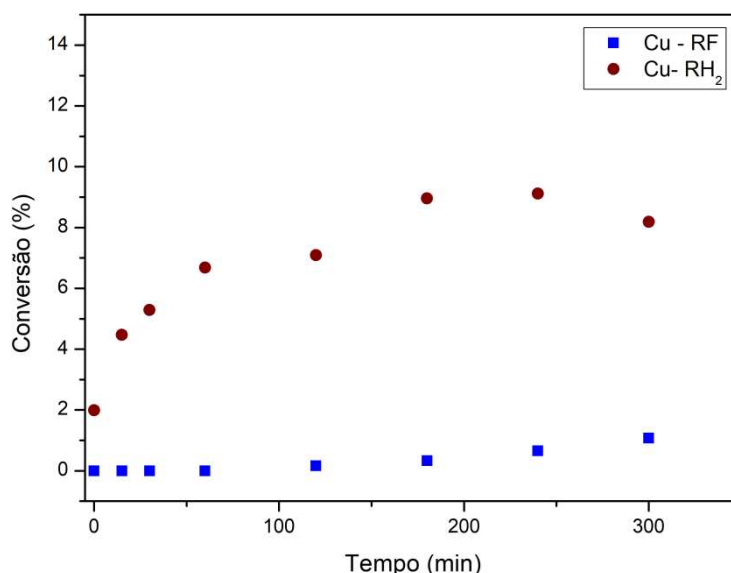


Figura 20: Efeito do método de redução sobre a conversão de furfural para os catalisadores de Cu

Diferente dos catalisadores de metais nobres, o catalisador de Cu de teor mássico de 5 % apresentou maior conversão de furfural (Figura 20), ainda que muito baixa, quando a redução *ex situ* sob fluxo de H_2 foi empregada (8,2 %). Os sólidos de Cu reduzidos por formaldeído praticamente não apresentaram conversão de furfural (1,1 %). Este resultado é justificado através das análises de TPR para estes catalisadores, uma vez

que foi indicado que a redução por formaldeído não foi eficaz, apresentando apenas uma pequena fração de Cu^0 .

A Tabela 12 apresenta os valores da taxa inicial da reação (r_0), conversão de furfural após 5 horas (X_{300}) e seletividade ao fim da reação (S_{300}) para os sólidos estudados.

Tabela 12: Desempenho dos catalisadores variando o método de redução

	Método de redução	Catalisador	* r_0	X_{300} (%)	S_{300} (%)
Propanol	Redução por formaldeído	Cu-RF	0,002	1	100
		Ru-RF	0,40	48	100
		Pd-RF	4,60	93	35
	Redução sob fluxo de H_2	Cu-RH ₂	1,00	8	100
		Ru-RH ₂	0,60	35	100
		Pd-RH ₂	1,60	88	26

* r_0 em ($\text{mmol}_{\text{furfural}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$)

É possível observar através da Tabela 12 que os catalisadores Cu-RH₂ e Ru-RH₂ apresentaram maiores atividades catalíticas iniciais. Já o catalisador Pd-RF apresentou taxa inicial de reação quase três vezes maior do que o reduzido com uso de H_2 . SUPPINO et al. (2016) observaram que a natureza do metal tem influência no tamanho das partículas obtidas na impregnação úmida e que os tratamentos de redução influenciam diretamente no tamanho destas partículas metálicas. Com base no que estes autores observaram, é possível que as partículas do metal no catalisador Pd-RH₂ possam ter sofrido sinterização, já que este catalisador foi exposto à elevada temperatura e fluxo de H_2 . Isto provocaria uma diminuição na dispersão metálica e conseqüentemente na atividade catalítica, como observado no presente trabalho. Já os catalisadores de Pd-RF (reduzidos em meio aquoso e temperatura branda) não sofreram deste efeito e podem ter formado partículas de Pd de diâmetro menor, o que explicaria sua maior atividade catalítica.

A baixa atividade inicial do catalisador de Cu reduzido por formaldeído está relacionada a baixa eficiência desta substância na redução de metais básicos, como visto anteriormente na literatura (SUPPINO; LANDERS; COBO, 2015) e comprovado neste estudo. A atividade dos catalisadores de Ru não teve uma variação significativa com o método de redução empregado e os valores de conversão de furfural ao final de 5 horas

de reação comprovam que, de forma geral, uma maior taxa inicial de reação implica em maior conversão final do reagente.

Valores de seletividade a álcool furfurílico após 5 horas de reação foram também apresentados na Tabela 12. Para os catalisadores de Cu e Ru, não se observou a formação de outros produtos além do álcool furfurílico durante todo tempo de reação, o que indica seletividade total a este produto, segundo a definição adotada neste estudo. Já para os catalisadores de Pd, observou-se maior seletividade a álcool furfurílico quando o catalisador fora submetido a redução por formaldeído. Este resultado, aliado à elevada conversão permite relacionar os catalisadores de Pd também por meio do rendimento. O rendimento de álcool furfurílico foi de 33 % no catalisador Pd-RF enquanto que o catalisador Pd-RH₂ resultou em rendimento de 23 %. O cálculo de rendimento adotado no presente estudo permite verificar o número de mols de álcool furfurílico produzido por mol de furfural alimentado. Pode-se relacionar o maior rendimento obtido com emprego do catalisador Pd-RF com suas características morfológicas, conforme reportado em estudo anterior (SUPPINO et al., 2016).

Os valores de seletividade a álcool furfurílico foram medidos ao longo de todo o tempo de reação. Na Figura 21 constam os valores dessas seletividades ao longo dos 300 minutos, com uso de catalisadores de Pd. Como a seletividade a álcool furfurílico obtida com uso de sólidos de Cu e Ru foi de 100 % durante todo o tempo, optou-se por não apresentá-los neste gráfico de modo a evidenciar melhor os resultados dos sólidos de Pd.

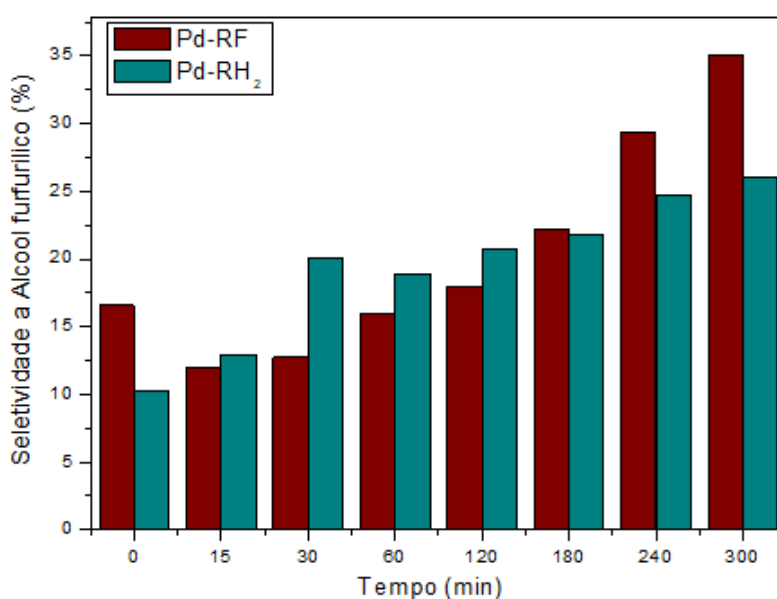


Figura 21: Progressão da seletividade a álcool furfurílico ao longo da reação.

Além disso, observa-se através da Tabela 12 que o sólido Pd-RF foi mais ativo, apresentando maior taxa de reação quando comparado ao Pd-RH₂. Esta maior taxa inicial para o catalisador reduzido por formaldeído pode ser relacionada com a maior seletividade que o mesmo apresentou perante ao reduzido por hidrogênio.

Assim, a redução por formaldeído mostra-se promissora para catalisadores de metais nobres, notadamente para o Pd, enquanto que para metais básicos, o formaldeído mostra-se ineficaz na obtenção de sólidos ativos para esta reação, de forma que para as análises dos próximos parâmetros os sólidos de Ru e Pd estudados serão os reduzidos por formaldeído e o de Cu por fluxo de H₂.

5.2.2 Influência do teor de metal nos catalisadores de Cu

Os catalisadores de Cu foram preparados inicialmente com teor mássico de 5 % e reduzidos por formaldeído e sob fluxo de H₂, assim como os demais catalisadores deste trabalho. Devido à baixa conversão e atividade apresentada nos testes catalíticos, foi preparado um novo sólido de cobre de teor mássico 20 %. Os resultados prévios utilizando os catalisadores de menor teor metálico, indicaram que o cobre foi reduzido com maior eficiência e uma maior conversão foi obtida quando H₂ foi utilizado como agente redutor. Portanto, a fim de comparar a influência do teor metálico nos catalisadores de Cu, foram realizados testes nas mesmas condições reacionais (150 °C, 5 MPa, 2-propanol como solvente e 5 horas de reação) e com sólidos reduzidos *ex situ* sob fluxo de H₂.

A Figura 22 e a Tabela 13 apresentam os resultados obtidos para os catalisadores de Cu na reação. Nota-se que a atividade inicial do Cu-RH₂ é maior que a do Cu20-RH₂, mas esta atividade cai com o decorrer da operação, levando a uma conversão de 8,2 % enquanto o Cu20-RH₂ de maior teor metálico leva a conversão de 12%, após 300 minutos de reação.

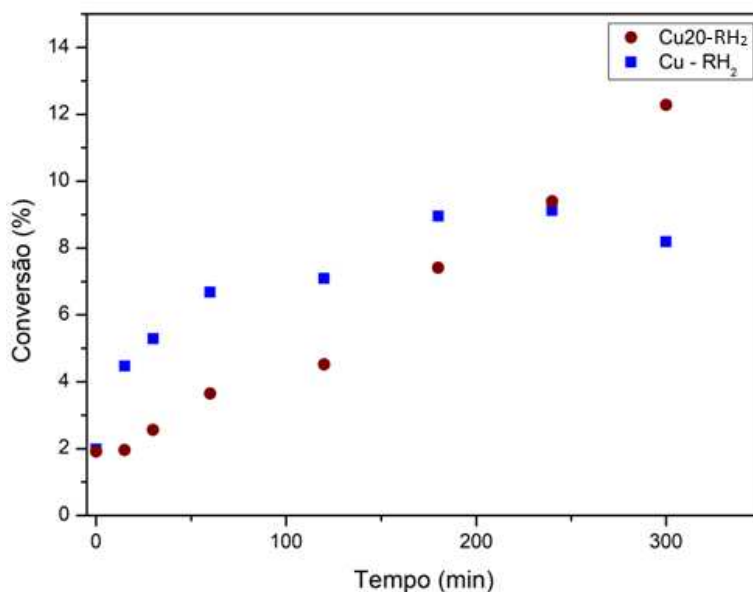


Figura 22: Influência do teor metálico sobre a conversão de furfural em 2-propanol como solvente

Tabela 13: Desempenho dos catalisadores de Cu com diferente teor metálico

Solvente	Catalisador	*r ₀	X ₃₀₀ (%)	S ₃₀₀ (%)
Propanol	Cu- RH ₂	1,00	8,2	100
	Cu20-RH ₂	0,60	12	100

*r₀ em (mmol_{furfural}.L⁻¹.min⁻¹.g_{cat}⁻¹)

As análises de TPR destes catalisadores apontaram consumo de H₂ muito próximo (valor médio), o que permite inferir que ambos estão reduzidos em proporções semelhantes. Tal resultado é corroborado pela análise de XPS, que indicou a provável presença das mesmas espécies em ambos os sólidos. Assim, as diferenças percebidas nos testes catalíticos dos sólidos Cu-RH₂ e Cu20-RH₂ devem-se, majoritariamente, à maior quantidade de metal no segundo catalisador. Esperava-se que a atividade catalítica do Cu20-RH₂ fosse ainda maior, porém a razão atômica Metal/Al pelo EDX e XPS levam a crer que uma grande parcela do metal do catalisador Cu20-RH₂ não se encontra na superfície, uma vez que a razão por EDX resultou em valores muito maiores que a razão por XPS. Pode-se especular que no caso do sólido Cu-RH₂ o metal disponível para reação sofre desativação mais rapidamente, enquanto que no catalisador Cu20-RH₂, por conta do maior teor, a desativação seja experimentada com lentidão. Desta forma, como o sólido permanece ativo por mais tempo, a conversão de furfural após 5 h de reação é maior. Nota-se ainda na Figura 22 um aumento na taxa de reação instantânea (inclinação da

curva) para ambos os catalisadores após 120 minutos de reação. Enquanto que no catalisador Cu-RH₂ o aumento na taxa de reação tende rapidamente a um patamar de estabilidade, no catalisador Cu₂₀-RH₂ o aumento é significativo e permanente (até o limite do experimento). Este resultado é interessante e pode ser um indicativo de fenômenos que ocorrem durante a reação, para os quais novos estudos são necessários a fim de elucidá-los.

VARGAS-HERNÁNDEZ et al. (2014) investigaram a influência do teor metálico de catalisadores de Cu em reações de hidrogenação de furfural em fase gasosa. Foram testados sólidos de cobre preparados por impregnação incipiente com teor de 8, 15 e 20 % em massa. Maiores conversões e seletividade a álcool furfurílico foram obtidas com os sólidos de 15 % (conversão de 54 % e seletividade de 95 %), seguidos do de 20 e 8 %. Para todos os três catalisadores houve uma forte desativação e o catalisador de Cu 15 % foi o único que manteve conversão acima de 50 % após 5 horas de reação. NAGARAJA et al. (2007) propuseram que a presença de espécies Cu⁺ e Cu⁰ na superfície dos catalisadores são necessárias para a hidrogenação do furfural a álcool furfurílico, uma vez que os catalisadores que continham essas duas espécies mostraram atividades superior. Ambas as espécies são requeridas para a performance ótima, entretanto a falta de um número de partículas de Cu pequenas pode ter tornado o catalisador de Cu 20 % menos ativo quando comparado com o catalisador de Cu 15 %, em que a aglomeração das partículas de Cu pode ter sido responsável pela menor atividade do Cu 20 %. No presente estudo, os catalisadores de Cu também apresentaram espécies oxidadas, o que pode ter contribuído para a alta seletividade destes sólidos, segundo relatado por Nagajara et al. (2007). Além disso, os sólidos de maior teor metálico conduziram a uma maior conversão de furfural. Apesar de neste estudo, assim como no de VARGAS-HERNÁNDEZ et al. (2014), os sólidos de Cu de maior teor de metal sofrerem certa aglomeração, esta não foi suficiente para prejudicar a atividade e conversão final do sólido Cu₂₀-RH₂ a ponto de torná-las menores que do sólido Cu- RH₂.

Alguns autores estudaram a variação do teor metálico em catalisadores de metais nobres. ALDOSARI et al. (2016) estudaram este efeito em catalisadores de Pd/TiO₂, testando sólidos com 1, 2,5 e 5 % de teor mássico e observaram que o aumento deste teor induz um aumento da conversão (de 20,7 % no sólido com teor metálico de 1 % para 65 % no sólido de teor metálico de 5 %), embora tenham observado uma queda na seletividade a álcool furfurílico (de 73 para 35 %). Os autores não encontraram uma

diferença significativa no tamanho das partículas entre os catalisadores com diferentes teores de Pd, o que os levou a propor que este aumento na conversão ocorreu por haver uma maior presença de sítios ativos de metais. É possível que no presente estudo o aumento na conversão final de furfural reforce esta discussão de que uma maior presença de sítios ativos leva a maiores desempenhos.

Ainda com catalisadores de metais nobres, O'DRISCOLL; LEAHY; CURTIN (2016) estudaram diferentes teores metálicos (0,5, 1 e 2 %) em catalisadores de Pt suportados em sílica. Os autores observaram que após os 300 min de reação, o catalisador de maior teor metálico apresentou maior conversão, ainda que bem próxima ao catalisador com 1 %. Entretanto, estes dois obtiveram conversões consideravelmente melhores que o catalisador com 0,5 % de teor metálico (as seletividades a álcool furfurílico foram próximas a 100 % para os três catalisadores). Os autores acreditam que os resultados pouco significativos de 1 para 2 % são decorrentes da dispersão da platina no suporte e à medida que o teor de Pt no suporte é aumentado, é possível que a aglomeração dos metais tenha ocorrido resultando em baixa dispersão da mesma, fato este não observado fortemente neste trabalho, possivelmente devido a um aumento muito maior (quatro vezes) que no trabalho de O'DRISCOLL; LEAHY; CURTIN (2016) quando o aumento foi de duas vezes.

Observa-se, portanto, que não é sempre que o aumento no teor metálico induz um aumento na conversão e desempenho dos catalisadores. De forma geral, espera-se que um aumento no teor mássico leve a um aumento dos sítios ativos de metais, mas sabe-se que pode haver a ocorrência de aglomeração, sinterização metálica dentre outros fatores que não levem ao esperado aumento de desempenho. Neste trabalho, assim como no de ALDOSARI et al. (2016); O'DRISCOLL; LEAHY; CURTIN (2016); VARGAS-HERNÁNDEZ et al. (2014) o aumento do teor de metal levou a um aumento na conversão e no desempenho dos catalisadores, ainda que não tão expressivo quanto se poderia esperar (visto que aumentou-se em quatro vezes este teor). Este fato pode ter ocorrido por conta de aglomerações do Cu no sólido de Cu₂₀-RH₂ como descrito no trabalho de O'DRISCOLL; LEAHY; CURTIN (2016). Como neste trabalho o catalisador de Cu não formou outros subprodutos além de álcool furfurílico, não foi possível a análise de seletividade, que os outros estudos mostraram ser melhorada com este aumento.

5.2.3 Efeito da temperatura de reação sobre o desempenho dos catalisadores

Com a escolha da redução por formaldeído como tendo retornado os melhores resultados para os catalisadores de Ru e Pd e a redução por H₂ para os catalisadores de Cu, estudou-se a influência da temperatura em que a reação foi conduzida sobre o desempenho destes sólidos. Foram mantidas as demais condições reacionais como pressão de 5 MPa, 2-propanol como solvente e 5 horas de reação.

Operações em baixas temperaturas são, de forma geral, desejáveis, uma vez que reduzem os custos de energia e pode aumentar a vida útil de um catalisador (pela diminuição da severidade da operação). Os testes realizados em temperaturas mais baixas ditam a possibilidade de operação do processo catalítico em condições mais econômicas, enquanto testes em altas temperaturas refletem a resistência à desativação térmica dos catalisadores. As Figuras 23, 24 e 25 mostram o desempenho dos catalisadores de Cu₂₀-RH₂, Ru-RF e Pd-RF variando-se a temperatura em 100, 150 e 200 °C.

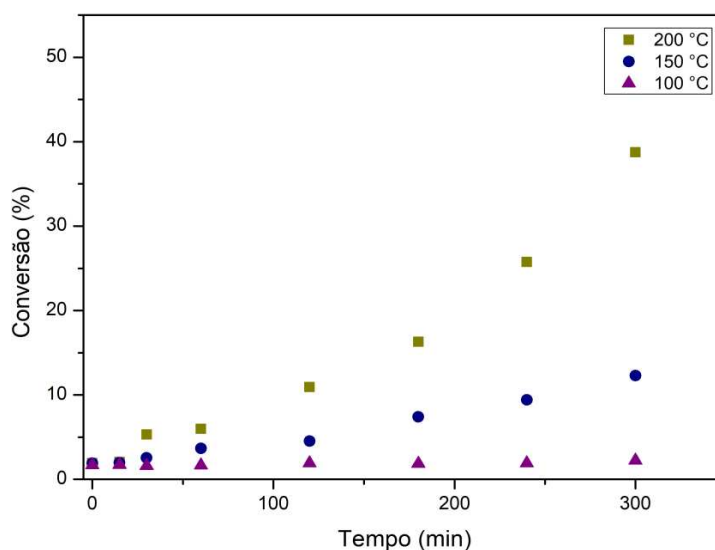


Figura 23: Efeito da temperatura sobre a conversão de furfural para o catalisador Cu₂₀-RH₂

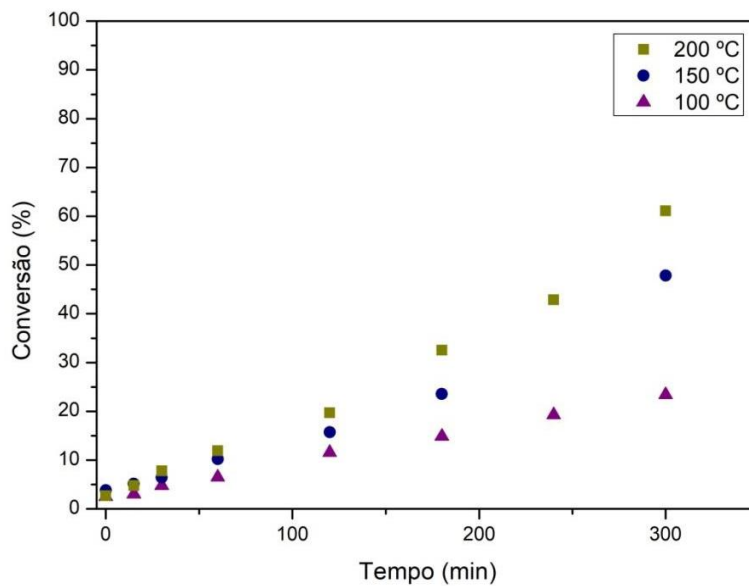


Figura 24: Efeito da temperatura sobre a conversão de furfural para o catalisador Ru-RF

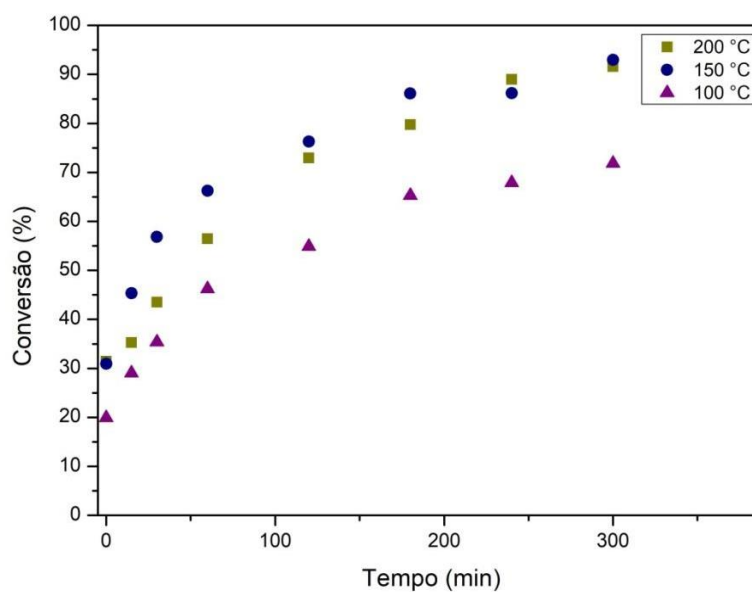


Figura 25: Efeito da temperatura sobre a conversão de furfural para o catalisador Pd-RF

De forma geral, o efeito que pode ser observado, independente da natureza do catalisador é que o aumento da temperatura da reação leva a maiores conversões de furfural. No entanto, o efeito específico para cada sólido depende da natureza do metal suportado. Para o catalisador Cu₂₀-RH₂ (Figura 23) o efeito da temperatura é bastante

significativo e pronunciado, sendo as curvas de desempenho nas três temperaturas razoavelmente distantes. Enquanto que a 100 °C praticamente não se observa conversão, a 200 °C se obtém, após 300 minutos de reação, conversões relativamente altas para o sólido e comparáveis até mesmo a resultados obtidos para o catalisador de Ru-RF, quando a reação foi conduzida a 150 °C. Este resultado é importante, haja vista a disparidade no custo do Ru e do Cu. Para o catalisador Ru-RF (Figura 24), observa-se que a temperatura mais baixa (100 °C) leva a um desempenho modesto quando comparado ao que se observa nas temperaturas de 150 e 200 °C. Por outro lado, há pouca diferença de desempenho quando se opera a estas últimas temperaturas, sendo que as curvas divergem muito pouco e principalmente nas horas finais de reação. O mesmo comportamento, ainda mais pronunciado, nota-se para o catalisador de Pd-RF (Figura 25), em que a conversão ao fim das 5 horas é praticamente a mesma em 150 e 200 °C. Nota-se também, que a discrepância nas conversões das três temperaturas vai aumentando quanto maior o tempo de reação.

Nenhum sólido apresentou desativação na temperatura máxima de operação deste trabalho (200 °C). Este fato era esperado, visto que o cobre sofre sinterização apenas em temperaturas superiores a 300 °C (DE ARAUJO et al., 2002), assim como o Pd e Ru, que possuem temperatura de Tamman ainda maiores que a do Cu (SUPPINO, 2014).

A Tabela 14 apresenta os valores das atividades iniciais, assim como a conversão e a seletividade após 5 horas de reação.

Tabela 14: Desempenho dos catalisadores com a temperatura de operação

Temperatura (°C)	Catalisador	*r ₀	X ₃₀₀ (%)	S ₃₀₀ (%)
100	Cu20-RH ₂	0,02	2,2	100
	Ru-RF	0,40	23	100
	Pd-RF	2,60	72	54
150	Cu20-RH ₂	0,60	12	100
	Ru-RF	0,40	48	100
	Pd-RF	4,60	93	35
200	Cu20-RH ₂	0,14	39	100
	Ru-RF	0,60	61	100
	Pd-RF	2,20	92	35

*r₀ em (mmol_{furfural}.L⁻¹.min⁻¹.g_{cat}⁻¹)

Para os catalisadores Cu₂₀-RH₂ e Pd-RF, a maior taxa inicial é obtida quando foi utilizada a temperatura de 150 °C, entretanto os valores de conversão ao fim da reação mostram que a atividade catalítica do sólido de Pd a 150 °C aumenta durante a reação e leva a conversões quase que iguais às do sólido a 150 °C. VILLAVARDE et al. (2013) também avaliando os valores de atividades iniciais (para as temperaturas de 90, 100 e 110 °C, utilizando catalisadores de CuMgAl observaram um aumento de cerca de nove vezes. Segundo estes autores, espera-se que a temperatura tenha um importante impacto sobre a taxa de hidrogenação do furfural, uma vez que o furfural é fortemente adsorvido no Cu metálico presente na superfície dos catalisadores e que a constante da velocidade aumenta e a constante de adsorção de furfural diminui com a temperatura.

Outro fato que pode ser observado é que a seletividade final a álcool furfurílico, para os catalisadores de Pd-RF (único catalisador do presente estudo que levou a produtos indesejados), diminui com o aumento da temperatura, o que também foi reportado por outros autores que estudaram a hidrogenação de furfural tendo álcool furfurílico como produto (BHOGESWARARAO; SRINIVAS, 2015; MIRONENKO et al., 2015; PANAGIOTOPOULOU; VLACHOS, 2014; YANG et al., 2016).

MIRONENKO et al. (2015) fizeram testes em duas diferentes temperaturas com catalisadores de Pd e Ru. Em todos os testes, o aumento da temperatura levou a maiores conversões, muito embora um decréscimo na seletividade. Os autores concluem que a elevação da temperatura induz um aumento na taxa de reação e, portanto, nas conversões de furfural. Além disso, eles observaram uma diminuição gradual da taxa de reação com o aumento da conversão e correlacionam este fato com um possível bloqueio dos sítios ativos do catalisador pelos produtos da reação. Este envenenamento do catalisador durante a hidrogenação pode ser atribuído a uma forte adsorção dos álcoois furfurílico e tetraidrofurfurílico nos sítios ativos da superfície, este fato também pode ser observado no presente trabalho, com os catalisadores de Pd, em que foi notada esta diminuição gradual na taxa de reação, o que reforça esta discussão de um possível envenenamento do catalisador durante a hidrogenação.

Utilizando catalisadores de Ni/Ba–Al₂O₃, YANG et al. (2016), observaram que não houveram variações significativas na conversão de furfural quando a temperatura foi variada de 100 a 160 °C (variações de 99 % a > 99 %), mas que a variação na seletividade a álcool furfurílico foi significativa. Os autores observaram que o aumento da temperatura

leva a um aumento da seletividade a álcool tetraidrofurfurílico e uma diminuição na seletividade a álcool furfurílico. Esta diminuição da seletividade a álcool furfurílico com o aumento da temperatura também foi observada neste presente estudo quando o catalisador Pd-RF foi empregado. A formação de álcool tetraidrofurfurílico foi observada ao longo da reação com este catalisador, entretanto o mesmo não foi quantificado a ponto de permitir dissertar sobre o comportamento de sua seletividade.

BHOGESWARARAO; SRINIVAS, (2015) variaram a temperatura de operação e notaram um aumento na conversão de furfural com o aumento da temperatura. Além disso, os autores também observaram uma diminuição na seletividade a álcool furfurílico e a correlacionam com o fato da hidrogenação acontecer até mesmo em temperatura ambiente enquanto a descarboxilação e a hidrogenólise necessitarem de altas temperaturas, formando outros produtos como n-butanol e pentanol. Não foram observadas reações de descarboxilação e hidrogenólise neste estudo, apenas a hidrogenação do reagente. Entretanto, entende-se que apesar da temperatura ter esta influência na formação de subprodutos, o fator mais determinante é o solvente utilizado, além da natureza do metal, que serão discutidos em tópico adiante.

Portanto, pode-se dizer que a influência da temperatura no presente trabalho condiz com os resultados dos estudos supracitados. De fato, um aumento da temperatura, independente da reação ser endotérmica ou exotérmica, resulta em um aumento da energia cinética das moléculas, aumentando a colisão entre as mesmas e desta forma, uma maior conversão é esperada, mesmo que a seletividade ao produto de interesse sofra grandes decréscimos. O aumento da temperatura neste trabalho pode estar diretamente relacionado com o aumento da taxa de reação, como observado por MIRONENKO et al., (2015), levando assim à maiores conversões de furfural ao decorrer de sua hidrogenação. Além disso, para os sólidos de Cu e Pd o aumento da conversão final pode estar relacionado também com o aumento da taxa inicial de reação de 100 para 150 °C e nos sólidos de Ru de 100 para 200 °C.

5.2.4 Efeito da natureza do metal e do solvente sobre o desempenho dos catalisadores

Após a análise preliminar do efeito do método de redução e, posteriormente, a análise do teor metálico para os sólidos de Cu e a influência da temperatura para cada catalisador de natureza metálica diferente, as melhores condições reacionais foram escolhidas para comparação e análise do efeito da natureza do metal e do solvente

(2-propanol, MTHF e tolueno) quanto à conversão, seletividade e taxa inicial de reação. Desta forma, foram escolhidos para o estudo deste efeito os catalisadores reduzidos por formaldeído (Ru e Pd) e sob fluxo de H_2 no caso do Cu e a temperatura de reação de 200 °C. O catalisador de Cu empregado nesta etapa do estudo é o de teor mássico de 20 % do metal, visto que o catalisador Cu-RH₂ foi muito pouco ativo e não seria base de comparação com os outros sólidos.

A Figura 26 mostra o efeito da natureza do metal sobre a conversão de furfural em presença de 2-propanol como solvente. As Figuras 27 e 28 apresentam o mesmo efeito, porém em presença de MTHF e tolueno como solvente, respectivamente.

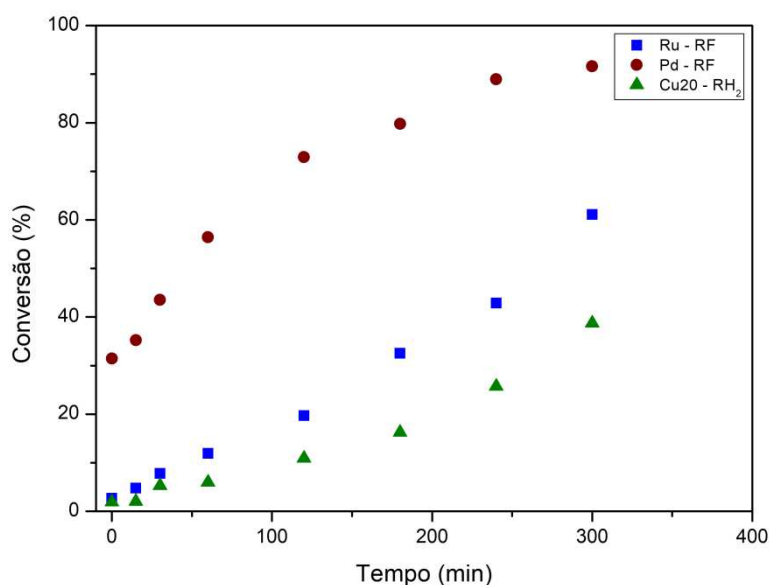


Figura 26: Efeito da natureza do metal sobre a conversão de furfural em presença de 2-propanol como solvente

Nota-se, através da Figura 26, que o catalisador Pd-RF foi o que apresentou maior conversão ao longo de todo tempo de reação (92 %), seguido pelo catalisador Ru-RF (61 %). O catalisador Cu20-RH₂, em contrapartida, atingiu apenas 39 % de conversão do furfural .MIRONENKO et al., (2015), apesar de trabalhar em diferentes condições operacionais e suportes, utilizaram catalisadores de Pd e Ru de mesmo teor mássico na hidrogenação do furfural e também obtiveram, dentro das suas condições, maior conversão para o catalisador de Pd, embora com menores seletividades, quando comparado ao catalisador de Ru. Os autores associaram os resultados de menor atividade

para o Ru, em fase aquosa, à adsorção irreversível da água nos sítios metálicos do catalisador.

Já O'DRISCOLL; LEAHY; CURTIN (2016) compararam dentre seus sólidos, os catalisadores de Cu e Pd, ambos de teor mássico 2 % suportados em SiO₂ e assim como neste estudo, o sólido de metal nobre converteu quantidades muito mais significativas que o de metal básico.

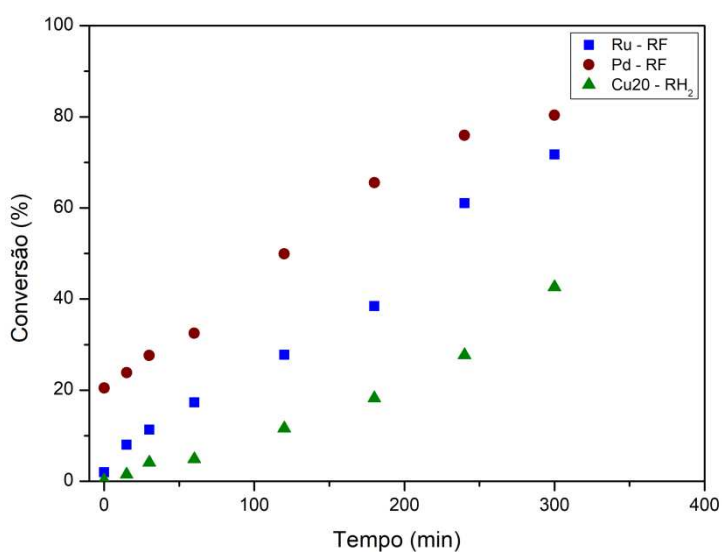


Figura 27: Efeito da natureza do metal sobre a conversão de furfural em presença de MTHF como solvente

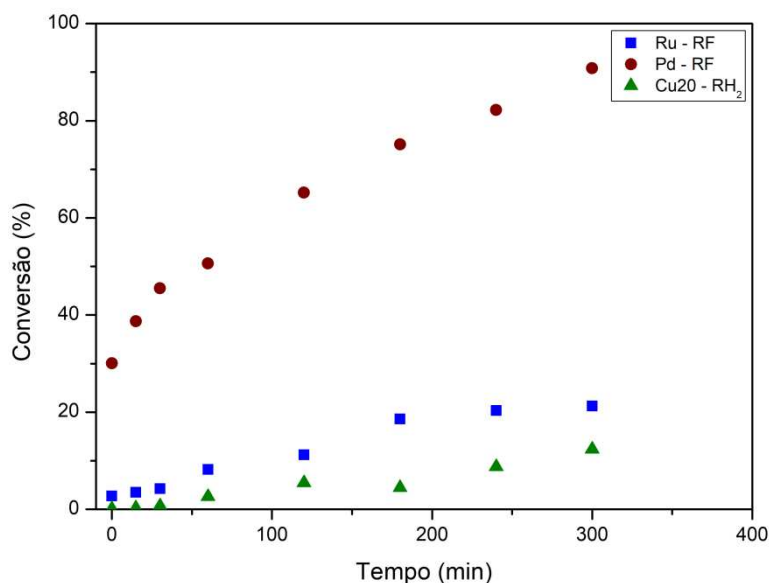


Figura 28: Efeito da natureza do metal sobre a conversão de furfural em presença de tolueno como solvente

O desempenho catalítico observado em presença dos três solventes empregados no estudo sugere que os metais apresentam o mesmo comportamento, independente do solvente. O metal que apresentou maiores conversões foi o Pd-RF, seguido pelo Ru-RF e por fim o Cu2O-RH₂.

De fato, GARCIA-OLMO et al. (2016), que também trabalharam com metais nobres (Pd, Ru e Ru-Sn) e metais básicos (Co, CuO, Ni) na hidrogenação de furfural observaram uma notável diferença em termos de atividade e conversão para os metais nobres quando comparados aos metais básicos. Todos os metais básicos levaram a um máximo de conversão na faixa de 60-70 %, enquanto para os metais nobres observaram-se conversões de furfural superiores a 97 %. Desta forma é possível observar que a natureza nobre ou básica dos metais induz efeitos distintos sobre o desempenho do catalisador. Espera-se melhores desempenhos catalíticos em termos de conversão e atividade quando metais nobres são empregados.

A Tabela 15 apresenta os valores da taxa inicial da reação (r_0), conversão de furfural (X_{300}) e seletividade após 5 horas (S_{300}) para os sólidos estudados.

Tabela 15: Desempenho dos catalisadores com a natureza dos metais

Solvente	Catalisador	*r ₀	X ₃₀₀ (%)	S ₃₀₀ (%)
Propanol	Cu20-RH ₂	0,14	39	100
	Ru-RF	0,60	61	100
	Pd-RF	2,20	92	35
MTHF	Cu20-RH ₂	0,20	43	100
	Ru-RF	1,00	72	100
	Pd-RF	0,80	80	69
Tolueno	Cu20-RH ₂	0,06	12	100
	Ru-RF	0,60	21	100
	Pd-RF	1,60	91	28

*r₀ em (mmol_{furfural}·L⁻¹·min⁻¹·g_{cat}⁻¹)

Com exceção dos ensaios feitos em presença de MTHF, os catalisadores contendo Pd foram os mais ativos, seguidos pelos de Ru e Cu. De fato, os sólidos de Cu apresentam-se sempre com as menores taxas iniciais de reação e conversão, e sua variação nos testes em 2-propanol e MTHF não é tão significativa. Já em meio a tolueno estes catalisadores apresentaram um desempenho muito aquém dos demais.

A maior atividade catalítica do Pd-RF foi observada em presença de 2-propanol, sistema para o qual o catalisador levou à maior conversão deste estudo. No entanto, ainda em presença do mesmo solvente, os catalisadores de Ru-RF e Cu-RH₂ foram muito mais seletivos a álcool furfurílico, visto que este foi o único produto obtido em presença dos referidos sólidos. A elevada atividade do Pd pode ter contribuído negativamente para a seletividade a álcool furfurílico uma vez que, possivelmente, houve hidrogenação posterior do álcool furfurílico, como será comentado na seção seguinte.

O comportamento analisado acima é reforçado pelo desempenho dos catalisadores em presença de MTHF. A taxa inicial de reação do catalisador Pd-RF sofre forte diminuição, porém a seletividade a álcool furfurílico é a maior obtida no estudo para este metal. Como as taxas iniciais dos catalisadores Ru-RF e Cu20-RH₂ sofrem ligeiro aumento, é possível que o efeito contrário observado para o Pd-RF seja devido à sua natureza. Por fim, em presença de tolueno, todos os sólidos sofreram com diminuição na atividade catalítica e, para o Pd-RF, na seletividade a álcool furfurílico. Nota-se desta análise que há evidente efeito do solvente sobre o desempenho catalítico.

No entanto, a elevada atividade do catalisador Pd-RF em praticamente todos os experimentos incita uma análise mais detalhada deste sólido em comparação aos outros metais. Ao se comparar os resultados de TPR do Pd-RF com Ru-RF e Cu₂₀-RH₂, observou-se que o consumo de H₂ dos catalisadores de Pd foram muito menores que dos outros sólidos, o que, aliado ao espectro de XPS permitiu inferir que o Pd se encontra quase que totalmente reduzido nos sólidos preparados. Este resultado é coerente com os que tem na literatura especializada, já que o Pd é um metal facilmente redutível mesmo a temperatura ambiente e bastante estável em seu estado fundamental. Desta forma, a elevada atividade observada para o catalisador Pd-RF pode ser devida à presença quase que total de espécies Pd⁰ neste sólido. Ademais, sabe-se que a redução por formaldeído leva a menores nanopartículas de Pd, que, por conseguinte, podem estar mais dispersas no suporte (SUPPINO et al., 2016).

Por sua vez, os catalisadores de Ru apresentam-se com uma parcela de espécies oxidadas, haja visto os resultados de TPR e XPS. Se por um lado a taxa de reação é prejudicada por conta destas espécies Ru^{δ+}, a seletividade observada para este sólido pode ser beneficiada por este efeito. MAZZIERI (2013b); ZHANABAEV et al. (1991), trabalhando com reação de hidrogenação de aromáticos por catalisadores de Ru, observaram e relataram a importância de um balanço de sítios Ru⁰/ Ru^{δ+} para a seletividade a produtos de hidrogenação parcial.

Fazendo um paralelo com o presente trabalho, o álcool furfurílico é um produto de hidrogenação advindo do furfural, que ainda possui outras duplas ligações passíveis de sofrer hidrogenação. Assim, é possível que a presença de espécies parcialmente oxidadas seja também significativa para a obtenção de álcool furfurílico em elevadas quantidades. Raciocínio semelhante pode ser proposto para explicar o desempenho do catalisador de Cu, uma vez que se obteve apenas álcool furfurílico quando da presença deste sólido em todos os experimentos.

A conversão máxima obtida após as 5 horas de reação segue sempre a ordem Pd > Ru > Cu. Os sólidos de Pd apresentam sempre maiores conversões, enquanto os de Cu as menores, independente do solvente do meio. A natureza do metal escolhido, portanto, está diretamente ligada à conversão de furfural da reação, muito embora que os catalisadores de Pd não se mostraram tão seletivos.

Efetivamente, o efeito da natureza do metal do catalisador empregado sofre influência também do solvente empregado no meio reacional, como observado nos resultados expostos na Tabela 15.

Os resultados da evolução da conversão com o tempo de reação são apresentados nas Figuras 29, 30 e 31 a seguir, em que a Figura 29 mostra o efeito do solvente para os catalisadores Cu20-RH₂, a Figura 30 este mesmo efeito para os catalisadores Ru-RF e a Figura 31 para os catalisadores Pd-RF. A Tabela 14, já apresentada anteriormente, reúne os valores da taxa inicial, conversão e seletividade para cada sólido estudado em presença dos solventes empregados.

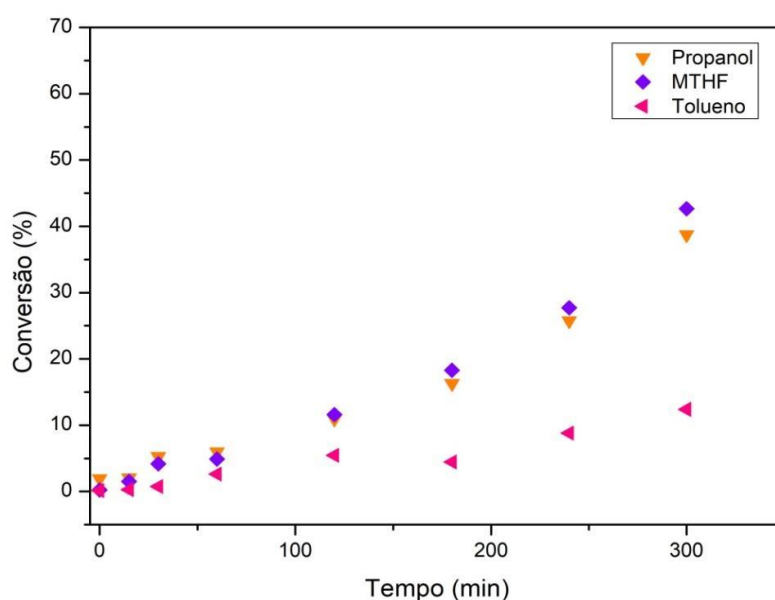


Figura 29: Efeito da natureza do solvente sobre a conversão de furfural para os catalisadores de Cu

A Figura 29 mostra os resultados de conversão nos testes com o catalisador Cu20-RH₂. Apesar de levar a conversões bem menores, seu comportamento apresentado foi similar ao do Ru-RF. O solvente MTHF levou a maiores conversões (43 %), seguido pelo 2-propanol (39 %) e por fim, tolueno (12 %). Outro fato comum destes dois catalisadores é a não formação de subprodutos durante a reação.

Em todos os solventes, as atividades dos sólidos de cobre foram baixas. Entretanto, o emprego deste catalisador não leva à formação de subprodutos indesejáveis.

Em meio a MTHF, este sólido apresentou sua atividade máxima ($0,20 \text{ mmol}_{\text{furfural}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$) convertendo 43 % de furfural.

VILLAYERDE et al. 2013 realizaram a hidrogenação de furfural a álcool furfurílico com diferentes catalisadores a base de Cu e as seletividades a álcool furfurílico sob condições de 110 °C e 1,0 MPa usando 2-propanol como solvente foram de 100 % para todos os casos. Os autores observaram que a seletividade não é influenciada pela concentração inicial de furfural nem pela temperatura de reação e pode ser relacionada à forte interação entre as moléculas do reagente com a superfície do cobre metálico. O resultado obtido no presente estudo reforça esta discussão, podendo associar o fato da seletividade não ser influenciada por variação de alguns parâmetros a esta forte interação do reagente com o Cu metálico.

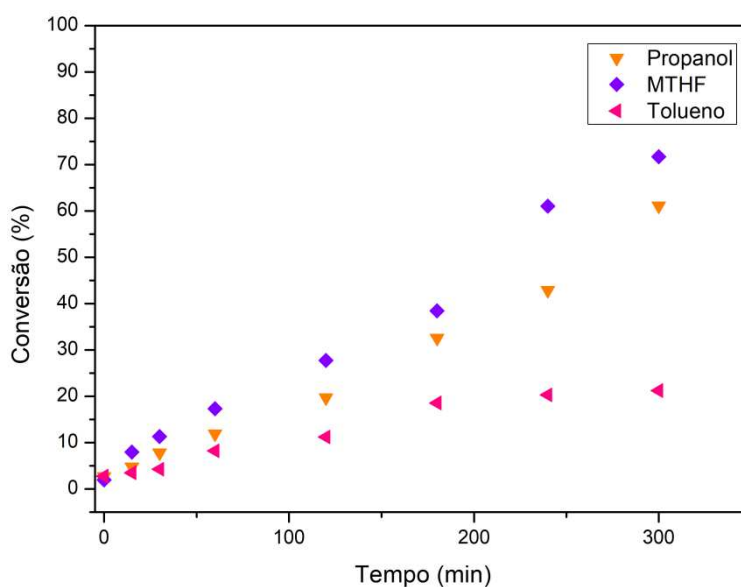


Figura 30: Efeito da natureza do solvente sobre a conversão de furfural para os catalisadores de Ru

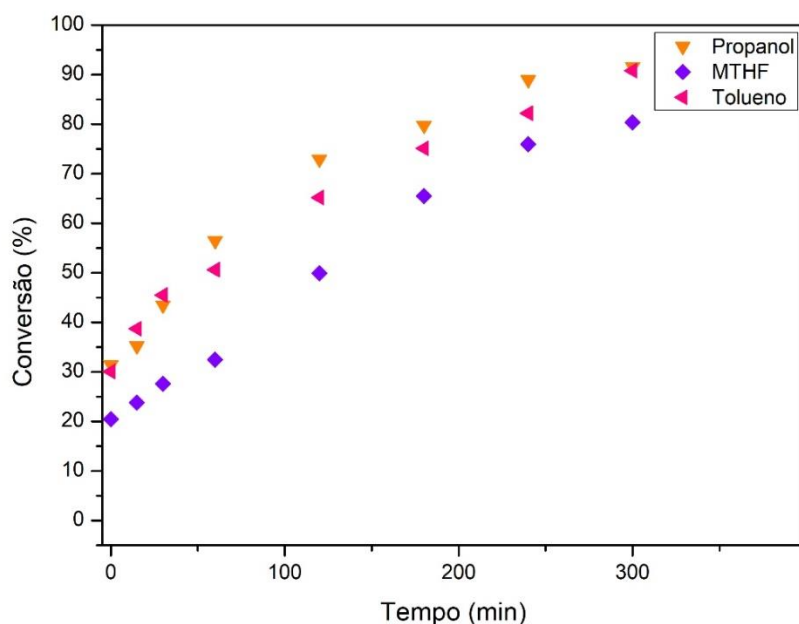


Figura 31: Efeito da natureza do solvente sobre a conversão de furfural para os catalisadores de Pd

O efeito da natureza do solvente não foi similar nos catalisadores de metais nobres de Ru e Pd. O solvente que levou a maior conversão de furfural em presença do catalisador Ru-RF foi o MTHF, solvente este que apresentou a menor porcentagem final de conversão para o Pd-RF. Já o tolueno, que apresentou elevada conversão para o sistema composto pelo catalisador Pd-RF não foi um solvente eficaz quando utilizado com o catalisador de Ru-RF. Por sua vez, para o catalisador Cu20-RH₂, observou-se que tanto MTHF quanto 2-propanol aparentam ter pouco efeito sobre a conversão de furfural atingida após 5 horas de reação e em presença de tolueno, a conversão de furfural foi inferior em praticamente todos os pontos coletados e evoluiu muito pouco com o avanço do tempo de reação.

A maior atividade do catalisador Ru-RF (Tabela 15) foi obtida, no presente trabalho, em sistemas em que o MTHF foi usado como solvente ($1,00 \text{ mmol}_{\text{furfural}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$). Suas atividades iniciais em meio a 2-propanol e tolueno foram iguais ($0,60 \text{ mmol}_{\text{furfural}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$), mesmo que a conversão em tolueno tenha sido três vezes menor. No caso dos catalisadores Pd-RF e Cu20-RH₂, a taxa inicial de reação foi diretamente proporcional à conversão nos solventes, em que maiores taxas iniciais levaram a maiores conversões de furfural. Desta forma, assim como para o catalisador

Ru-RF, observou-se maior taxa inicial para o catalisador Cu₂₀-RH₂ quando MTHF foi empregado como solvente. Por sua vez, a conversão de furfural observada em presença de catalisadores Pd-RF em meio a 2-propanol e tolueno foram praticamente as mesmas, apesar da atividade catalítica inicial em meio a 2-propanol ter sido 37,5 % maior.

Fazendo um paralelo ao trabalho de ORDOMSKY et al. (2013), que estudaram o efeito dos solventes utilizando Ru como metal do catalisador (Ru/C) e condições operacionais de 165 °C e 2,5 MPa, observou-se que em seus testes com diferentes solventes como MTHF, 1-Butanol e água, assim como a combinação 1-Butanol-água, MTHF-água e cicloexano-água, as reações em meio a MTHF e MTHF-água foram as que apresentaram menores taxas iniciais de reação (25 mmol/g.h). Este resultado é condizente com os resultados obtidos no presente trabalho em que quando MTHF foi empregado como solvente, os desempenhos dos catalisadores de Ru foram melhores. Em todos os casos do trabalho de ORDOMSKY et al. (2013), o furfural foi quase totalmente convertido após 5 horas de reação (conversões variando de 89 a 100 %). A diferença observada com o presente trabalho é que ORDOMSKY et al. (2013), apesar de obter maior seletividade a álcool furfurílico (42 %) em MTHF, verificou também outros subprodutos em grandes quantidades. PANAGIOTOPOULOU; VLACHOS (2014), também empregando catalisadores de Ru obtiveram além de álcool furfurílico, produtos como metilfurano, furano e álcool tetraidrofurfurílico. Após 10 horas de reação à 180 °C os autores obtiveram uma conversão de furfural de 95 %. Estes mostraram que o hidrogênio é facilmente transferido do 2-propanol para o grupo aldeído do furfural, produzindo álcool furfurílico como intermediário que sofre hidrogenólise a metilfurano. Observa-se, portanto, que estes dois diferentes grupos de pesquisa, utilizando os mesmos catalisadores e suportes e diferentes solventes notaram a formação de diversos subprodutos. A natureza do metal de Ru poderia, portanto, promover a formação de subprodutos indesejados na reação de hidrogenação de furfural. Entretanto, neste presente estudo, a combinação das condições reacionais, assim como um diferente suporte empregado, fizeram com que não houvesse geração de produtos indesejados de forma a manter a seletividade dos catalisadores de Ru em todos os solventes em 100 %.

O'DRISCOLL; LEAHY; CURTIN, (2016) compararam catalisadores de Pd/SiO₂ e Pt/SiO₂ quando empregados etanol e tolueno como solvente. Foi observado que neste caso, embora a conversão de furfural tenha sido menor com tolueno como solvente em ambos os casos (conversões próximas a 17 % nos dois catalisadores), álcool furfurílico

foi obtido como produto principal (seletividades maiores que 99 % em ambos os catalisadores) e as quantidades de subprodutos foram minimizadas. Em presença de etanol, a conversão de furfural foi maior (aproximadamente 41 % para Pt/SiO₂ e 45 % para Pd/SiO₂), porém, foram formadas grandes quantidades de subprodutos (seletividade de 35 % para Pt/SiO₂ e 8 % para Pd/SiO₂), tendo 2- dietil acetal furaldeído como produto principal. Para estes autores, o solvente utilizado no meio reacional é o fator de maior influência na formação dos produtos. Neste presente estudo, nota-se que além do solvente, a natureza do metal utilizado no catalisador são os fatores mais determinantes com relação à seletividade à álcool furfurílico.

ALDOSARI et al. (2016) testaram diferentes solventes, dentre eles tolueno e metanol. Os sólidos em meio a tolueno converteram 98 % do furfural, entretanto o maior produto formado foi o 2-metilfurano, seguido pelo álcool tetraidrofurfurílico e álcool furfurílico. Neste estudo, o sólido de Pd-RF levou a maior conversão (91 %) em meio a tolueno, assim como maior atividade inicial, embora menor seletividade a álcool furfurílico.

Para o catalisador Pd-RF, faz-se ainda uma análise da seletividade a álcool furfurílico, que teve resultados diferentes em relação à natureza do solvente empregado. Apesar de resultar na mais baixa conversão para catalisadores de Pd, o solvente MTHF foi o que apresentou melhor seletividade, até duas vezes maior quando comparado com os demais solventes. Em meio a 2-propanol e tolueno, as seletividades foram baixas e não muito distantes entre si (35 % em 2-propanol e 28 % em tolueno).

Alguns autores, para uma análise mais completa de seletividade, observaram o comportamento do tipo de metal empregado e solvente, assim como neste presente estudo. Dentre eles, BHOGESWARARAO; SRINIVAS (2015) estudaram o efeito do solvente em catalisadores e notaram que o solvente tem uma evidente relação com os produtos formados e grande influência da natureza metálica na conversão e principalmente na seletividade aos produtos desejados, uma vez que diferentes metais e solventes foram estudados. O mesmo comportamento com relação a seletividade só não pode ser comparado ao presente trabalho por apenas os catalisadores de Pd terem apresentado subprodutos na reação.

TAYLOR et al. (2016) testaram metanol, etanol, n-butanol, tolueno e hexano como solventes na hidrogenação do furfural utilizando catalisadores de Pt/ γ -Al₂O₃.

Dentre os solventes alcoólicos, a seletividade a álcool furfurílico decresce significativamente com o aumento da cadeia carbônica. Nos solventes não polares a seletividade a álcool furfurílico foi alta. Já com tolueno, apesar da maior conversão, obteve-se seletividade baixa a álcool furfurílico e maior a furano. Além de álcool furfurílico e furano (que foram obtidos em todos os solventes), o metanol e etanol apresentaram também outros subprodutos nesta reação. Estes autores informam que a escolha de suportes oxigenados, além da distribuição precisa dos tamanhos das partículas, influencia fortemente uma reação lateral entre o furfural e os solventes. Aparentemente, no presente estudo não foi observada esta reação lateral com os solventes, uma vez que o outro produto observado com catalisadores de Pd (álcool tetraidrofurfurílico) é fruto da reação de hidrogenação do anel furânico e não de uma reação paralela com solventes.

Nota-se um forte efeito da natureza do solvente sobre a conversão, seletividade e taxa inicial, também de acordo com a natureza dos metais dos catalisadores. Além disso, a formação de subprodutos também está diretamente relacionada com o solvente utilizado na reação. É de se observar que a escolha do solvente para o meio, combinado ao efeito da natureza do metal atua diretamente e fortemente nestes fatores estudados.

5.2.5 Formação de subprodutos em presença de catalisadores de Pd

Dentre os catalisadores testados no presente trabalho, apenas os sólidos de Pd levaram à formação de outros produtos além do álcool furfurílico. Desta forma, análises de CG-MS foram realizadas a fim de descobrir quais foram estes subprodutos formados durante a hidrogenação do furfural.

As análises de CG-MS sugerem que o subproduto gerado sempre que o Pd fora empregado foi o álcool tetraidrofurfurílico. Como pode ser observado na Figura 32, ele é formado a partir da hidrogenação do álcool furfurílico ou até mesmo da hidrogenação direta do furfural. De fato, foi possível notar que a medida em que o álcool furfurílico era formado, o álcool tetraidrofurfurílico formava-se quase simultaneamente.

Além deste, constatou-se também a formação de um outro subproduto, em menor quantidade. Este subproduto foi inicialmente gerado e logo consumido no decorrer da reação, apresentando comportamento de um intermediário. Mesmo com análises de CG-MS, não foi possível associar este intermediário a algum subproduto específico e novas pesquisas são necessárias para elucidar a natureza deste composto.

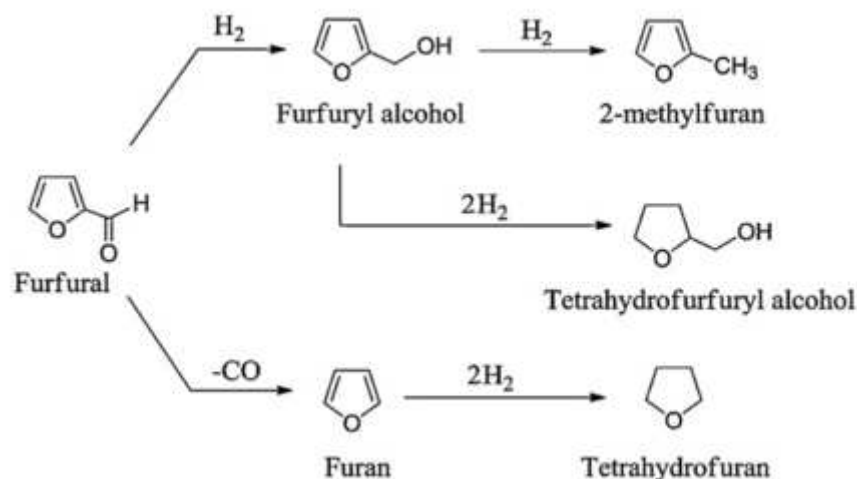


Figura 32: Formação de álcool furfurílico e subprodutos na hidrogenação de furfural

Fonte: SHARMA et al. (2012)

De todo modo, devido a esta formação de outros produtos foi possível calcular a seletividade a álcool furfurílico que os sólidos de Pd apresentaram durante os testes. A Figura 33 apresenta os valores de seletividade com o tempo de reação, quando testes utilizando os catalisadores de Pd reduzidos por formaldeído, a 200 °C e 5,0 MPa foram realizados em presença dos diferentes solventes (2-Propanol, MTHF e tolueno).

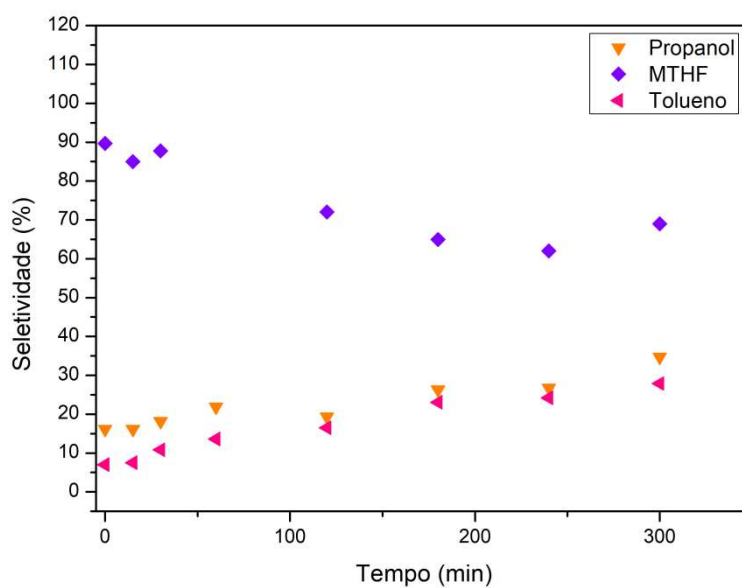


Figura 33: Seletividade a álcool furfurílico em testes com catalisadores Pd-RF

É possível observar que os solventes tolueno e 2-propanol foram aqueles que mais direcionaram a formação de subprodutos, enquanto que o MTHF foi o solvente mais seletivo a álcool furfurílico. É interessante notar que a seletividade a álcool furfurílico permanece elevada no início da reação e decai com seu progresso, reforçando a hipótese de que o álcool furfurílico formado foi consumido com o avanço da reação, dando origem, provavelmente, ao álcool tetraidrofurfurílico. Comportamento contrário se vê nos sistemas em que 2-propanol e tolueno estavam presentes. Nestes casos a seletividade a álcool furfurílico aumentou, ainda que timidamente, com o progresso da reação, o que leva a crer que o álcool furfurílico não esteja sendo significativamente consumido e a hidrogenação completa do furfural a álcool tetraidrofurfurílico seja mais lenta na presença destes solventes.

Outros autores também reportaram a obtenção de álcool furfurílico na hidrogenação do furfural. Dentre eles, ORDOMSKY et al. (2013) utilizando Ru/C como catalisadores em meio a 1-butanol, 2-MTHF e cicloexano obtiveram como principais produtos, o álcool furfurílico e o álcool tetraidrofurfurílico e PANAGIOTOPOULOU; VLACHOS (2014), que também utilizaram catalisadores de Ru/C, em 2-propanol como solvente encontraram a formação de traços de álcool tetraidrofurfurílico, como subproduto. Utilizando catalisadores de Pd, ALDOSARI et al. (2016), em ensaios com sólidos de 5 % Pd/TiO₂ obtiveram independente do solvente, álcool tetraidrofurfurílico como produto da reação de hidrogenação de furfural. Em alguns dos solventes (como metanol e 1,2-dicloroetano), este foi o principal produto gerado. Para os demais solventes, ele foi encontrado como subproduto do álcool furfurílico. RODE (2013) em testes com catalisadores de Pd/MFI (tipo de zeólita com estrutura não isotrópica com poros sinusoidais) obteve maiores seletividades a álcool tetraidrofurfurílico. Já quando testes foram realizados com catalisadores de Ru/MFI ou até mesmo de Pd/SiO₂, álcool furfurílico foi o produto obtido com maior seletividade. Uma combinação de Pd com Cu em MFI como suporte gera um interessante resultado de seletividade superior a 90 % a álcool furfurílico e a não formação de álcool tetraidrofurfurílico em seus produtos. Portanto, a formação de álcool tetraidrofurfurílico no presente trabalho condiz com o destes demais autores que estudaram Pd como catalisador. Para os catalisadores de Ru aqui estudados não se observou a formação deste subproduto, mas este pode estar relacionado também com o suporte utilizado e demais condições operacionais que não são exatamente iguais nos demais trabalhos. Vale ressaltar que como o álcool

tetraidrofurfurílico não foi quantificado, não foi possível uma avaliação comparativa de para qual produto os catalisadores de Pd deste estudo foram mais seletivos.

Entretanto, através das áreas relativas dos picos apresentados (área do composto / área do padrão interno) é possível observar a evolução da composição do sistema, ainda que o álcool tetraidrofurfurílico não tenha sido quantificado. A Figura 34 traz a progressão das áreas relativas com o tempo de reação e nota-se que a presença de ambos os compostos aumenta com o tempo e que o álcool tetraidrofurfurílico apresentou-se sempre em maior quantidade que o furfurílico. Este resultado leva à interpretação de que ocorra hidrogenação seletiva neste sistema, atuando tanto na carboxila, dando origem ao álcool furfurílico (AF) quanto em todas as duplas ligações (carboxila e anel furânico), o que daria origem ao álcool tetraidrofurfurílico (ATHF). A seletividade, nesta configuração, estaria mais direcionada ao produto de hidrogenação total.

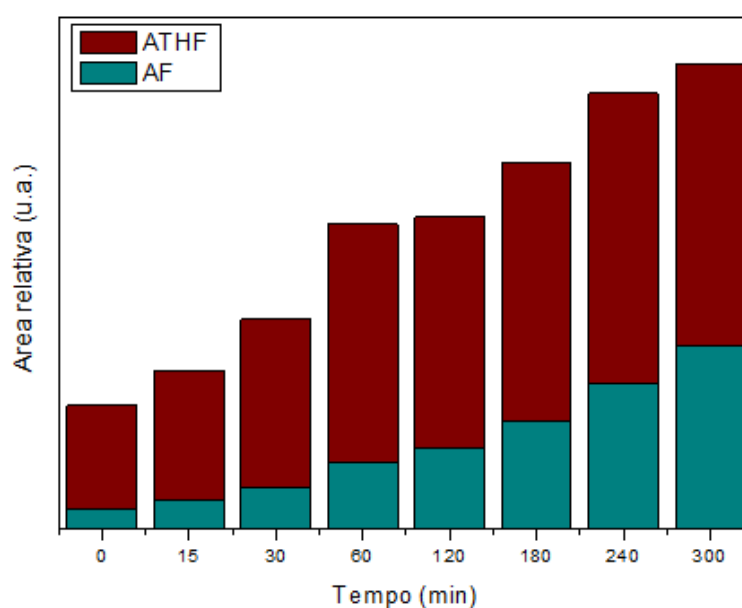


Figura 34: Áreas relativas dos produtos formados (álcool furfurílico – AF e álcool tetraidrofurfurílico – ATHF) na reação com catalisador de Pd-RF em 2-propanol e 200 °C

O álcool tetraidrofurfurílico não é o único subproduto reportado nas pesquisas de hidrogenação de furfural. Em muitos trabalhos, como no de BHOGESWARARAO; SRINIVAS (2015), furano, butanol, tetraidrofurano, 2-metilfurano e 1,2-pentanodiol são reportados. YAN; CHEN (2013) obtiveram além de álcool furfurílico, o metilfurano e

álcool tetraidrofurfurílico na hidrogenação do furfural em meio à octano como solvente e catalisadores de Cu-Cr.

Com base nas análises feitas neste trabalho, assim como na de diversos outros grupos de pesquisa, a seletividade ao produto desejado está diretamente relacionada com o metal empregado no catalisador, assim como o solvente utilizado no meio reacional. O'DRISCOLL; LEAHY; CURTIN (2016) investigando a influência do solvente na seletividade do produto desejado, utilizando catalisadores de Pt/SiO₂, observaram que em meio a tolueno, apenas álcool furfurílico era formado. Sob as mesmas condições, porém sem catalisador, o álcool furfurílico continuava sendo o produto único (muito embora em quantidades ínfimas). Já em meio a etanol, dois subprodutos foram encontrados: 2-furaldeído dietil acetal e éter dietil furfurílico. Ainda em etanol, mas na ausência de catalisador foi observada a formação do 2-furaldeído dietil acetal, o que confirma o fato de que o solvente por si só tem sim grande relevância na formação dos produtos. TAYLOR et al. (2016) reportaram a formação de álcool furfurílico, furano e mais alguns subprodutos classificados por eles como “produtos do solvente”, formados de acordo com os solventes empregados, na hidrogenação com catalisadores de Pt. No presente estudo, os produtos observados independeram do solvente utilizado, entretanto sofreram forte influência do metal, na qual sua natureza foi determinante para a formação ou não de subprodutos na reação de hidrogenação de furfural dentro das condições empregadas. Este fato reforça que há fortes efeitos induzidos pela natureza do metal, como reportado por estes autores e apesar de não se verificar variação de subprodutos com o solvente empregado, fica nítido o impacto da escolha do metal sobre o desempenho do catalisador neste presente estudo.

Assim, neste trabalho também se obteve uma aparente formação de álcool tetraidrofurfurílico (apesar de não ser possível aqui quantificá-lo), além de álcool furfurílico quando catalisadores de Pd foram empregados. Os demais catalisadores deste estudo (Ru e Cu) não mostraram evidências de formação de outros produtos. Subprodutos como 2-metilfurano e furano são também reportados em muitos trabalhos, em menores quantidades, porém não foram observados neste estudo. Desta forma, entende-se que os catalisadores de Pd são muito ativos e a hidrogenação é completa, levando à formação de álcool tetraidrofurfurílico.

5.2.6 Proposta inicial de equação de taxa para o catalisador Ru-RF

Uma vez que os sólidos de Ru se apresentaram altamente seletivos a álcool furfurílico e ativos na reação de hidrogenação do furfural, propõe-se nesta seção uma equação de taxa com base nos resultados obtidos.

Primeiramente, é preciso propor uma expressão para a equação da taxa. Como não se obteve outro produto de reação com o emprego do catalisador de Ru-RF, é possível propor uma cinética do tipo *power law* que considere tanto a concentração de furfural quanto a pressão parcial de hidrogênio, ambos reagentes. No entanto, como a pressão de hidrogênio foi mantida constante durante os experimentos, pode-se admitir que a taxa de reação tenha em sua constante aparente o componente devido à pressão de hidrogênio, o que transforma o modelo proposto em um pseudo-homogêneo.

Assim, pode-se reduzir a equação de taxa para:

$$(-r_{Furf.Ru}) = k_{ap} \cdot C_{furf}^n \quad (5.3)$$

A obtenção dos parâmetros cinéticos é feita diretamente através da integração equação da taxa ($-r_{Furf.Ru}$), utilizando o método integral para encontrar a ordem da reação (n) e as constantes aparentes da taxa para as diferentes temperaturas de operação (k_{ap}). O método integral é proposto supondo valores para n seguido de uma comparação com os dados experimentais.

A equação da taxa integrada para propostas de primeira e segunda ordem estão apresentadas abaixo, em que $C_{furf,0}$ é a concentração inicial do furfural, C_{furf} é a concentração do furfural no tempo t de reação, k_{ap} a constante aparente da taxa, a o coeficiente estequiométrico do reagente e t o tempo:

$$\ln(C_{furf}) = \ln(C_{furf,0}) - k_{ap}at \quad \text{para } n=1 \quad (5.4)$$

$$\frac{1}{C_{furf}} = \frac{1}{C_{furf,0}} + k_{ap}at \quad \text{para } n=2 \quad (5.5)$$

A partir dos dados experimentais linearizados da equação de taxa para propostas de ordem 1 e ordem 2, tem-se para a temperatura de 100°C:

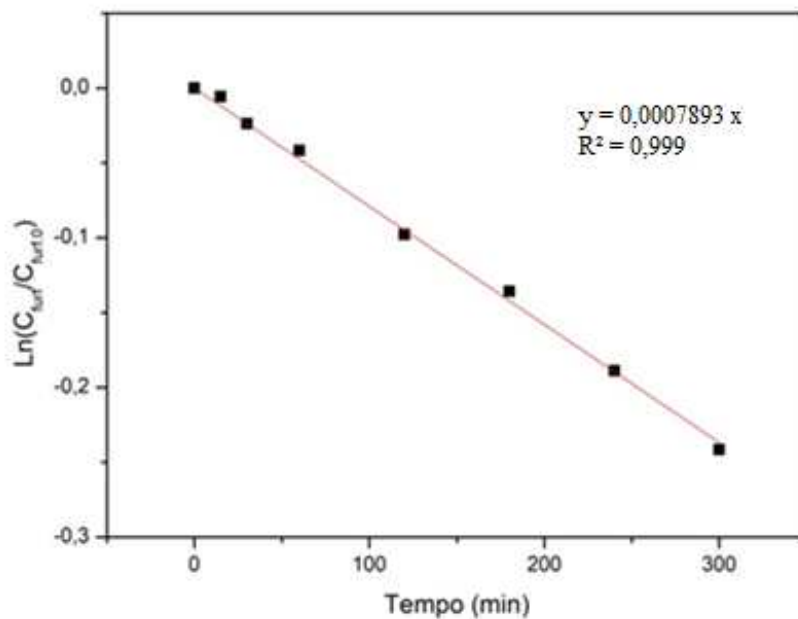


Figura 35: Ajuste de 1ª ordem para operação à 100 °C

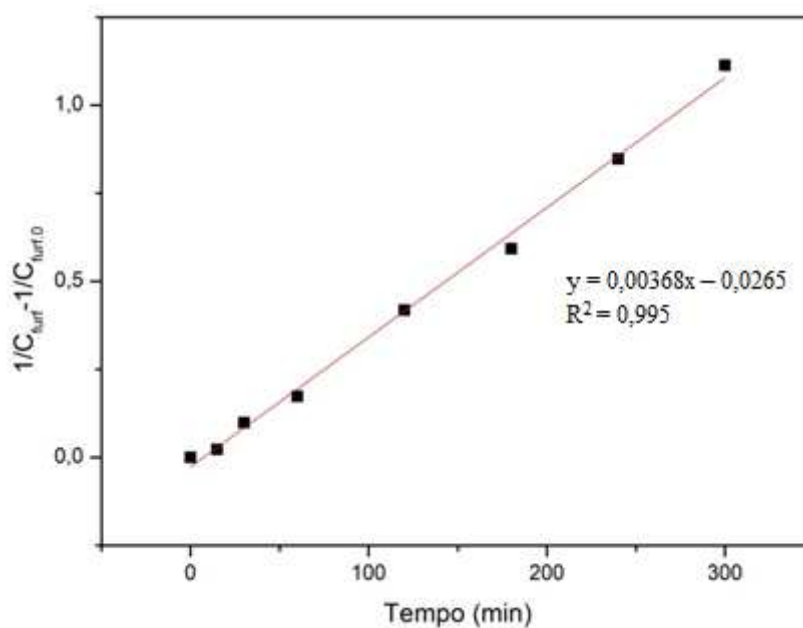


Figura 36: Ajuste de 2ª ordem para operação à 100 °C

Ambos os ajustes forneceram coeficiente de correlação (R^2) elevado, sendo 0,999 para primeira ordem e 0,995 para de segunda ordem. Os mesmos ajustes de primeira e segunda ordem apresentados acima foram feitos para as demais temperaturas de 150 e 200 °C. A Tabela 16 mostra o valor de R^2 assim como o de k_{ap} .

Tabela 16: Valores de R² e constante aparente de taxa para diferentes temperaturas

	Temperatura (°C)	R ²	k _{ap}
1 ^a ordem	100	0,999	7,893.10 ⁻⁴ min ⁻¹
	150	0,952	1,81.10 ⁻³ min ⁻¹
	200	0,954	2,52.10 ⁻³ min ⁻¹
2 ^a ordem	100	0,995	3,68.10 ⁻³ L.mol ⁻¹ .min ⁻¹
	150	0,948	1,087.10 ⁻² L.mol ⁻¹ .min ⁻¹
	200	0,839	1,745.10 ⁻² L.mol ⁻¹ .min ⁻¹

Após a proposição e confronto dos valores para as reações a 100, 150 e 200 °C constatou-se que a reação possivelmente siga cinética pseudo-homogênea de 1^a ordem, uma vez que os ajustes dos dados experimentais foram melhores para esta ordem e não se espera que a ordem da reação varie nesta estreita faixa de temperatura.

Propondo-se que a constante aparente de taxa segue a forma de Arrhenius, a qual permite o cálculo da variação da constante de velocidade de uma reação com a temperatura, pode-se obter, através de sua expressão linearizada a variação desta constante com a temperatura.

$$\ln(k_{ap}) = \ln(A) - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (5.6)$$

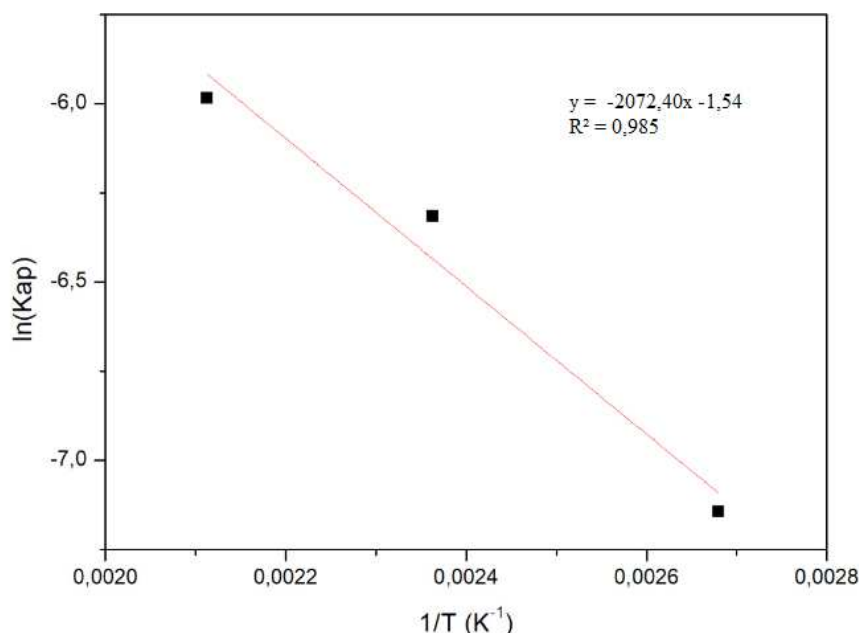


Figura 37: Linearização da equação de Arrhenius para 1ª ordem

Com base na Figura 37, obtém-se para 1ª ordem, através da equação da reta, a energia de ativação aparente como sendo 17.229 J/mol e o fator pré exponencial de 0,216 min⁻¹.

A partir das constantes das taxas nas diferentes temperaturas, obtém-se a constante aparente de 0,216. exp $\left(\frac{-2072,4}{T}\right)$ min⁻¹. Desta forma, a equação da taxa das reações que utilizam rutênio como catalisador, na faixa de temperatura de 100 à 200 °C, pode ser proposta como:

$$-r_{Ru} = 0,216. \exp\left(\frac{-2072,4}{T}\right). C_{furf} \quad (5.7)$$

Em que T está em K, C_{furf} em mol/L e $-r_{Ru}$ em mol.L⁻¹.min⁻¹.

A equação da taxa deduzida neste trabalho é ainda uma proposta inicial e que deverá ser testada e confrontada com dados oriundos de futuras pesquisas do grupo. Contudo, oferece uma primeira abordagem para a compreensão dos fenômenos cinéticos envolvidos no sistema catalítico em estudo e pode ser empregada em simulações computacionais que auxiliam na predição do comportamento de processos químicos.

6. CONCLUSÕES FINAIS E SUGESTÕES

Os resultados obtidos no presente trabalho evidenciam que o método de redução empregado na preparação dos catalisadores induz diferentes efeitos sobre metais nobres e básicos. Não foram observadas alterações estruturais significativas por conta da impregnação ou mesmo dos métodos de redução nos catalisadores preparados, em comparação ao suporte. Nos casos de catalisadores preparados com teor mássico nominal de 5 %, os resultados de EDX indicam que a impregnação foi eficiente, ao passo que se observou teor mássico menor que o nominal para o catalisador Cu20-RH₂. Os resultados de TPR e XPS se mostraram coerentes e complementares entre si e permitiram concluir que, porquanto o formaldeído se mostra como um agente redutor eficaz para metais nobres, este não é eficiente para a redução de Cu.

A redução por formaldeído levou a sólidos de Ru e Pd mais ativos, enquanto para os sólidos de Cu, apenas a redução *ex situ* sob fluxo de H₂ foi capaz de reduzir este metal. Independentemente do método de redução, os catalisadores de Pd foram sempre os mais ativos levando a conversões de furfural mais elevadas durante a reação. Por outro lado, os catalisadores de Ru e Cu apresentaram sempre o álcool furfurílico como único produto nas condições em que os testes foram conduzidos. O catalisador de Ru reduzido por formaldeído apresentou-se como um sólido promissor, visto que combina razoável atividade catalítica com elevada seletividade a álcool furfurílico.

Observou-se que o aumento do teor mássico investigado em catalisadores de Cu (de 5 para 20 %) induz um aumento na conversão e desempenho destes catalisadores. E em concordância com o que é reportado na literatura, um aumento na temperatura de operação da reação resultou em um aumento na conversão, porém observou-se uma diminuição da seletividade a álcool furfurílico para os catalisadores de Pd.

Notou-se ainda que os principais fatores determinantes para os desempenhos dos catalisadores foram a natureza do metal impregnado e o solvente empregado no meio reacional. Ambos os fatores aparentam estar relacionados com a formação ou não de subprodutos na hidrogenação do furfural. A ordem de atividade dos catalisadores estudados foi Pd >> Ru > Cu, enquanto que a ordem de seletividade a álcool furfurílico foram seletividades iguais para Cu e Ru, e ambos >> Pd. Já a ordem da taxa inicial de reação e conversão para os catalisadores de cobre e rutênio para os solventes estudados foi MTHF > 2-propanol > tolueno, enquanto para o Pd foi 2-propanol > tolueno > MTHF.

No caso dos catalisadores de Pd, a ordem de seletividade foi MTHF > 2-propanol > tolueno.

No caso de catalisadores com Pd, observou-se a formação de álcool tetraidrofurfurílico. A formação deste subproduto na reação de hidrogenação de furfural com catalisadores de Pd foi reportada também em outros trabalhos.

Por fim, devido à alta seletividade do Ru a álcool furfurílico e sua boa atividade na reação estudada, foi proposto uma equação de taxa para este sólido (Ru-RF). Observou-se que a reação provavelmente segue uma cinética de pseudo-primeira ordem e obtiveram-se os parâmetros cinéticos da equação da taxa, que tem a seguinte forma:

$$-r_{Ru} = 0,216 \cdot \exp\left(\frac{-2072,4}{T}\right) \cdot C_{furf}$$

Com C_{furf} em mol/L e T em K e $-r_{Ru}$ em mol.L⁻¹.min⁻¹.

Como sugestão para trabalhos futuros, estudos mais aprofundados devem ser realizados com os catalisadores de Pd, de forma a melhor quantificar a formação dos subprodutos e identificar um deles, que não foi possível neste trabalho. Além disso, catalisadores bimetálicos contendo Pd e Cu podem ser interessantes de forma a combinar efeitos distintos (elevada atividade com alta seletividade) de forma sinérgica e catalisadores bimetálicos contendo Ru e Cu de forma a reduzir custos, mantendo altas seletividades. Sugere-se ainda que novos estudos sejam feitos de forma a melhorar a dispersão de metais com alto teor mássico, de forma a homogeneizar a distribuição de espécies na superfície do suporte, podendo resultar em melhores desempenhos catalíticos nesta reação, mesmo para metais básicos. O estudo de outros suportes, tal como o carvão ativado ou mesmo com uso de catalisadores mássicos de Al-Cu-Co são ainda sugeridos. Por fim, sugere-se realizar testes com os catalisadores já utilizados de forma a estudar a viabilização do reuso dos sólidos e estratégias de reativação.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALDOSARI, O. F. et al. Pd–Ru/TiO₂ catalyst – an active and selective catalyst for furfural hydrogenation. **Catalysis Science Technology**, v. 6, n. 1, p. 234–242, 2016a.

ANTUNES, M. M. et al. Aqueous-phase dehydration of xylose to furfural in the presence of MCM-22 and ITQ-2 solid acid catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 417–418, p. 243–252, 2012.

AUDEMAR, M. et al. Selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol in the presence of a recyclable cobalt/SBA-15 catalyst. **ChemSusChem**, v. 8, n. 11, p. 1885–1891, 2015a.

BARR, J. B.; WALLON, S. B. The chemistry of furfuryl alcohol resins. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 15, n. 5, p. 1079–1090, 1971.

BESSION, M.; GALLEZOT, P.; PINEL, C. Conversion of biomass into chemicals over metal catalysts. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 3, p. 1827–1870, 2014.

BHOGESWARARAO, S.; SRINIVAS, D. Catalytic conversion of furfural to industrial chemicals over supported Pt and Pd catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 327, p. 65–77, 2015.

BIESINGER, M. C.; LAU L. W. M.; GERSON, A. R.; SMART E. St. C. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn. **Applied Surface Science**, v. 257, p. 887–898, 2010.

CHIARADIA, M. C.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F. O estado da arte da cromatografia associada à espectrometria de massas acoplada à espectrometria de massas na análise de compostos tóxicos em alimentos. **Quimica Nova**, v. 31, n. 3, p. 623–636, 2008.

DE ARAUJO, G. C. et al. Efeito da temperatura no desempenho catalítico de óxidos de ferro contendo cobre e alumínio. **Quimica Nova**, v. 25, n. 2, p. 181–185, 2002.

DE DAVID, B.A., GOMES, C.I. e MACHADO, G. Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e preparação de amostras. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

DE MENEZES, Raphael Bezerra. Estudo de catalisadores sólidos ácidos contendo nióbio na reação de desidratação de xilose a furfural. Rio de Janeiro, 2014. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

D.J. MORGAN, Surf. Interface Anal. 47 (2015) 1072–1079.

FIGUEIREDO, J.L.RIBEIRO, F.R. *Catálise Heterogênea*. Porto, Portugal: Fundação Calouste Gulbenkian, 2007.

FULAJTÁROVA, K. et al. Aqueous phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Pd–Cu catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 502, p. 78–85, 2015.

GARCIA-OLMO, A. J. et al. Insights into the activity, selectivity and stability of heterogeneous catalysts in the continuous flow hydroconversion of furfural. **Catalysis Science Technology**, v. 6, n. 13, p. 4705–4711, 2016.

GHATAK, H. R. Biorefineries from the perspective of sustainability: Feedstocks, products, and processes. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 8, p. 4042–4052, 2011.

GVR: GRAND VIEW RESEARCH: Furfural market analysis by application (furfuryl alcohol, solvent) and segment forecasts to 2020. Relatório publicado por Grand View Research

HÜFNER, S. Photoelectron spectroscopy: principles and applications. Berlim, Alemanha: Springer-verlag, 1995.

HILL, Charles G.; THATCHER, W Root. **Introduction to Chemical Engineering Kinetics and Reactor Design**. 2. ed., 2014.

JIMÉNEZ-GÓMEZ, C. P. et al. Gas-phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Cu/ZnO catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 336, p. 107–115, 2016.

KAWI, S., LIU, S.Y. e SHEN, S.C. Catalytic decomposition and reduction of N₂O on Ru/MCM-41 catalyst. **Catalysis Today**, 68(1–3), p. 237–244, 2001.

LI, F. et al. Performance of Cu/TiO₂-SiO₂ catalysts in hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 94, n. 7, p. 1368–

1374, jul. 2016.

MARISCAL, R. et al. Furfural: a renewable and versatile platform molecule for the synthesis of chemicals and fuels. **Energy Environ. Sci.**, v. 9, n. 4, 2016.

MAZZIERI, V.A., L'ARGENTIÈRE, P.C., COLOMA-PASCUAL, F. e FIGOLI, N.S. Effect of chlorine on the properties of Ru/Al₂O₃. **Industrial & engineering chemistry research**, 42(11), p. 2269-2272, 2003b.

MIRONENKO, R. M. et al. Effect of the nature of carbon support on the formation of active sites in Pd/C and Ru/C catalysts for hydrogenation of furfural. **Catalysis Today**, v. 249, p. 145–152, jul. 2015.

NAGARAJA, B. M. et al. Vapor phase selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Cu-MgO coprecipitated catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 265, n. 1–2, p. 90–97, 2007.

O'DRISCOLL, Á.; LEAHY, J. J.; CURTIN, T. The influence of metal selection on catalyst activity for the liquid phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol. **Catalysis Today**, 2016.

ORDOMSKY, V. V. et al. Biphasic single-reactor process for dehydration of xylose and hydrogenation of produced furfural. **Applied Catalysis A: General**, v. 451, p. 6–13, 2013.

PANAGIOTOPOULOU, P.; VLACHOS, D. G. General Liquid phase catalytic transfer hydrogenation of furfural over a Ru / C catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 480, p. 17–24, 2014.

PEREZ, R. F.; FRAGA, M. A. Hemicellulose-derived chemicals: one-step production of furfuryl alcohol from xylose. **Green Chemistry**, v. 16, n. 8, p. 3942–3950, 2014.

PRAUS, P.; TURICOVÁ, M.; KLEMENTOVÁ, M. Preparation of silver-montmorillonite nanocomposites by reduction with formaldehyde and borohydride. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 20, n. 7, p. 1351–1357, 2009.

RAMOS, L. P. Aproveitamento Integral de Resíduos Agrícolas e Agro-Industriais. p. 11, 2000.

REYES, P. et al. Selective hydrogenation of furfural on Ir/TiO₂ catalysts. **Quimica Nova**, v. 33, n. 4, p. 777–780, 2010.

RIBEIRO, P. R. et al. Furfural-da biomassa ao laboratório de química orgânica. **Quimica Nova**, v. 35, n. 5, p. 1046–1051, 2012.

RODE, C. V. Single-Pot Formation of THFAL via Catalytic Hydrogenation of FFR Over Pd/MFI Catalyst. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, 2013.

SHARMA, R. V. et al. Liquid phase chemo-selective catalytic hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol. **Applied Catalysis A: General**, v. 454, p. 127–136, 2012.

SHELDON, R. A. Green and sustainable manufacture of chemicals from biomass: state of the art. **Green Chem.**, v. 16, n. 3, p. 950–963, 2014.

SILVA, J. F. L. et al. Integração da produção de furfural em uma biorrefinaria de cana-de-açúcar. **XI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica** Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, 2015.

SRIVASTAVA, S. et al. Cr-free Co-Cu/SBA-15 catalysts for hydrogenation of biomass-derived α,β -unsaturated aldehyde to alcohol. **Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis**, v. 36, n. 7, p. 933–942, 2015.

SUPPINO, R. et al. General Influence of noble metals (Pd , Pt) on the performance of Ru / Al₂O₃ based catalysts for toluene hydrogenation in liquid phase. “**Applied Catalysis A**”, v. 525, p. 41–49, 2016.

SUPPINO, R. S. et al. General Partial hydrogenation of benzene on Ru catalysts : Effects of additives in the reaction medium. “**Applied Catalysis A, General**”, v. 452, p. 9–16, 2013.

SUPPINO, R. S. Hidrogenação de compostos aromáticos em fase líquida com catalisadores à base de metais do grupo viii suportados em alumina via impregnação úmida. **Journal of Chemical Information and Modeling**, v. 53, n. 9, p. 1689–1699, 2014.

SUPPINO, R. S.; LANDERS, R.; COBO, A. J. G. Effects of the activation method on the performance of base metal catalysts prepared by wet impregnation for toluene

hydrogenation in liquid phase. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 114, n. 1, p. 295–309, 2015.

TAYLOR, M. J. et al. Highly selective hydrogenation of furfural over supported Pt nanoparticles under mild conditions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 180, p. 580–585, 2016.

TAYLOR, R. et al. **From the Sugar Platform to biofuels and biochemicals**. [s.l.: s.n.].

VARGAS-HERNÁNDEZ, D. et al. Furfuryl alcohol from furfural hydrogenation over copper supported on SBA-15 silica catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 383–384, p. 106–113, mar. 2014.

VILLAVERDE, M. M. et al. Selective liquid-phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Cu-based catalysts. **Catalysis Today**, v. 213, p. 87–92, 2013.

XU, C. et al. Furfural hydrogenation on nickel-promoted Cu-containing catalysts prepared from hydrotalcite-like precursors. **Chinese Journal of Chemistry**, v. 29, n. 4, p. 691–697, 2011.

YAN, K. et al. Production, properties and catalytic hydrogenation of furfural to fuel additives and value-added chemicals. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 38, p. 663–676, 2014.

YAN, K.; CHEN, A. Efficient hydrogenation of biomass-derived furfural and levulinic acid on the facilely synthesized noble-metal-free Cu-Cr catalyst. **Energy**, v. 58, p. 357–363, 2013.

YANG, Y. et al. Aqueous phase hydrogenation of furfural to tetrahydrofurfuryl alcohol on alkaline earth metal modified Ni/Al₂O₃. **RSC Adv.**, v. 6, n. 56, p. 51221–51228, 2016.

YUAN, Q. et al. Selective liquid phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol by Ru/Zr-MOFs. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 406, p. 58–64, 2015.

ZHANABAEV, B., ZANOZINA, P. e UTELBAEV, B. Selective hydrogenation of benzene on a ruthenium catalyst. **Kinetics and catalysis**, 32(1), p. 191-194, 1991.