UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

CHRISTIANO PASSONI CARDOSO

OBTENÇÃO DE NOVOS BIOCOMBUSTÍVEIS A PARTIR DA BIOMASSA NÃO ALIMENTÍCIA: PRODUÇÃO DE γ-VALEROLACTONA

RIO DE JANEIRO

2016

CHRISTIANO PASSONI CARDOSO

OBTENÇÃO DE NOVOS BIOCOMBUSTÍVEIS A PARTIR DA BIOMASSA NÃO ALIMENTÍCIA: PRODUÇÃO DE γ-VALEROLACTONA

Orientadores:

Cláudio José de Araújo Mota

Bianca Peres Pinto

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências.

Rio de Janeiro

2016

P268o

Passoni Cardoso, Christiano.

Obtenção de novos biocombustíveis a partir da biomassa não alimentícia: Produção de γ-valerolactona. Christiano Passoni Cardoso. – Rio de Janeiro, 2016.
118f.

Orientador: Cláudio José de Araújo Mota.
Coorientadora: Bianca Peres Pinto.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2016.

1. Hidrogenação de AL. 2. γ-valerolactona . 3. Biomassa lignocelulósica. – Dissertação. I. José de Araújo Mota, Cláudio, oriente. II. Peres Pinto, Bianca, coorient. III. Título

CHRISTIANO PASSONI CARDOSO

OBTENÇÃO DE NOVOS BIOCOMBUSTÍVEIS A PARTIR DA BIOMASSA NÃO ALIMENTÍCIA: PRODUÇÃO DE γ-VALEROLACTONA

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências.

Aprovada em:

Banca Examinadora:

_____
Cláudio José de Araújo Mota, D. Sc., EQ-UFRJ (Presidente da Banca)

_____
Bianca Peres Pinto, D. Sc., IQ-UFRJ

_____
Donato Alexandre Gomes Aranda, D. Sc., EQ-UFRJ

_____
Elizabeth Roditi Lachter, D. Sc., IQ-UFRJ

_____
Débora França de Andrade, D. Sc., IQ-UFRJ

RESUMO

OBTENÇÃO DE NOVOS BIOCOMBUSTÍVEIS A PARTIR DA BIOMASSA NÃO ALIMENTÍCIA: PRODUÇÃO DE γ-VALEROLACTONA

Christiano Passoni Cardoso

Orientadores: D.Sc. Cláudio José de Araújo Mota; D.Sc. Bianca Peres Pinto

Este trabalho investigou o desempenho dos catalisadores bifuncionais de Ni-Mo, Zn-Mo, Cu-Mo e Fe-Mo suportados em carvão ativo na reação de hidrogenação do ácido levulínico (AL) para a obtenção de γ-valerolactona (GVL). Estes catalisadores foram testados para fins de comparação com os catalisadores comerciais de Ru/C e Pd/C. Os catalisadores foram obtidos utilizando métodos de impregnação por lama e variação de pH, e as técnicas de caracterização foram empregadas para auxiliar no tratamento dos resultados catalíticos. O procedimento de redução dos metais foi realizado com duração de 2 horas. As reações de hidrogenação do AL foram conduzidas em diversas condições de temperatura (60, 80, 100, 130 e 200 °C), pressão (30, 60 e 100 bar), solvente (metanol, água e 1,4-dioxano) e com os catalisadores heterogêneos referidos acima. O catalisador de Ni-Mo/C mostrou-se o mais eficiente na hidrogenação seletiva do AL, apresentando conversão e seletividade de 100%, enquanto que o catalisador de Cu-Mo/C apresentou 48 % de conversão e 100 % de seletividade. Os melhores resultados foram obtidos a 200 °C, pressão de hidrogênio de 100 bar e com a utilização do solvente 1,4-dioxano. As reações com os solventes água e metanol produziram 1,4-pentanodiol e levulinato de metila, respectivamente. O reuso do catalisador de Ni-Mo/C evidenciou perda de atividade a partir da terceira reação devido ao processo de formação de coque ocorrida no mesmo. Este trabalho demonstrou que catalisadores de baixo custo podem atuar como potenciais candidatos para substituir os catalisadores comerciais na obtenção de GVL.

Palavras-chave: Hidrogenação. Ácido levulínico. Gama-valerolactona.

ABSTRACT

OBTAINING NEW BIOFUELS FROM NON-EDIBLE BIOMASS: PRODUCTION OF γ-VALEROLACTONE

Christiano Passoni Cardoso

Advisors: D.Sc. Cláudio José de Araújo Mota; D.Sc. Bianca Peres Pinto

This study investigated the development of bifunctional catalysts of Ni-Mo, Zn-Mo, Cu-Mo and Fe-Mo supported on activated carbon in the hydrogenation reaction of levulinic acid (LA) to γ-valerolactone (GVL). These catalysts were tested with the aim of comparing to commercial catalysts of Ru/C and Pd/C. The preparation methods and the techniques for characterization of these heterogeneous catalysts were studied. The reduction procedure was performed in a glass reactor with a constant flow of hydrogen during 2 hours. The hydrogenation of LA was conducted in various different settings of temperature (60, 80, 100, 130 and 200 °C), pressure (30, 60 and 100 bar), solvent (methanol, water and 1,4-dioxane) and catalysts. For all catalysts studied, the best results were obtained at 200 °C, hydrogen pressure of 100 bar and with 1,4-dioxane solvent. The Ni-Mo/C catalyst presented efficient results in the selective hydrogenation of LA, obtaining a conversion and selectivity of 100 %, whereas the Cu-Mo/C catalyst resulted in conversion of 48% and selectivity of 100%. Tests with water and methanol produced 1,4-pentanediol and methyl levulinate, respectively. In reuse experiments, the loss over time of catalytic activity indicated that a coke formation process occurred during the reaction. This work has demonstrated that low-cost catalysts can replace the commercial catalysts in the hydrogenation of LA to GVL.

Keywords: Hydrogenation. Levulinic acid. Gama-valerolactone.

Dedico esta dissertação à minha esposa e à toda a minha família.

AGRADECIMENTOS

Ao Eterno, que nos deu a dádiva da vida e a oportunidade de contribuir para o processo criativo do saber. Bendito seja Ele!

À minha esposa Juliana, que é a pessoa mais próxima deste sonho, desta meta e deste degrau. Mesmo sem entender, participou, brigou, cedeu, ajudou e contou regressivamente cada dia para enfim celebrar esta vitória.

A toda minha família que sempre acreditou em mim a ponto de me fazer acreditar também. Obrigado pela força e por todas palavras encorajadoras! Foi por tudo isso que lembrei do poeta que disse: “sem saber que era impossível, foi lá e fez”.

Ao professor Claudio Mota pelas oportunidades, orientações e valiosas críticas que me ajudaram a enxergar os aspectos mais relevantes de uma contribuição científica.

À Bianca, por sua dedicação, paciência, conselhos e orientação. Sua contribuição foi além do acordado graças a sua boa vontade em ajudar e isto me motivou a fazer mais do que eu achava que poderia.

À Jenny, que foi minha orientadora na parte inicial deste trabalho. Sua visão de mundo sustentável sempre norteou cada passo dado neste trabalho e seu exemplo como pessoa influenciou-me a ser cada vez mais parecido com o que idealizo.

Ao amigo e mentor Fernando por suas aulas e críticas. Fez tudo de graça, com graça e pela graça de ser uma excelente pessoa e excelente profissional.

Ao meu gerente e amigo Felipe, que foi quem viabilizou de forma muito generosa minha ida para realizar as práticas no laboratório. Seu apoio e sua compreensão foram excepcionais.
Ao amigo de todas as horas Vinicius Lionel pelos valiosos “bizus” que aceleraram bastante todo o processo de escrita e formatação.

Aos amigos do LARHCO, que deram não só o apoio técnico requerido, mas humanizaram todo o processo deste estudo, me fazendo enxergar muitas vezes a equipe como uma família.

Ao Jorge, Alexandre, Daniel e Jhon por todo companheirismo e ajuda durante a fase de estudos das disciplinas.

Ao CENPES/COPPEAD pelo suporte financeiro recebido no início deste trabalho.

Ao amigo Anderson, pelas conversas diárias que nutriam minha mente com esperanças, planos e metas.

Aos amigos da Petrobras, que me incentivaram e sempre se mostraram interessados em ajudar.

A todos que contribuíram de alguma forma para este trabalho. Este título não é algo de mero esforço individual, afinal, uma andorinha só não faz verão.

“Uma mente que se abre para uma nova ideia, não volta mais para seu tamanho original”.

(Albert Einstein)

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO 23

1.1 HIPÓTESE DA PESQUISA 28

1.2 DELIMITAÇÃO DO TEMA 28

1.3 JUSTIFICATIVA 28

1.4 ESTRUTURA DO TRABALHO 28

OBJETIVOS 30

2.1 OBJETIVO GERAL 30

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 30

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 31

3.1 BIOMASSA 31

3.1.1 BIOMASSA E A ESTRUTURA DAS BIORREFINARIAS 32

3.2 BIOMASSA NÃO ALIMENTÍCIA PARA PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS 34

3.2.1 COMPOSIÇÃO DA BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA 35

3.2.2 PROCESSAMENTO DA BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA 37

3.2.2.1 - BIORREFINARIAS: PRODUÇÃO DE ÁCIDO LEVULÍNICO A PARTIR DA BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA 40

3.3 TRANSFORMAÇÃO QUÍMICA DA BIOMASSA: OBTENÇÃO DA γ-VALEROLACTONA 42

3.4 PROPRIEDADES E APLICAÇÕES DA γ-VALEROLACTONA 48

3.5 CATALISADORES E PROCESSOS CATALÍTICOS 52

3.5.1 HIDROGENAÇÃO EXTERNA DE AL A GVL 54

3.5.2 UTILIZAÇÃO DE ÁCIDO FÓRMICO COMO FONTE DE HIDROGÊNIO 55

3.5.3 ALCOÓIS COMO DOADORES DE HIDROGÊNIO VIA REAÇÃO MEERWEIN-PONNDORF-VERLEY 55

3.5.4 CATALISADORES METÁLICOS E BIMETÁLICOS NÃO NOBRES..... 56

3.6 CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES 58

3.6.1 - CARACTERÍSTICA DOS CATALISADORES DE METAIS NOBRES (Ru/C e Pd/C) 58

3.6.2 - CARACTERÍSTICAS DOS CATALISADORES de Ni-Mo/C, Fe-Mo/C, Cu-Mo/C, Zn-Mo/C e Mo/C 59

3.6.2.1 ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA (FRX) 59

3.6.2.2 ANÁLISE DE ÁREA ESPECÍFICA (BET) 61

3.6.2.3 ANÁLISE DA ESTRUTURA POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) .. 63

3.6.2.4 ANÁLISE DO PERFIL DE REDUÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA (RTP) 66

MATERIAIS E MÉTODOS 71

4.1 REAGENTES 71

4.1.1 REAGENTES UTILIZADOS NO PREPARO DOS CATALISADORES (GONÇALVES, 2012) 71

4.1.2 REAGENTES E GASES UTILIZADOS NO TESTE CATALÍTICO E NAS ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS (GONÇALVES, 2012) 72

4.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL 72

4.2.1 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES (GONÇALVES, 2012) 72

4.3 TESTES CATALÍTICOS 74

4.4 CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS 76

4.5 MÉTODO DE QUANTIFICAÇÃO DOS PRODUTOS 77

4.6 REUTILIZAÇÃO DE CATALISADORES 78

RESULTADOS E DISCUSSÕES 79

5.1 AVALIAÇÃO DE CATALISADORES DE METAIS NOBRES NA HIDROGENAÇÃO DO AL A GVL 79

5.1.1 TESTES CATALÍTICOS COM CATALISADORES DE Ru/C E Pd/C..... 79

5.2 AVALIAÇÃO DE CATALISADORES DE METAIS NÃO NOBRES NA HIDROGENAÇÃO DO AL A GVL 81

5.2.1 TESTES CATALÍTICOS DOS CATALISADORES DE METAIS NÃO NOBRES NA HIDROGENAÇÃO DO AL A GVL 82

5.2.1.1 BREVE DISCUSSÃO SOBRE A INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES REACIONAIS SOBRE A SOLUBILIDADE DO GÁS HIDROGÊNIO EM SOLVENTES LÍQUIDOS 89

5.2.1.2 ESQUEMA DE REAÇÃO NA FORMAÇÃO DA GVL..... 91

5.2.2.5 ANÁLISE DE SÍTIOS ÁCIDOS POR ADSORÇÃO DE N-BUTILAMINA E DESSORÇÃO TERMOPROGRAMADA (DTP) 95

5.3- ESTUDO DA VIABILIDADE INDUSTRIAL DO CATALISADOR DE Ni-Mo/C 95

CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 100

6.1 CONCLUSÕES 100

6.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 101

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 103

APÊNDICE A 110

APÊNDICE B 111

ANEXO A 114

ANEXO B 116

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Suprimento Mundial de Energia Primária em 2013. A categoria "Outros" engloba hidroelétrica, geotérmica, solar, eólica etc.. Fonte: Adaptado de EIA, 2015. . 23
Figura 2 - Demanda anual de crescimento por combustível e projeção de crescimento da demanda entre 2014 e 2035. Fonte: BP Energy Outlook, 2016. 24
Figura 3 - Representação do conceito de biorefinaria. Fonte: VAZ JR., 2012. 26
Figura 4 - Artigos publicados no mundo sobre ácido levulínico e hidrogenação de ácido levulínico a γ-valerolactona..... 27
Figura 5 - Ciclo natural de geração e absorção de CO_2 derivado do processamento da biomassa. Fonte: MAI, 2015. 31
Figura 6- Estrutura da lignocelulose com lignina, hemicelulose e celulose; e exemplos estruturais dos compostos relacionados a cada componente. Fonte: adaptada de ALONSO; BOND; DUMESIC, 2010. 36
Figura 7 - Estrutura da lignocelulose com lignina, hemicelulose e celulose; e exemplos relacionados à aplicação final de cada componente da biomassa. Fonte: adaptada de ALONSO; BOND; DUMESIC, 2010. 38
Figura 8 - Relação das moléculas mais promissoras provenientes da biomassa em 2004 e 2010. Fonte: Adaptado de HOEVEN, VAN DER, 2014..... 40
Figura 9 - Produção em regime contínuo de AL pela tecnologia Biofine. Fonte: Adaptado de GIRISUTA, 2007 apud FITZPATRICK, 1997..... 41
Figura 10 - Desidratação catalítica de açúcares para produção de HMF. Fonte: Adaptado de CLIMENT; CORMA; IBORRA, 2014. 43
Figura 11 - Principais produtos que podem ser obtidos a partir do HMF. Fonte: Adaptado de GALLEZOT, 2012. 44
Figura 12 - Obtenção de AL a partir de celulose, pela rota do HMF. Fonte: Adaptado de YAN; ANHUI, 2011..... 45
Figura 13 - AL produzido a partir do HMF e furfural, que são provenientes de açúcares da biomassa. Fonte:Adaptado de RICHEL; PAQUOT, 2012. 45
Figura 14- Intermediários químicos obtidos a partir de ácido levulínico. Fonte: PRITCHARD *et al*., 2015. 47

Figura 15 - Intermediários químicos obtidos a partir de ácido levulínico e obtenção de GVL.Fonte : adaptado de LV *et al*., 2015. 48
Figura 16 - Reações de conversão da γ-valerolactona e suas aplicações. Fonte: Adaptado de BOND *et al*., 2010. 51
Figura 17 - Uso do GVL e seus derivados. Fonte: HENGST, 2015 apud Rinaldi 2015. 52
Figura 18- Perfil de redução dos catalisadores de Ru/C e Pd/C..... 59
Figura 19 - Efeito do pH da solução sobre a adsorção de íons de molibdênio em solução aquosa. Fonte: DERAKHSHI, GHAFOURIAN *et al*, 2009. 62
Figura 20 - Análise de DRX do carvão ativo. Fonte: GONÇALVES, 2012. 63
Figura 21 - Principais funções químicas na superfície do carvão ativo. Fonte: BANDOSZ e ANIA, 2006. 64
Figura 22 - Análise de DRX do catalisador Mo/C. Fonte: GONÇALVES, 2012. 64
Figura 23 - Análise de DRX do catalisador Ni-Mo/C. Fonte: GONÇALVES, 2012. .. 65
Figura 24 - Perfil de redução dos catalisadores M-Mo/C. Fonte: GONÇALVES, 2012. 67
Figura 25 - Solubilidade do hidrogênio em água com variação da pressão. Fonte: PRAY; SCHWEICKERT; MINNICH, 1952. 69
Figura 26 - Solubilidade do hidrogênio em agua com variação da temperatura. Fonte: PRAY; SCHWEICKERT; MINNICH, 1952. 70
Figura 27 - Unidade de redução dos catalisadores. 75
Figura 28 - Esquema representativo das etapas relativas a redução (a), reação (b) e análise dos dados no cromatógrafo (c). 76
Figura 29 - Conversão e seletividade do catalisador de Ru/C na hidrogenação do AL a GVL. 81
Figura 30- Cromatograma obtido da análise quantitativa do produto da hidrogenação do AL. A reação foi feita com catalisador de Cu-Mo/C na temperatura de 200 ºC e 100 bar. O solvente utilizado foi o 1,4-dioxano. 83
Figura 31 - Cromatograma obtido da análise quantitativa do produto da hidrogenação do AL. A reação foi feita com catalisador de Ni-Mo/C na temperatura de 200 ºC e 100 bar. O solvente utilizado foi o 1,4-dioxano. 84

Figura 32 - Conversão e seletividade obtidas da redução do AL com o uso de diferentes solventes. Catalisador utilizado foi com metal não nobre de Ni-Mo, temperatura de 200 ºC e pressão de 100 bar. O sistema sem solvente foi realizado por Shimizu *et al* (2014) com tempo de 5h. 85

Figura 33 - Conversão e seletividade obtida para diferentes temperaturas com o catalisador de Ni-Mo/C. Sendo, I = 60 ºC, II =100 ºC e III = 200 ºC. A pressão do sistema foi configurada para 100 bar e o solvente utilizado foi 1,4-dioxano. 86

Figura 34 - Conversão e seletividade obtida para diferentes pressões com o catalisador de Ni-Mo/C. 86

Figura 35 - Conversão e seletividade em função da velocidade de agitação na hidrogenação de AL a GVL com catalisador de Ru/C. Fonte: YAN *et al* (2009)..... 87

Figura 36 - O efeito da pressão na hidrogenação de AL. Os círculos brancos representam a conversão de AL em %, enquanto que os quadrados negros a seletividade a GVL em %. Fonte: YAN *et al*, 2009. 90

Figura 37 - O efeito da temperatura na hidrogenação de AL. (Os círculos brancos representam a conversão de AL em %, enquanto que os quadrados negros a seletividade a GVL em %). Fonte: YAN *et al*, 2009. 91

Figura 38 - Mecanismos de reação para formação de GVL a partir de AL. Fonte: PRITCHARD *et al*., 2015 92

Figura 39 – Fenômeno de superfície sobre o catalisador de Ru/C na formação de GVL a partir de AL. Fonte: YAN *et al*, 2009. 93

Figura 40 - Mecanismo de formação de GVL e ésteres levulinatos a partir de AL. Fonte: LV *et al*, 2015. 94

Figura 41 - Cromatograma com picos de levulinato de metila no tempo de retenção de 2 min, enquanto que o solvente etanol apresenta-se com 1,35 min..... 95

Figura 42 - Preço do níquel no período de agosto de 2015 a julho de 2016. Fonte: infomine.com acesso 27/08/2016. 97

Figura 43 - Preço do molibdênio no período de agosto de 2015 a julho de 2016. Fonte: infomine.com acesso 27/08/2016. 97

Figura 44 - Preço do rutênio no período de agosto de 2015 a julho de 2016. Fonte: infomine.com acesso 27/08/2016. 98

Figura 45 - Conversão do AL em GVL com reuso do catalisador de Ni-Mo/C. 99
Figura 46 - Descrição dos valores de concentração obtidos para o preparo da curva analítica..... 110
Figura 47 - Difração de raios X do catalisador Fe-Mo/C. Fonte: GONÇALVES, 2012. 114
Figura 48 - Difração de raios X do catalisador Cu-Mo/C. Fonte: GONÇALVES, 2012. 114
Figura 49 - Difração de raios X do catalisador Zn-Mo/C. Fonte: GONÇALVES, 2012. 115
Figura 50 - Perfil de dessorção de NBA do carvão ativo. Fonte: GONÇALVES, 2012. 116
Figura 51 - Perfil de dessorção de NBA do catalisador Mo/C. Fonte: GONÇALVES, 2012. 116
Figura 52 - Perfil de dessorção de NBA do catalisador Ni-Mo/C. Fonte: GONÇALVES, 2012. 117
Figura 53 - Perfil de dessorção de NBA do catalisador Zn-Mo/C. Fonte: GONÇALVES, 2012. 117
Figura 54 - Perfil de dessorção de NBA do catalisador Cu-Mo/C. Fonte: GONÇALVES, 2012. 118
Figura 55 - Perfil de dessorção de NBA do catalisador Fe-Mo/C. Fonte: GONÇALVES, 2012. 118

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Composição química de biomassa lignocelulósica. Fonte: Adaptado de Santos *et al*, 2010. 35

Tabela 2 - Propriedades físicas do ácido levulínico (HORVARTH, 2008). 46

Tabela 3 - Propriedades físicas da γ-valerolactona. Fonte: Adaptado de HORVÁTH, 2008. 49

Tabela 4 - Composição química dos catalisadores de Ru/C e Pd/C. 58

Tabela 5 - Análise química dos catalisadores de metais não nobres via FRX. Fonte: GONÇALVES, 2012. 60

Tabela 6 - Análise química do carvão impregnado. Fonte: GONÇALVES, 2012. 61

Tabela 7 - Área específica referente aos catalisadores de metais não nobres. Fonte: GONÇALVES, 2012. 62

Tabela 8 - Ligas e espécies características dos catalisadores de metais não nobres. Fonte: GONÇALVES, 2012. 66

Tabela 9 - Análises por TPR para o sistema de catalisadores M-Mo/C. Fonte: GONÇALVES, 2012. 67

Tabela 10 - Reagentes utilizados no preparo dos catalisadores. 72

Tabela 11 - Reagentes e gases utilizados no teste catalítico e nas análises cromatográficas. 72

Tabela 12 - Condições operacionais para a redução dos catalisadores preparados. 75

Tabela 13 - Descrição dos valores de concentração obtidos para o preparo da curva analítica. 77

Tabela 14 - Experimentos com os catalisadores de Ru/C e Pd/C na reação de hidrogenação de AL a GVL a 130 ºC e solvente 1,4-dioxano. 80

Tabela 15 - Etapas cronológicas seguidas para o processo de obtenção da GVL. 82

Tabela 16 - Conversão e seletividade obtida com os catalisadores de Metais não nobres e o catalisador de Ru/C. 84

Tabela 17 - Conversão e seletividade obtida com os catalisadores de metais não nobres com os solventes 1,4-dioxano e água e com o sistema sem solvente. 85
Tabela 18 - Conversão e seletividade em função da agitação reacional 87
Tabela 19 - Testes reacionais com os catalisadores de metais não nobres com tempo de reação de 2h. 88
Tabela 20 - Preços dos minerais nobres e dos minérios básicos. Fonte: infomine.com acesso 27/08/2016. 96
Tabela 21 - Comparação em ordem cronológica de resultados obtidos na redução do AL a GVL 111

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 68
Equação 1 78
Equação 2 78

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

BET: Brunauer-Emmett-Teller

DRX: Difração de Raios-X

FRX: Fluorescência de Raios - X

TPR: *Temperature programmed reduction* (Redução a temperatura programada)

C_5^+: Hidrocarbonetos contendo 5 ou mais átomos de carbono

C_6: Hidrocarbonetos contendo 6 carbonos

CG: Cromatrografia a gás

LARHCO: Laboratório de Reatividade de Hidrocarbonetos, Biomassa e Catálise

MTHF: Metilfolato

HMF: *5-hydroxymethyl-2-furfural*

FDCA: *2,5-furandicarboxylic acid*

DFF: *2,5-diformylfuran*

FFCA: *2,5-formylfurancarboxylic acid*

DMF: *dimethyl-furan*

CSTR: *Continuous Flow Stirred-tank Reactor*

NREL: *National Renewable Energy Laboratory*

PNNL: *Pacific Northwest National Laboratory*

MTBE: *Methyl tert-butyl ether* (Éter metil-terc-butílico)

ETBE: *Ethyl tert-butyl ether* (Éter etil-terc-butílico)

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

Desde o advento do fogo, a energia tem sido associada aos processos de desenvolvimento da humanidade. Gradativamente, estes processos energéticos tornaram-se indispensáveis à vida social. Durante a revolução industrial, a demanda por combustíveis fósseis aumentou significativamente devido ao aumento do consumo de energia decorrente do desenvolvimento da indústria e do setor de transportes. Associado a isto, houve uma aceleração contínua no desenvolvimento das atividades humanas ligadas à exploração dos combustíveis fósseis.

Atualmente, os combustíveis fósseis são a principal fonte de energia que impulsiona a economia global. Dentre estes, os combustíveis líquidos correspondem a cerca de 30 % do suprimento total de energias primárias (Figura 1) e equivalem a cerca de 90 % do petróleo explorado (HOEVEN, VAN DER, 2014).

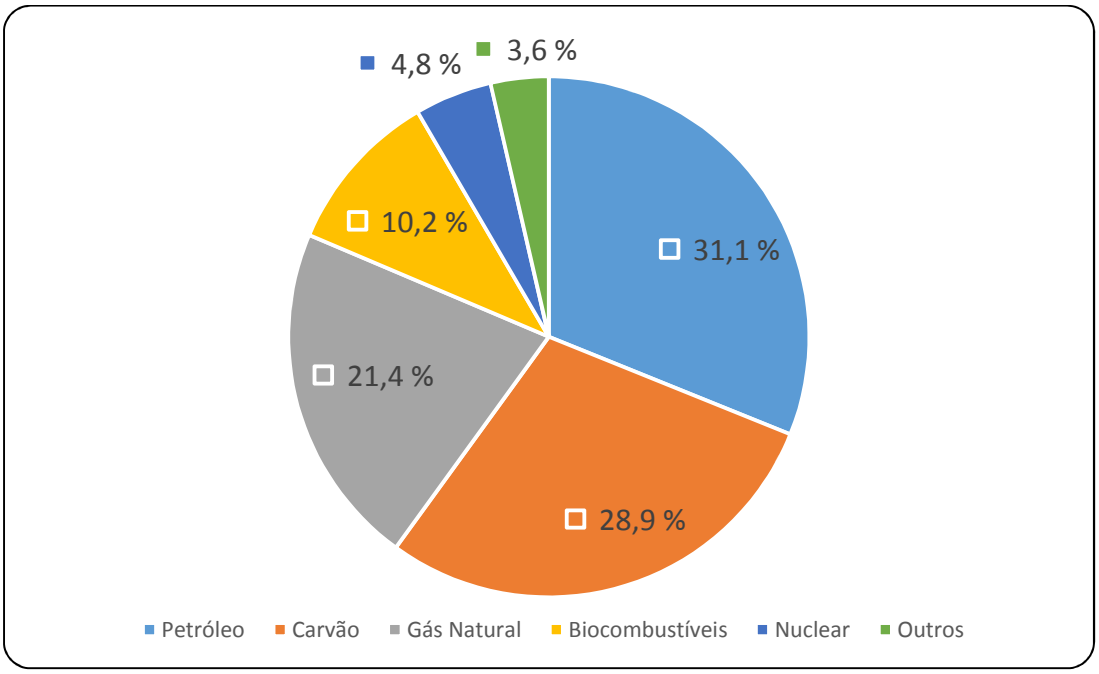


Figura 1 - Suprimento Mundial de Energia Primária em 2013. A categoria "Outros" engloba hidroelétrica, geotérmica, solar, eólica etc.. Fonte: Adaptado de EIA, 2015.

Nesse contexto, observa-se que a matriz energética global ainda é bastante dependente das fontes fósseis e este fato tem sido um agravante problema, pois as limitações referentes às reservas das fontes fósseis impactam na economia global, enquanto que a poluição no processo de exploração e refino impacta no equilíbrio da natureza (IEA, 2015).

Sendo assim, as fontes de energia não fósseis, ou renováveis, têm sido cada vez mais estudadas, pois elas são capazes de prover naturalmente o reabastecimento de suas reservas e serem transformadas quimicamente por um processo não poluente.

A Figura 2 evidencia que o cenário atual sofrerá modificações e a parcela contributiva das energias renováveis aumentará, enquanto que a de petróleo e carvão reduzirá.

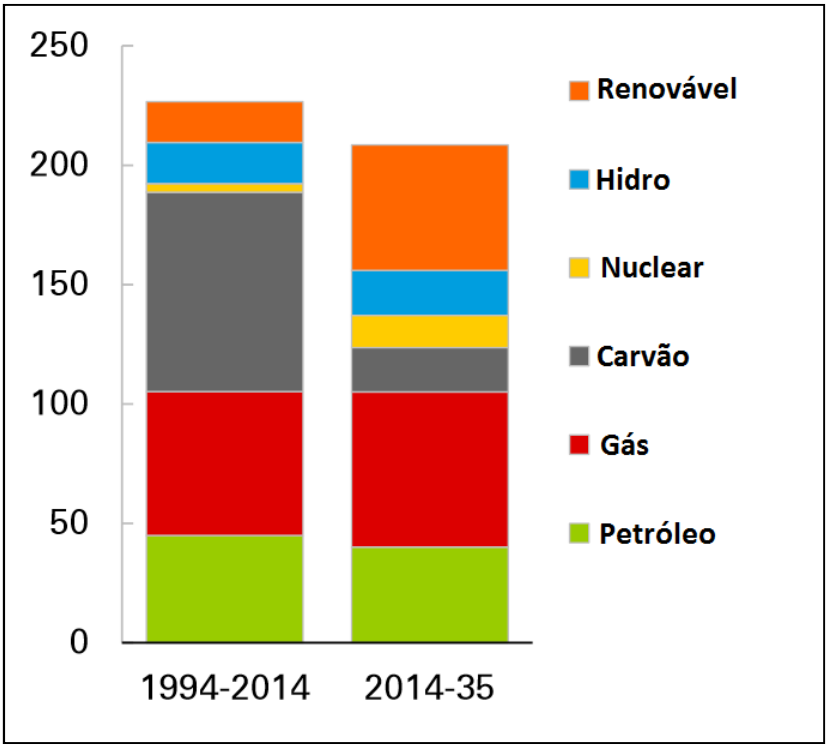


Figura 2 - Demanda anual de crescimento por combustível e projeção de crescimento da demanda entre 2014 e 2035. Fonte: BP Energy Outlook, 2016.

O Brasil tem se destacado no cenário mundial de utilização de energia renovável, também chamada de energia limpa, através da liderança na produção de biocombustíveis. Ademais, a produção energética decorrente de fontes limpas, tais

como biomassa e potencial hidrelétrico, representa em torno de 75 % da matriz energética brasileira. Este fato contrasta positivamente com a média mundial, que é de apenas 20 % (EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2014).

O reconhecimento da utilização de biocombustíveis como fonte energética viável no Brasil pode ser medido pelo crescimento da produção anual. Segundo a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, 2015) a produção de etanol vem crescendo a uma taxa média de 6 % ao ano, desde 2005; e o aumento da produção de biodiesel entre 2013 e 2014 foi de 17,2 %.

A cana-de-açúcar e a soja utilizadas, respectivamente, para a produção de etanol e biodiesel também apresenta alta demanda para o setor alimentício. A escolha entre destinar áreas para produção de alimentos ou combustíveis pode ser melhor equacionada com o uso alternativo de biomassas não alimentícias, dentre estas, a biomassa de segunda geração, também conhecida como biomassa lignocelulósica, que pode ser explorada de forma dedicada à produção de biocombustíveis (FRESCO, 2006).

A biomassa lignocelulósica tem grande diversidade de fontes, tais como: a palha de cana, a fibra de coco, os resíduos agrícolas, a madeira, o papel etc. A abundância desta fonte é uma vantagem quando associada ao uso equacionado da biomassa alimentícia.

Esta biomassa também tem um alto potencial energético para sua conversão em produtos e ainda utiliza processos de reuso de resíduos. Por isto, esta biomassa apresenta um desempenho em seu processo melhor que o da biomassa alimentícia (FAHD *et al*., 2012). Além disso, os produtos químicos desenvolvidos a partir da biomassa são os que possuem maior potencial de agregar valor a esta cadeia.

Em uma escala de valoração econômica, os combustíveis e materiais estariam em um segundo patamar de valoração, seguidos por energia e insumos químicos, como fertilizantes e defensivos agrícolas. Esta representação pode ser vista na Figura 3 (VAZ JR., 2012).

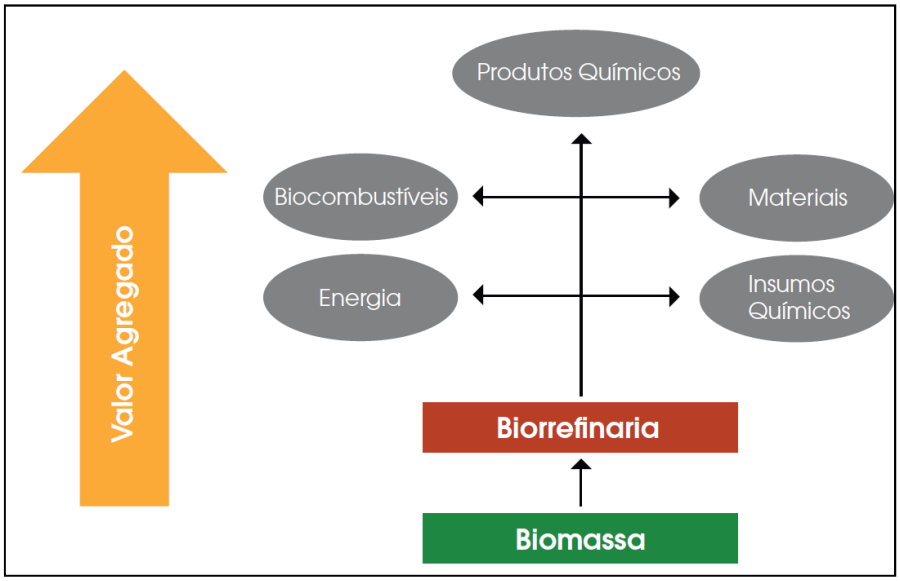


Figura 3 - Representação do conceito de biorefinaria. Fonte: VAZ JR., 2012.

As três rotas principais para transformação da biomassa em biocombustível são: a termoquímica, a química e a bioquímica. Dentre as quais, a transformação química da biomassa aproveita-se potencialmente do seu conteúdo energético. Esta vantagem vista pelo ponto ecoeficiente é ainda mais atrativa, pois agrega valor ambiental ao processo com melhor relação custo/benefício.

O processamento da biomassa lignocelulósica conduz a formação de importantes moléculas, como é o caso do ácido levulínico (AL) e a γ-valerolactona (GVL). Nestes processos reacionais, a biomassa é transformada em açúcares, que posteriormente podem ser convertidos em intermediários furânicos, precursores do AL.

A transformação química do AL em GVL é conduzida por processo catalítico. Este processo tem sido alvo de importantes pesquisas, pois o melhoramento do processo de obtenção da GVL tem impacto direto na obtenção de biocombustíveis.

A GVL é uma molécula que possui várias aplicações no mercado, como: solvente, perfume, aditivo alimentar e intermediário orgânico para síntese de muitos produtos de química fina (ALONSO; WETTSTEIN; DUMESIC, 2012; AZADI *et al.*, 2012). Entretanto, a conversão da GVL em combustíveis líquidos é seguramente a contribuição mais significativa para a sociedade, pois estes combustíveis, tais como a

gasolina de biomassa, o biodiesel e o combustível de aviação, têm extrema relevância no cenário econômico global.

Esse processo tem sido muito explorado e pode ser visto em função do número de artigos científicos e patentes publicados sobre este assunto nos últimos anos. A Figura 4 apresenta o resultado de uma pesquisa feita no *ScienceDirect* (acesso em 05/09/2016) utilizando *acid levulinic to γ-valerolactone* e *acid levulinic* como palavras-chave na faixa de tempo entre 2001 e 2016.

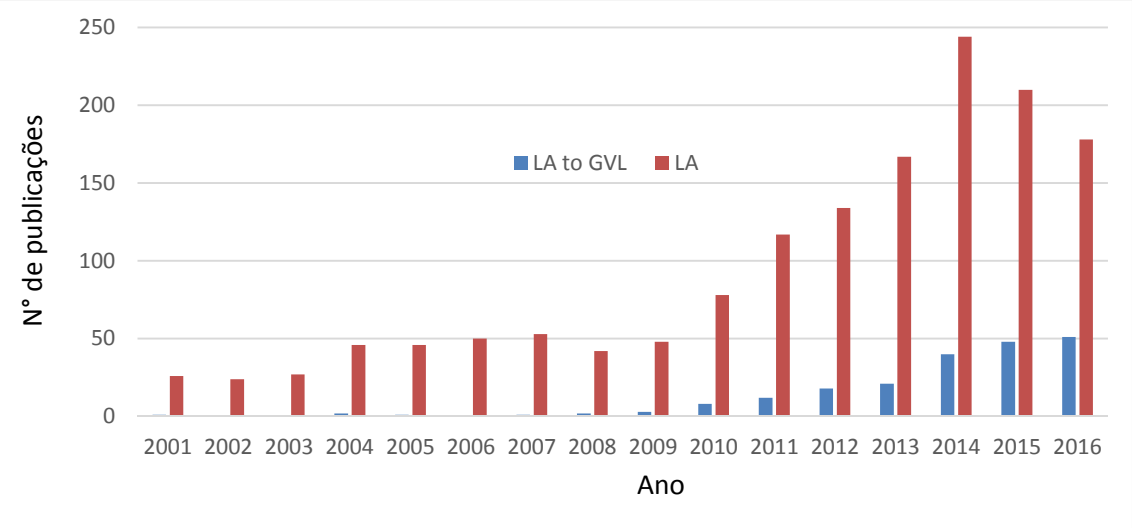


Figura 4 - Artigos publicados no mundo sobre ácido levulínico e hidrogenação de ácido levulínico a γ-valerolactona.

Os catalisadores mais eficientes utilizados na reação de hidrogenação do ácido levulínico a γ-valerolactona são preparados com metais nobres (Ru, Pd, Pt, Au etc). Dentre esses metais, o rutênio é o que apresenta o melhor desempenho catalítico. Porém, o elevado valor desses metais torna o processo pouco atraente e direciona a busca por alternativas mais baratas, como é o caso dos catalisadores heterogêneos feitos com metais não nobres suportados em carvão ativo.

Dentre os catalisadores de baixo custo testados nesta rota química, os catalisadores bimetálicos de metais não nobres têm sido alvo de crescentes pesquisas que evidenciam melhores conversões e seletividade ao produto desejado (SHIMIZU; KANNO; KON, 2014).

Tendo isto em consideração, catalisadores de níquel-molibdênio, cobre-molibdênio, ferro-molibdênio e zinco-molibdênio, suportados em carvão ativo, apresentam-se potencialmente viáveis para serem testados na hidrogenação do AL a GVL, pois além destes apresentarem baixo custo de fabricação, ainda são abundantes na natureza.

1.1 HIPÓTESE DA PESQUISA

A presente pesquisa estabelece a hipótese de que é possível definir um conjunto de parâmetros reacionais de forma a obter uma alta conversão de AL e alta seletividade a GVL, utilizando catalisadores bimetálicos de baixo custo.

1.2 DELIMITAÇÃO DO TEMA

O desafio deste estudo é avaliar o desempenho de catalisadores heterogêneos de metais não nobres que se equiparem aos já existentes comercialmente e, com isso, contribuir com a melhoria de processos de obtenção de biocombustíveis, com vistas a uma relação custo/benefício que permita produzir biocombustíveis a custos competitivos.

1.3 JUSTIFICATIVA

Esta pesquisa se justifica no sentido de agregar importância para a produção de novos biocombustíveis, pois as rotas estudadas neste trabalho são renováveis e não poluentes. Com isso, apresentam vantagens sobre as rotas convencionais, como é o caso do refino do petróleo, que além de ser impactado pela limitação de suas reservas, ainda apresenta alto grau de toxidade ao meio ambiente (MARIANO, 2001).

1.4 ESTRUTURA DO TRABALHO

No Capítulo 1 é apresentado o panorama global energético e comparado com o cenário brasileiro, que se destaca na produção de energia limpa e processamento da biomassa. Ademais, a obtenção de AL e GVL pelos processos de transformação da biomassa lignocelulósica é abordado com o objetivo de demonstrar a importância destas moléculas para a produção de biocombustíveis.

Os objetivos desta pesquisa são elucidados no capítulo 2, tanto o objetivo geral quanto os específicos.

A revisão bibliográfica é desenvolvida no Capítulo 3 e aborda os processos químicos referentes à biomassa de segunda geração até a formação da GVL, um intermediário químico de alto valor agregado para produção de biocombustíveis. Assim, todo o cenário que envolve a obtenção de GVL, bem como sua relevância para a indústria é apresentado.

No Capítulo 4 são descritos os materiais e métodos, onde são apresentadas as características da confecção e caracterização dos catalisadores analisados. Adicionalmente, as etapas experimentais desenvolvidas neste trabalho são apresentadas, como é o caso da redução dos catalisadores, da reação de hidrogenação do AL a GVL, dos procedimentos de recuperação dos catalisadores e das análises dos resultados obtidos.

O Capítulo 5 apresenta os resultados e as discussões envolvendo a reação de hidrogenação do AL a GVL por meio da utilização de catalisadores nobres e não nobres, bem como a reutilização do catalisador de Ni-Mo/C e sua viabilidade industrial.

No capítulo 6 as conclusões são descritas baseadas nas observações ao longo do processo de interpretação e discussão dos resultados. Neste capítulo também são apresentadas as futuras propostas originadas do desenvolvimento deste trabalho.

Capítulo 2

OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Estudar a transformação química do ácido levulínico (AL) em γ-valerolactona (GVL) utilizando catalisadores de metais não nobres bifuncionais suportados em carvão ativo como alternativa viável à comercial.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar o perfil dos catalisadores comerciais (Ru/C e Pd/C) e dos bimetálicos (Mo-Ni/C, Mo-Cu/C, Mo-Zn/C e Mo-Fe/C) quanto à reatividade na hidrogenação do AL a GVL.
- Investigar a reatividade dos catalisadores, determinando a conversão e seletividade a produtos, em especial a GVL;
- Avaliar a reutilização dos catalisadores com vistas à sua viabilidade industrial.

Capítulo 3

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 BIOMASSA

A biomassa é uma matéria prima rica em energia e sua utilização tem um papel relevante para a indústria de combustíveis, para a sociedade e para a natureza. Neste sentido, pode-se observar na Figura 5 que um balanço de carbono ocorre naturalmente no processo global de processamento da biomassa, que se estende desde sua exploração à aplicação para sociedade. Este equilíbrio natural é possível porque todo CO_2 gerado durante o processamento da biomassa é capturado pela própria biomassa durante seu crescimento.

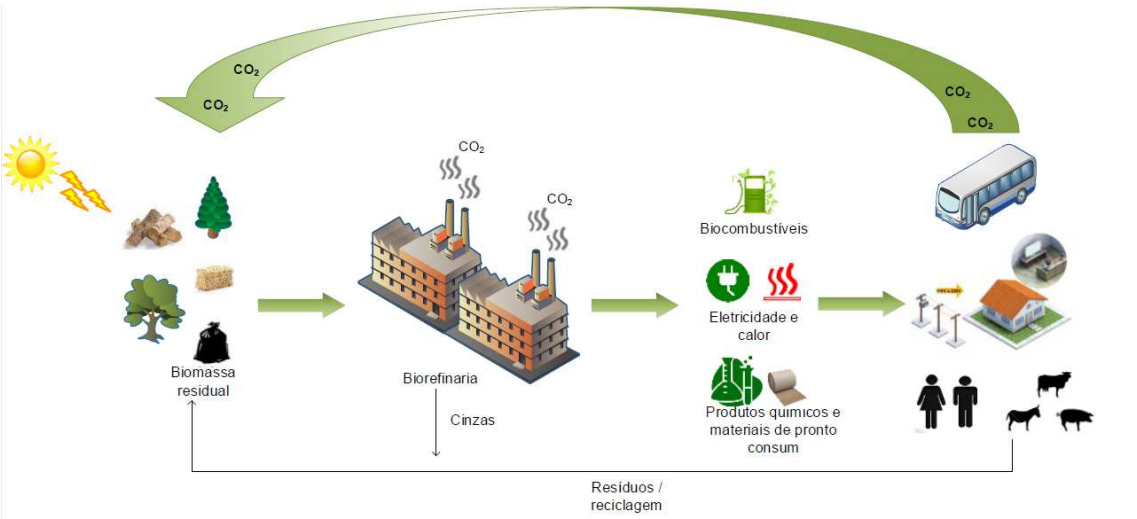


Figura 5 - Ciclo natural de geração e absorção de CO_2 derivado do processamento da biomassa. Fonte: MAI, 2015.

Este insumo químico torna-se cada vez mais necessário à sociedade, pois aplica-se no mercado de energia, produtos químicos, fibras, plásticos e materiais de construção.

No setor de energia, a biomassa destaca-se como uma das principais fontes para produção de combustíveis e produtos químicos renováveis. Ela tem sido uma das

alternativas mais viáveis para futuramente substituir as fontes fósseis, pois suas reservas são renováveis, tendo assim uma capacidade de reposição natural da mesma.

O processamento da biomassa destaca-se por ser um processo não poluente e com capacidade para reaproveitamento de resíduos. Outras vantagens da biomassa como matéria prima são a disponibilidade em altas quantidades, o baixo custo e a diversidade de fontes.

3.1.1 BIOMASSA E A ESTRUTURA DAS BIORREFINARIAS

O advento do uso industrial da biomassa foi importante para definir o conceito de biorrefinaria, que pode ser enunciado como: "o processamento sustentável de biomassa para gerar um espectro de produtos de valor agregado (produtos químicos, materiais e alimentos) e de energia (biocombustíveis, eletricidade e calor)" (KAMM; KAMM, 2004).

As biorrefinarias apresentam semelhanças estruturais com as refinarias convencionais. Este fator representa uma grande vantagem, pois praticamente toda parte conceitual que se refere ao processo nas refinarias já está consolidado. Deste modo, o processamento industrial nas biorrefinarias pode ser ideologicamente extraído das refinarias e com isso incorporado com poucas adaptações para o processamento da biomassa.

Existem diversas características de ambos os processos que podem ser comparadas em suas igualdades e diferenças. De maneira geral, os processos das biorrefinarias e refinarias têm objetivos similares desde o tratamento da matéria prima até a incorporação dos produtos químicos intermediários nas indústrias de transformação.

Em refinarias convencionais a matéria prima é o petróleo. Este pode conter em sua composição uma mistura de componentes, como por exemplo: hidrocarbonetos, enxofre, azoto, oxigênio, metais e outros elementos. Esta composição é conhecida e sua variação é pequena. Apesar da escassez dessa fonte fóssil, o processo de extração ocorre durante todo ano. Esta matéria prima extraída é predominantemente líquida e apresenta boa estabilidade e durabilidade com o tempo.

Em contrapartida, a biomassa é composta por materiais orgânicos de origem

biológica recente, como por exemplo: açúcares, amidos, lignocelulose, óleos, e outros componentes. A composição da biomassa é bastante variável despendendo das misturas mais complexas. Em muitos casos, o aspecto renovável desta fonte energética não tem disponibilidade permanente, devido sua sazonalidade. A biomassa é biodegradável e geralmente possui em sua forma um elevado teor de sólidos.

O processamento da matéria prima em ambas às refinarias passa pela obtenção de moléculas essenciais para formação de uma grande gama de produtos. Estas moléculas são chamadas de blocos de construção ou também moléculas plataforma.

As moléculas plataforma obtidas a partir do petróleo são: etileno, propileno, olefinas C_4 (butenos e butadienos), benzeno, tolueno, xilenos (orto, meta e para) e metano (API, 1997; GARY, 2001) No caso da biomassa, várias moléculas também são consideradas blocos de construção, por exemplo, o ácido levulínico (WERPY, T. AND PETERSEN, 2004).

Em relação às operações unitárias, àquelas existentes nas refinarias apresentam-se diferentes das encontradas nas biorrefinarias, pois como as matérias primas são diferentes, os processos para mudança de forma e transformação química também seguem diferentes.

Os processos existentes na refinaria de petróleo iniciam com a preparação de petróleo bruto (*blending*), que segue para a destilação primária (atmosférica & destilação de vácuo). A conversão do produto pode ser obtida por diferentes processos, como: hidrocraqueamento, craqueamento a vapor, craqueamento catalítico, coque, visbreaking, incluindo a separação de compostos indesejáveis. O processo de *Upgrading* pode incluir muitas outras operações unitárias, por exemplo: alquilação, reforma catalítica, hidrotratamento, esterificação, incluindo a separação de compostos indesejáveis (GARY, 2001).

Na biorrefinaria as operações unitárias começam com o pré-tratamento da biomassa, como por exemplo, a secagem e a redução de tamanho. O processo segue com o refino primário desta matéria, que neste caso seria o *pressing*, hidrólise, torrefação, pirólise, processamento hidrotérmico e a digestão. O refino secundário é classificado como sendo os processos de fermentação e gaseificação, que podem antecipar os processos de produção de energia, como a digestão/combustão e a produção CHP (*Combined Heat and Power*) dos resíduos de processo. Após o refino é

obtido o produto intermediário, nesta fase os processos catalíticos são mais comuns para as transformações finais. A conversão de gás de síntese e a síntese catalítica de moléculas plataforma são típicos processos catalíticos que avançam até a separação dos produtos finais (REE, VAN; ANNEVELINK, 2007).

3.2 BIOMASSA NÃO ALIMENTÍCIA PARA PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS

Uma das preocupações na produção dos biocombustíveis e químicos é o consumo da biomassa alimentícia (cana-de-açúcar, óleos, milho etc). A competição entre a produção de alimentos e de energia motivou o desenvolvimento de diversas tecnologias para o processamento de biomassa não alimentícia, como é o caso da biomassa lignocelulósica, também chamada de biomassa de segunda geração.

A biomassa lignocelulósica não compete diretamente com a produção de alimentos. Ainda que haja usos diversos para estes tipos de biomassa (como madeira, plantas, etc.), por outro lado, existem opções de plantas como a *Jatropha spp* e resíduos diversos que geralmente tem seu conteúdo energético exclusivamente disponível para a produção de energia (FRESCO, 2006).

Diversos exemplos de resíduos agrícolas estão disponíveis em território brasileiro, como por exemplo, o sabugo, a folha e a palha do milho, palha e casca de arroz, lixívias e resíduos de madeira, folhas e, finalmente ponteiras, bagaço e palha de cana-de-açúcar. A Tabela 1 apresenta alguns tipos de biomassa, bem como sua composição (SANTOS *et al*., 2012).

O aproveitamento de resíduos também é uma matéria deste assunto. Por exemplo, uma das práticas adotadas na pré-colheita dos canaviais é a queima dos mesmos, para proteção contra animais, pragas e acúmulo de resíduo. Neste caso, justamente os resíduos como o palhiço (ponteiros, folhas verdes e palhas) podem ser recolhidos e queimados para a produção de vapor, para geração de eletricidade ou convertidos em álcool carburante, diminuindo a grande poluição atmosférica causada pela queima de canaviais. Do palhiço e do bagaço, 7 milhões e 5,5 milhões de pessoas por ano poderão ser beneficiadas, respectivamente (RÍPOLI; MOLINA JR.; RÍPOLI, 2000).

Tabela 1- Composição química de biomassa lignocelulósica. Fonte: Adaptado de Santos *et al*, 2010.

Biomassa Lignocelósica	% Celulose	% Hemiucelulose	% Lignina
Palha de cana	40-44	30-32	22-25
Bagaço de cana	32-48	19-24	23-32
Madeira dura	43-47	25-35	16-24
Madeira mole	40-44	25-29	25-31
Talo de milho	35	25	35
Espiga de milho	45	35	15
Algodão	95	2	0,3
Palha de trigo	30	50	15
Sisal	73,1	14,2	11
Palha de arroz	43,3	26,4	16,3
Forragem de milho	38-40	28	07/21
Fibra de coco	36-43	0,15-0,25	41-45
Fibra de bananeira	60-65	06-08	05-10
Palha de cevada	31-45	27-38	14-19

3.2.1 COMPOSIÇÃO DA BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

A lignocelulose é a fonte renovável mais promissora de carbono e sua composição química constitui-se principalmente de carboidratos, que estão disponíveis de várias formas diferentes (AZADI *et al*., 2012).

Os carboidratos podem ser divididos em dois grupos: monossacarídeos e polissacarídeos. Os monossacarídeos simples incluem 6 átomos de carbono, como a glicose, galactose e manose; e 5 átomos de carbono, como a xilose e arabinose. Os polissacarídeos, incluem uma vasta gama de diferentes substâncias, como o amido, celulose ou hemicelulose, podendo também ser fontes para obtenção de monossacarídeos.

A biomassa lignocelulósica é composta por uma mistura de três componentes, que tem composições variadas: celulose (40-50% mássica), hemicelulose (25-40%

mássica) e lignina (10-25% mássica) (Figura 6).

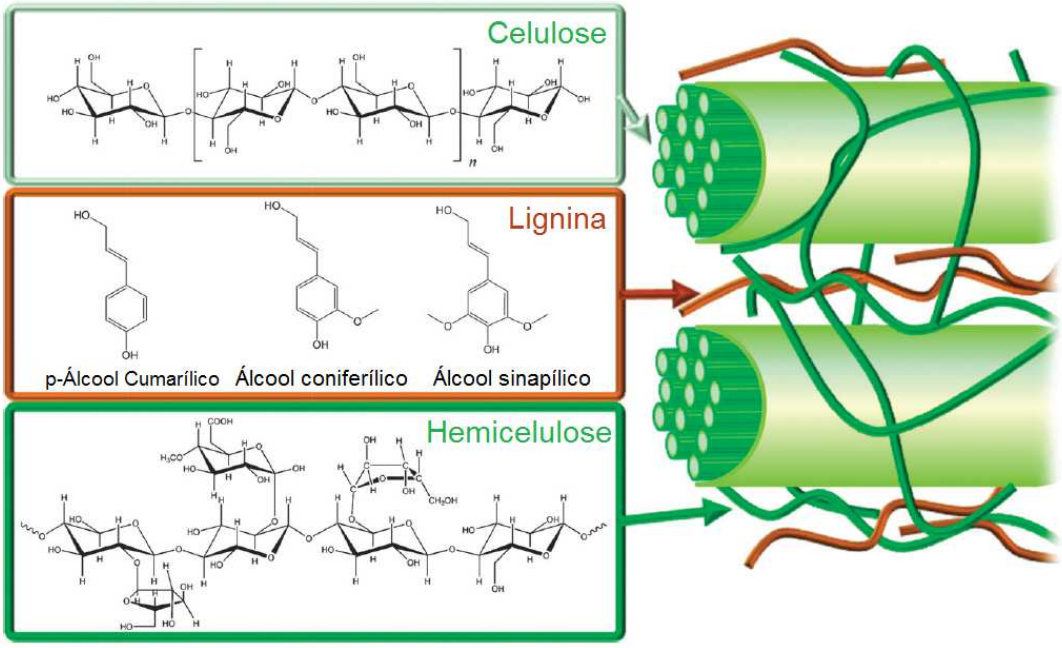


Figura 6- Estrutura da lignocelulose com lignina, hemicelulose e celulose; e exemplos estruturais dos compostos relacionados a cada componente. Fonte: adaptada de ALONSO; BOND; DUMESIC, 2010.

A celulose é um homopolímero formado por unidades de glucopiranose ligadas através de ligações β-1,4-glicosídicas e pode ser decomposta em monômeros de glucose.

A hemicelulose, que compromete 15-30% do total, é amorfa com um baixo grau de polimerização, sendo também um polímero ramificado. Este componente da biomassa é mais fácil de ser hidrolisado do que a celulose e isto permite uma remoção em condições reacionais mais suaves. Ademais, a estrutura da hemicelulose varia dependendo da fonte da lignocelulose e pode ser constituída de pentoses, hexoses e ácido urônico. Sendo que, as pentoses e as hexoses são fontes de açúcares que podem ser processadas para obtenção de biocombustíveis e produtos químicos renováveis.

O componente mais abundante da biomassa lignocelulósica é a lignina, que também é um polímero amorfo. A lignina tem boa funcionalidade aromática e é composto por três monômeros primários. A lignina contém aproximadamente 40% da energia possível da biomassa, devido ao seu elevado teor de carbono.

3.2.2 PROCESSAMENTO DA BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

A biomassa pode ser processada por diversos meios e pode passar por diversas etapas de transformação, sendo estas desde a formação dos primeiros monômeros até a obtenção de produtos de alto valor agregado.

Nesta primeira fase, a transformação da biomassa em açúcares pode ser abordada por diversos processos físicos, químicos ou mesmo processos combinados. Devido àEm virtude da complexidade química e estrutural da lignocelulose, vários processos têm sido empregados para a conversão desta fonte em combustíveis e produtos químicos. A tecnologia atual está baseada principalmente em três rotas: gaseificação, pirólise/liquefação e hidrólise.

A gaseificação é a rota mais adequada para produção de combustíveis fósseis, enquanto que a pirólise/liquefação e hidrólise proporcionam caminhos mais atrativos para produção de derivados da biomassa (ALONSO; BOND; DUMESIC, 2010).

Uma vantagem associada ao processo de hidrólise, refere-se as frações de carboidrato e lignina que podem ser separadas da lignocelulose com mais eficiência pelo processo de hidrólise ácida ou enzimática, a baixas temperaturas. O objetivo deste processo também é o de obter uma solução aquosa do monômero de açúcar da biomassa a baixo custo.

Os três componentes da biomassa lignocelulósica são fontes para obtenção de diversos produtos. A Figura 7 apresenta todos os principais insumos e produtos gerados a partir de cada componente da biomassa lignocelulósica em uma biorrefinaria.

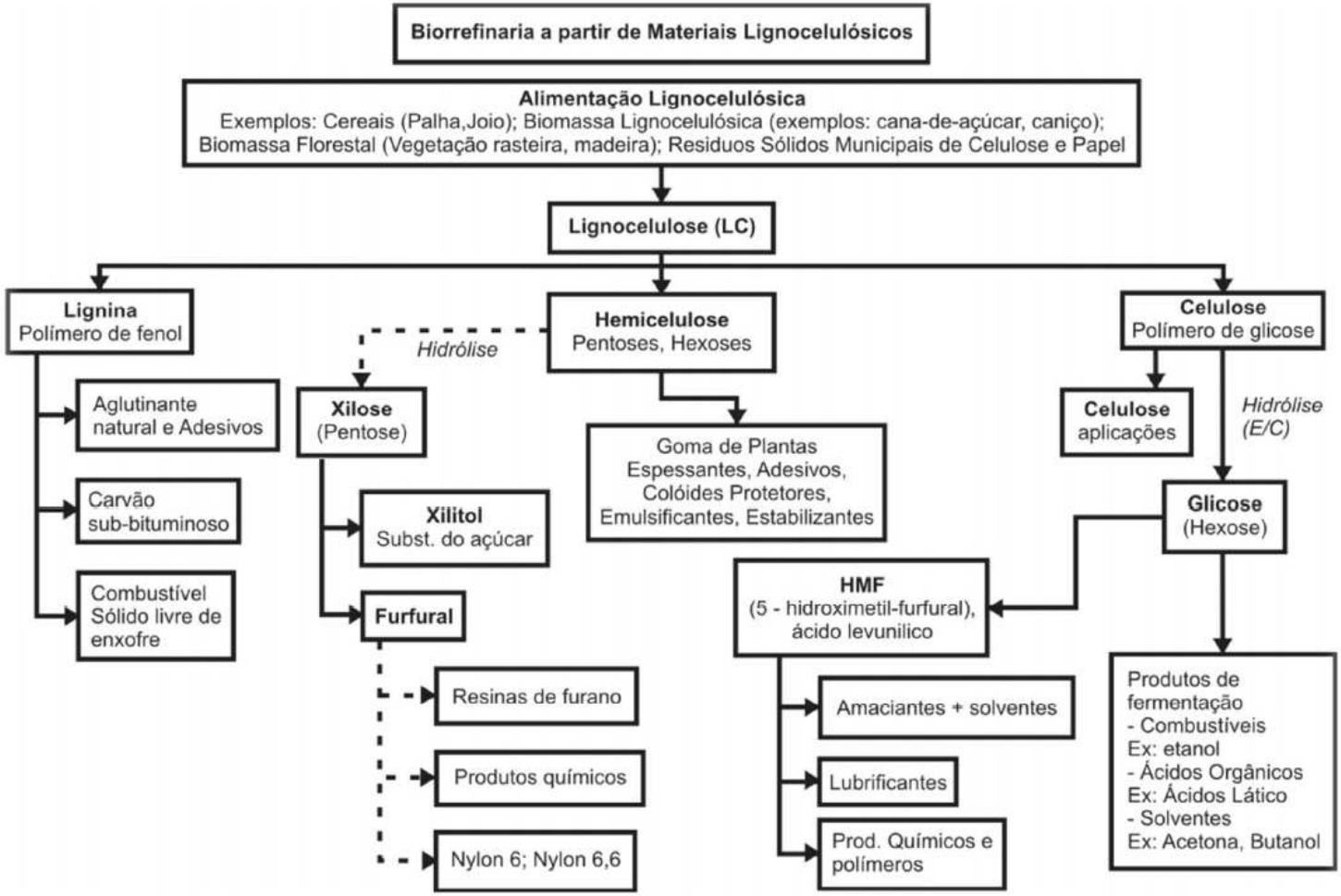


Figura 7 - Estrutura da lignocelulose com lignina, hemicelulose e celulose; e exemplos relacionados à aplicação final de cada componente da biomassa. Fonte: adaptada de ALONSO; BOND; DUMESIC, 2010.

Em virtude da complexidade química e estrutural da lignocelulose, vários processos têm sido empregados para a conversão desta fonte em combustíveis e produtos químicos. A tecnologia atual está baseada principalmente em três rotas: gaseificação, pirólise/liquefação e hidrólise.

A gaseificação é a rota mais adequada para produção de combustíveis fósseis, enquanto que a pirólise/liquefação e hidrólise proporcionam caminhos mais atrativos para produção de derivados da biomassa (ALONSO; BOND; DUMESIC, 2010).

Uma vantagem associada ao processo de hidrólise, refere-se as frações de carboidrato e lignina que podem ser separadas da lignocelulose com mais eficiência pelo processo de hidrólise ácida ou enzimática, a baixas temperaturas. O objetivo deste processo também é o de obter uma solução aquosa do monômero de açúcar da biomassa a baixo custo.

A partir da produção dos primeiros monômeros de açúcar da biomassa é possível transformá-la em intermediários químicos conhecidos como moléculas plataforma.

As moléculas plataforma são classificadas pelo seu potencial de conversão em produtos de alto valor agregado. Esta classificação das principais moléculas é passível de mudanças, pois o desenvolvimento de novas rotas também acarreta na seleção de outras moléculas promissoras.

A Figura 8 apresenta o quadro de moléculas consideradas promissoras em 2004 e o quadro alterado em 2010. Nestas listas pode-se observar que novas moléculas foram inseridas, enquanto que outras foram retiradas. Nota-se a redução de produtos, como no caso dos ácidos málico e fumárico, enquanto que, como no caso do ácido 2,5-furandicarboxílico (FDCA), ocorre à adição da classe de moléculas furânicas.

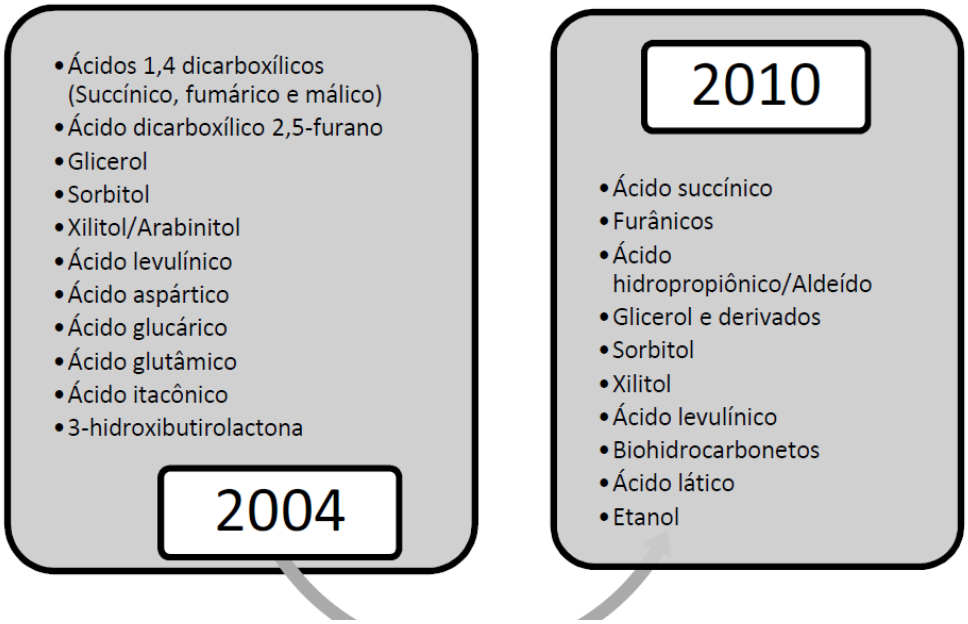


Figura 8 - Relação das moléculas mais promissoras provenientes da biomassa em 2004 e 2010. Fonte: Adaptado de HOEVEN, VAN DER, 2014.

Dentre estas moléculas, o ácido levulínico (AL) é um composto precursor de um importante intermediário químico, a γ-valerolactona (GVL). Por sua vez, a partir da GVL é possível obter produtos de grande demanda social, como é o caso de combustíveis líquidos.

Existem poucos processos industriais que especificamente atuam desde a transformação da biomassa até o ácido levulínico. No caso da GVL, ainda não existem rotas industriais bem estabelecidas que produzam este bioderivado diretamente da biomassa.

3.2.2.1 - BIORREFINARIAS: PRODUÇÃO DE ÁCIDO LEVULÍNICO A PARTIR DA BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

Os processos industriais mais representativos dentro da área científica são o Biofine e o Dibanet, descritos por HAYES (2013).

A Figura 9 apresenta o processo tecnológico da Biofine para a produção em regime contínuo de ácido levulínico (AL).

Na primeira etapa, são misturadas a matéria-prima de carboidratos e uma solução de catalisador ácido (ácido sulfúrico). A lama de saída desta mistura alimenta continuamente um reator tubular que, por sua vez, este reator é operado a uma

temperatura típica de 210-220 °C e um tempo de residência de apenas 12 segundos. Esta etapa tem o propósito de hidrolisar o polissacárido de hidratos de carbono para obter monômeros solúveis (de hexoses e pentoses).

Em outra etapa, a corrente de saída do primeiro reator alimenta um reator de tanque agitado continuamente e este reator opera a uma temperatura de 190-200 °C e com tempo de residência de 20 minutos. O AL é obtido em uma das saídas do segundo reator e na outra saída, o ácido fórmico e o furfural são obtidos. O vapor é condensado externamente para recolher esses produtos secundários. Subprodutos sólidos são removidos a partir da solução de AL em uma unidade de filtro-prensa.

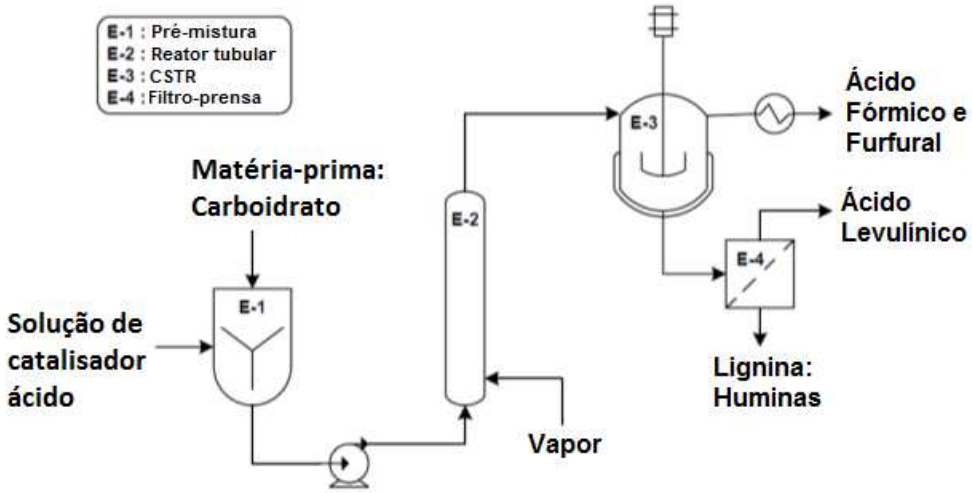


Figura 9 - Produção em regime contínuo de AL pela tecnologia Biofine. Fonte: Adaptado de GIRISUTA, 2007 apud FITZPATRICK, 1997.

Industrialmente, esta é a primeira planta em grande escala para conversão de biomassa lignocelulósica e foi construída em Caserta, na Itália (BOZELL *et al*., 2000; HAYES *et al*., 2005). Esta unidade processa matéria-prima proveniente de bagaço de tabaco local e lamas da indústria do papel. A planta é a aplicação da tecnologia Biofine e os principais produtos são AL e levulinato de etila, sendo que o último pode ser usado também como aditivo para combustível.

O rendimento deste processo pode alcançar 80 % do rendimento teórico máximo (que é de 72 %) e, com esses rendimentos, aproximadamente 50 % da massa de hexoses é transformada em AL, com 20 % sendo convertida em ácido fórmico e 30 % em resíduo sólido.

Na tecnologia Biofine, a utilização de biomassa residual como, por exemplo, resíduos agrícolas, está limitada a baixo rendimento líquido. Esta tecnologia, apesar de apresentar um processo viável para as biorefinarias, ainda carece de maior versatilidade quanto a utilização de outros tipos de biomassas.

Nesse sentido, o processo Dibanet obteve maiores rendimentos (70%) que o processo Biofine (57%), quando a biomassa residual foi utilizada como matéria-prima. Além disso, o processo Dibanet explora de forma mais eficiente o aproveitamento energético em seu processo, requerendo assim uma menor quantidade de energia para a obtenção e recuperação do AL.

De forma geral, este recurso energético aproveitado está associado à decomposição do peróxido de hidrogênio, que é utilizado em uma solução para a dissolução da lignina presente na biomassa residual. Esta decomposição caracteriza-se por um aumento na pressão do sistema e uma elevação na temperatura, que se origina da própria natureza exotérmica dessa decomposição.

O principal produto gerado neste processo é o AL, que provém da hidrólise ácida da celulose que, por sua vez, é conduzida em um reator *Continuous flow Stirred-tank Reactor* (CSTR) com uma mistura de polpa de celulose pré-tratada e ácido sulfúrico. Outros produtos obtidos neste processo são o ácido fórmico, lignina dissolvida e uma quantidade menor de açúcares (GIRISUTA *et al*., 2012).

3.3 TRANSFORMAÇÃO QUÍMICA DA BIOMASSA: OBTENÇÃO DA γ-VALEROLACTONA

O objetivo global da conversão de biomassa lignocelulósica para hidrocarbonetos combustíveis é a remoção de oxigênio, combinado com a formação de ligações C-C para controlar o peso molecular dos hidrocarbonetos finais, e também requerer uma menor quantidade de hidrogênio a partir de uma fonte externa (tal como a reforma a vapor do petróleo).

A estratégia para alcançar este objetivo é normalmente composta por dois grandes tipos de passos: (i) conversão da matéria-prima de biomassa lignocelulósica sólida para uma plataforma química líquida ou gasosa, que envolve a remoção parcial de oxigênio; e (ii) transformação catalítica desta plataforma química para o combustível de hidrocarboneto por reações de acoplamento C-C e a remoção da funcionalidade de

oxigênio restante (BOND *et al*., 2010).

Esta transformação química inicia-se a partir dos monômeros gerados da quebra dos polímeros da biomassa de segunda geração. Assim, podem ser de origem da celulose ou da hemicelulose, já que a complexidade da lignina a exclui destas operações químicas subsequentes.

Desta maneira, o monômero da celulose, a glicose, pode ser convertido em vários polialcoóis por hidrogenação. Muitos sistemas têm sido estudados para a hidrogenação de glicose utilizando tanto processos em batelada como processos contínuos.

A glicose e outros açúcares C_6 podem ser convertidos por desidratação em importantes moléculas plataforma, tais como 5-hidroximetilfurfural (HMF), e posteriormente em ácido levulínico e a γ-valerolactona. A reação de obtenção do HMF é demonstrada na Figura 10, onde a frutose é desidratada em reação de catálise ácida.

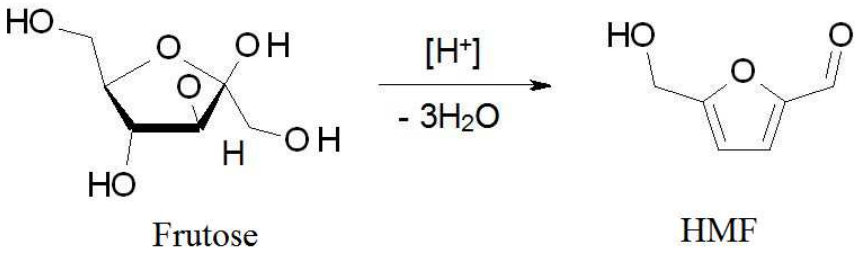


Figura 10 - Desidratação catalítica de açúcares para produção de HMF. Fonte: Adaptado de CLIMENT; CORMA; IBORRA, 2014.

A conversão da glicose em HMF acontece através do rearranjo da aldose em cetose, sendo este passo bastante lento em meio ácido. A glicose se transforma em frutose em uma solução de ácido sulfúrico a 1 M em 110-120 °C por 10 h. Assim, esta transformação de glicose para frutose pode limitar a produção de HMF e a formação de AL.

O HMF é uma molécula plataforma altamente reativa que pode ser transformada em vários produtos químicos por meio de condensação aldólica, oxidação, hidrogenação, hidrólise, eterificação e muitas outras reações. Os principais produtos obtidos por estas reações podem ser observados na Figura 11.

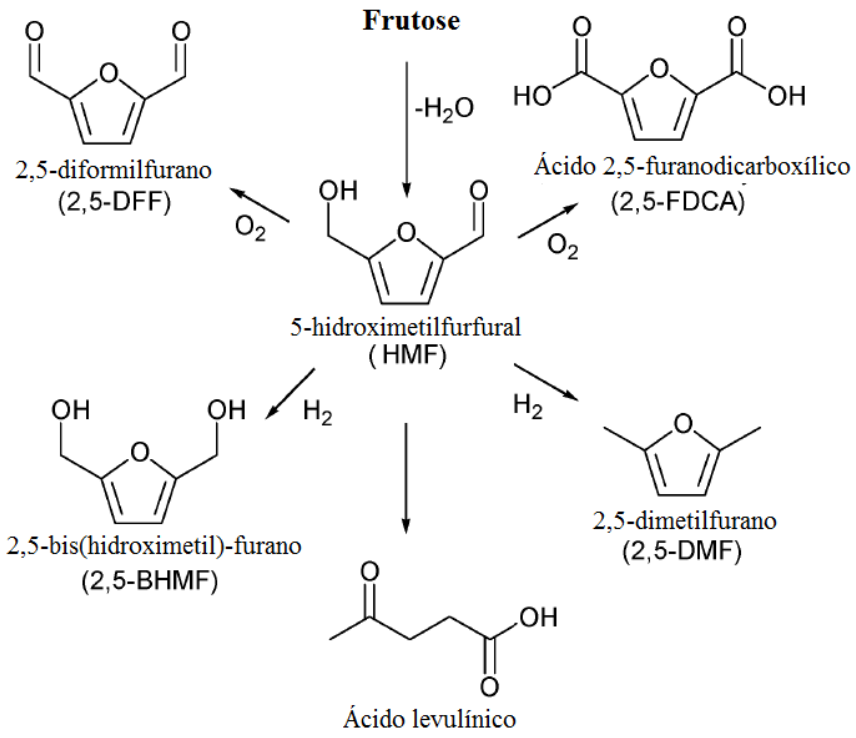


Figura 11 - Principais produtos que podem ser obtidos a partir do HMF. Fonte: Adaptado de GALLEZOT, 2012.

As moléculas derivadas do HMF, como é o caso do ácido levulínico, 2,5-bis (hidroximetil)-furano (2,5-BHF), 2,5-diformilfurano (2,5-DFF) e o ácido 2,5-furanodicarboxílico (2,5-FDCA) foram identificadas por DAM e colaboradores (1986) como intermediários químicos muito promissores obtidos pela conversão catalítica de hidratos de carbono com base nas unidades C_6.

A Figura 12 apresenta uma rota para obtenção do AL a partir da celulose. Como ilustrado, a celulose pode ser convertida em açúcares de baixo peso molecular por hidrólise usando um catalisador ácido. A decomposição catalisada por ácido dos fragmentos de açúcares (por exemplo, glucose) leva a formação de 5-hidroximetil-2-furaldeído, o qual pode ser hidratado novamente para formar o ácido levulínico e o ácido fórmico.

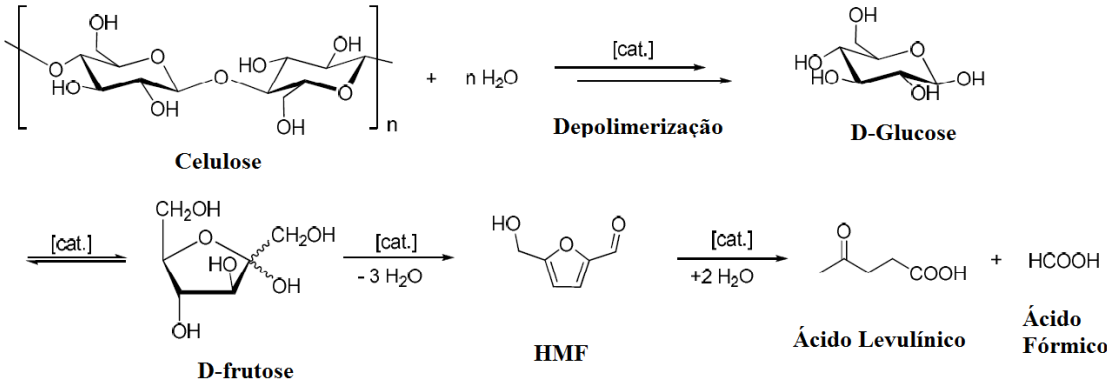


Figura 12 - Obtenção de AL a partir de celulose, pela rota do HMF. Fonte: Adaptado de YAN; ANHUI, 2011.

A hemicelulose, assim como a celulose, através de suas unidades monoméricas com açúcares C_5, também pode ser transformada pelo processo de hidrólise em furfural, que por sua vez é hidrogenado e convertido por hidratação em AL. As duas rotas principais para obtenção de AL a partir dos açúcares da biomassa lignocelulósica são apresentadas na Figura 13.

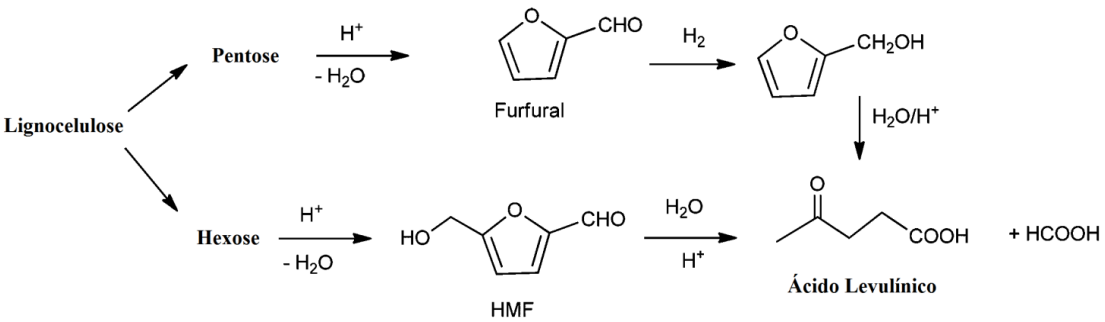


Figura 13 - AL produzido a partir do HMF e furfural, que são provenientes de açúcares da biomassa. Fonte:Adaptado de RICHEL; PAQUOT, 2012.

O AL, também conhecido como ácido 4-oxopentanóico, é uma molécula plataforma com cinco carbonos, um grupo carbonílico e um grupo carboxílico. A presença de ambos os grupos resulta em padrões de reatividade importantes para produção de diversos outros produtos. Uma vez que o AL é um composto altamente polar e que é facilmente solúvel em água, etanol, éter dietílico, acetona e muitos outros solventes orgânicos, torna-se também um versátil intermediário.

Esta estrutura de carbonos funcionais é muito valiosa para um intermediário químico na fabricação de extensores de combustível, polímeros biodegradáveis, herbicidas, antibióticos e compostos de 5 carbonos. A Tabela 2 especifica as características principais do AL.

Tabela 2 - Propriedades físicas do ácido levulínico (HORVARTH, 2008).

Ácido Levulínico (AL)	
Propriedades	**Valores**
Ponto de Ebulição	245-246 °C
Ponto de Fusão	33,5 °C
Massa Molecular	116,11 g/mol
Densidade	1,14 cm^3/g
Solubilidade em água, éter e etanol	Muito solúvel

Em uma pesquisa realizada pela *National Renewable Energy Laboratory* (NREL) e *Pacific Northwest National Laboratory* (PNNL) (WERPY, T. AND PETERSEN *et al*., 2004) o AL foi alocado como um dos doze blocos de construção provenientes de conversões químicas ou biológicas da biomassa. A seleção final das 12 moléculas começou com uma lista de mais de 300 candidatas.

Com relação à relevância desta molécula, pode-se notar que o AL é uma molécula plataforma que apresenta grande potencial energético para ser convertida em diversos outros intermediários químicos. Em processos subsequentes é possível obter produtos químicos de alto valor agregado. Na Figura 14 são apresentadas as moléculas que podem ser obtidas por conversão direta através do AL.

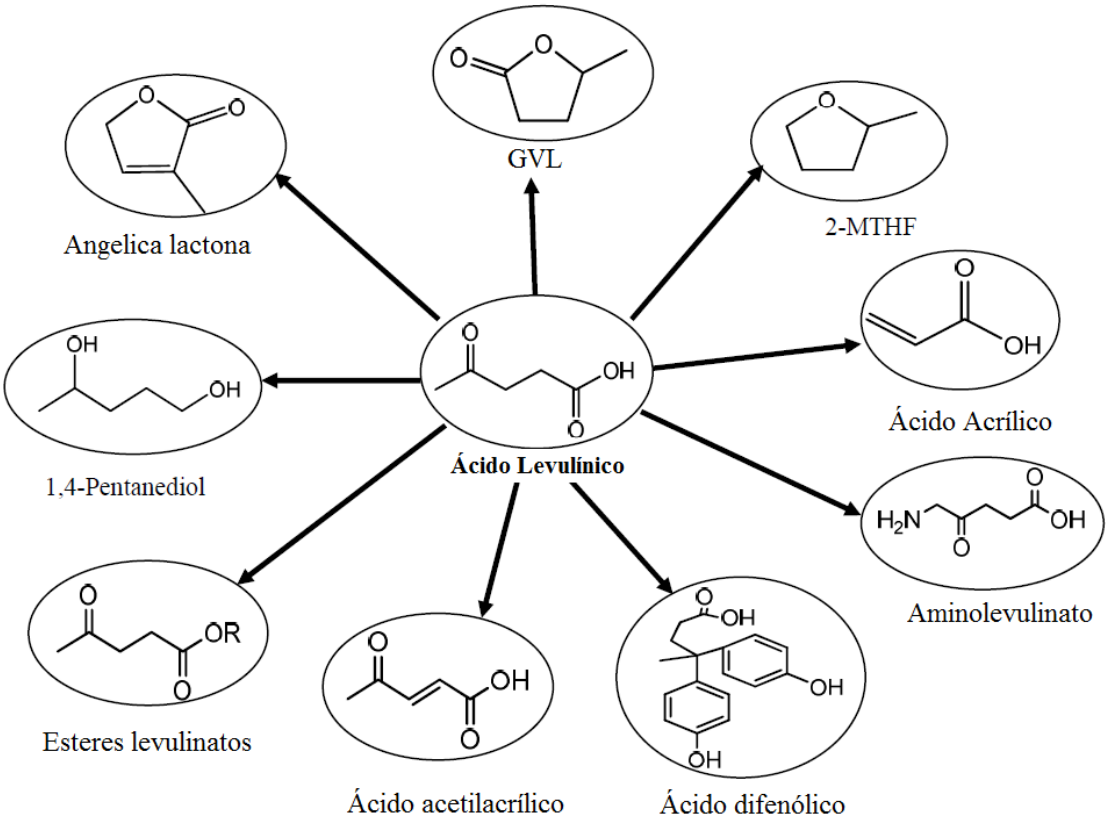


Figura 14- Intermediários químicos obtidos a partir de ácido levulínico. Fonte: PRITCHARD *et al.*, 2015.

Dentre as moléculas que podem ser obtidas a partir do AL, a GVL destaca-se por sua importância no cenário energético e no de produtos químicos. A rota para obtenção da GVL a partir de AL tem sido estudada desde 1909 e ganhou uma extrema importância nas últimas duas décadas.

Nestes últimos anos, diversos experimentos apresentaram bons resultados na conversão do AL em GVL. Sabe-se que o AL pode ser hidrogenado para formar a GVL na presença de catalisadores de metais nobres, como o Ru, Pd e Pt. Estes catalisadores permitem que em sua superfície a molécula de AL seja hidrogenada para formar GVL.

Na Figura 15 são apresentadas duas rotas para a conversão de AL em GVL: por redução do AL ou por redução dos seus ésteres, que são gerados a partir da esterificação do AL e alcoóis com poucos carbonos, como é o caso do metanol, etanol, butanol, álcool sec-butílico etc. (CHIA; DUMESIC, 2011; ALONSO; WETTSTEIN; MELLMER; *et al.*, 2013; YANG *et al.*, 2013)

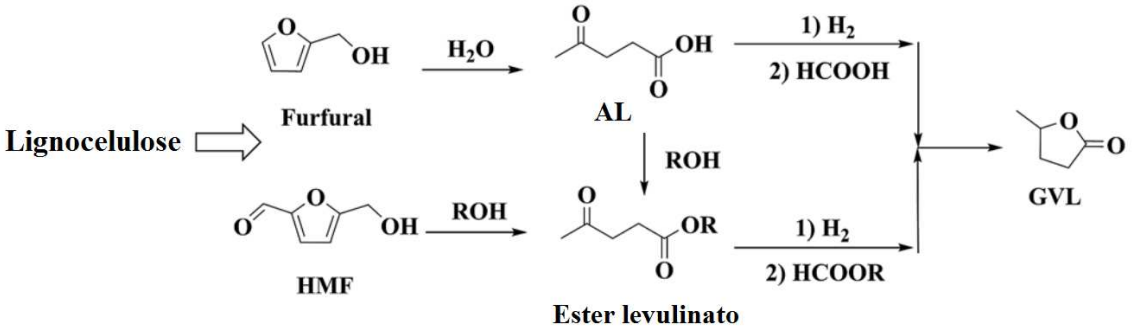


Figura 15 - Intermediários químicos obtidos a partir de ácido levulínico e obtenção de GVL.Fonte : adaptado de LV *et al*., 2015.

Estas reações são conduzidas em temperaturas relativamente baixas (373-543 K), pressões elevadas (50-150 bar) e catalisadores homogêneos e heterogêneos têm sido estudados para estes processos.

O AL é sólido a temperatura ambiente, assim, diferentes solventes, tais como éter etílico, dioxano e água, podem ser usados na dissolução do mesmo.

Serrano-Ruiz e colaboradores (2010) estudaram a hidrogenação do AL a GVL obtendo 97% de conversão a GVL após 2h de reação. Estes resultados foram obtidos utilizando catalisadores Ru/C a 423 K e 35 bar.

A evolução deste processo de obtenção da GVL provém de um vasto histórico de realizações científicas e desenvolvimento tecnológico que buscaram a otimização das condições reacionais, em especial, dos catalisadores.

3.4 PROPRIEDADES E APLICAÇÕES DA γ-VALEROLACTONA

A γ-valerolactona apresenta uma série de características que, somadas, conferem o status de produto sustentável, além de ser de grande utilidade prática para diversos setores. Estes aspectos a qualificam para o uso tanto na produção de energia como na de produtos de consumo à base de carbono. Ademais, a GVL é propícia para fácil armazenamento e transporte, pois possui baixa pressão de vapor, garantindo assim baixa capacidade de volatilização. Ela possui um baixo ponto de fusão, alto ponto de ebulição e temperatura de inflamabilidade elevada. Além destas peculiaridades, a GVL não

apresenta reatividade quando colocada em contato com a água e com o oxigênio em condições ambientes (HORVÁTH *et al*., 2008).

Na Tabela 3 são apresentados os valores referentes às propriedades físicas da GVL.

Tabela 3 - Propriedades físicas da γ-valerolactona. Fonte: Adaptado de HORVÁTH, 2008.

γ -valerolactona (GVL)	
Propriedades	**Valores**
Ponto de Ebulição	207 °C
Ponto de Fusão	31 °C
Massa Molecular	100,116 g/mol
Densidade	1,0465 cm^3/g
Pressão de Vapor	0,65 kPa

As aplicações da GVL no mercado são variadas e se estendem desde o mercado de biocombustíveis e solventes até ao de insumos químicos para fins diversos, como é para fabricação de perfume.

O uso direto da GVL foi testado por Horváth e colaboradores (2008) como um aditivo da gasolina. Neste trabalho, uma mistura com 10 % (volumétrica) de GVL e 90 % (volumétrica) de gasolina apresentou uma octanagem de 89,2. Este resultado foi muito próximo ao obtido quando o etanol foi utilizado para fazer a mesma mistura (89,3). Neste mesmo estudo, pode-se observar que a pressão de vapor da mistura da GVL é menor que a do etanol, metanol, éter metil-terc-butílico (MTBE) e éter etil-terc-butílico (ETBE). Este fato corrobora que este combustível tem um melhor desenvolvimento nos motores.

A utilização direta da GVL também foi experimentada no mercado de solventes. A GVL tem apresentado boa performance quando comparada aos solventes tradicionais. Muitas pesquisas têm sido conduzidas com este fim, como é o caso do estudo de ISMALAJ e colaboradores (2014), que utilizaram GVL em substituição aos solventes tradicionais e obtiveram resultados classificados entre bons e excelentes. O grupo de pesquisa do professor Dumesic (2013) também utilizou a GVL como co-solvente no

processamento da biomassa, obtendo com isso um resultado ecoeficiente do ponto de vista sustentável e econômico, isto porque as rotas anteriores utilizavam ácidos muito concentrados para o processo de hidrólise da biomassa.

Ao avaliar as rotas de obtenção de combustíveis, observou-se uma versatilidade da GVL à produção destes, que alcançou desde alcanos líquidos com 8 átomos de carbono a alcanos com 27 átomos de carbono. Esta atuação precursora da GVL é importante para a produção de gasolina e diesel com átomos de carbono C_8-$C1_6$ (BOND *et al*, 2010), C_9- C_{18} (SERRANO-RUIZ *et al*., 2012) e C_9 (BOND *et al*, 2010). A GVL também é precursora dos ésteres valéricos (SERRANO-RUIZ *et al*., 2012) e isômeros de butenos (BOND *et al*., 2010; LANGE *et al*., 2010).

A obtenção de combustíveis líquidos a partir da GVL segue duas rotas principais. A primeira consiste na descarboxilação do ácido pentanóico o qual é obtido pela abertura do anel da GVL. Esta etapa leva à formação de butenos que, posteriormente, sofrem oligomerização e são convertidos em hidrocarbonetos de cadeia mais longa. Já na segunda rota, ocorre também a abertura do anel da GVL, no entanto, o ácido pentanóico formado é hidrogenado ao invés de ser descarboxilado. Na etapa seguinte, ocorre a reação de cetonização para a formação de hidrocarbonetos de cadeias mais longas.

Adicionalmente às aplicações apresentadas, muitos intermediários químicos de alto valor agregado podem ser obtidos pela GVL. A Figura 16 apresenta algumas dessas rotas que produzem químicos para diversos setores do mercado.

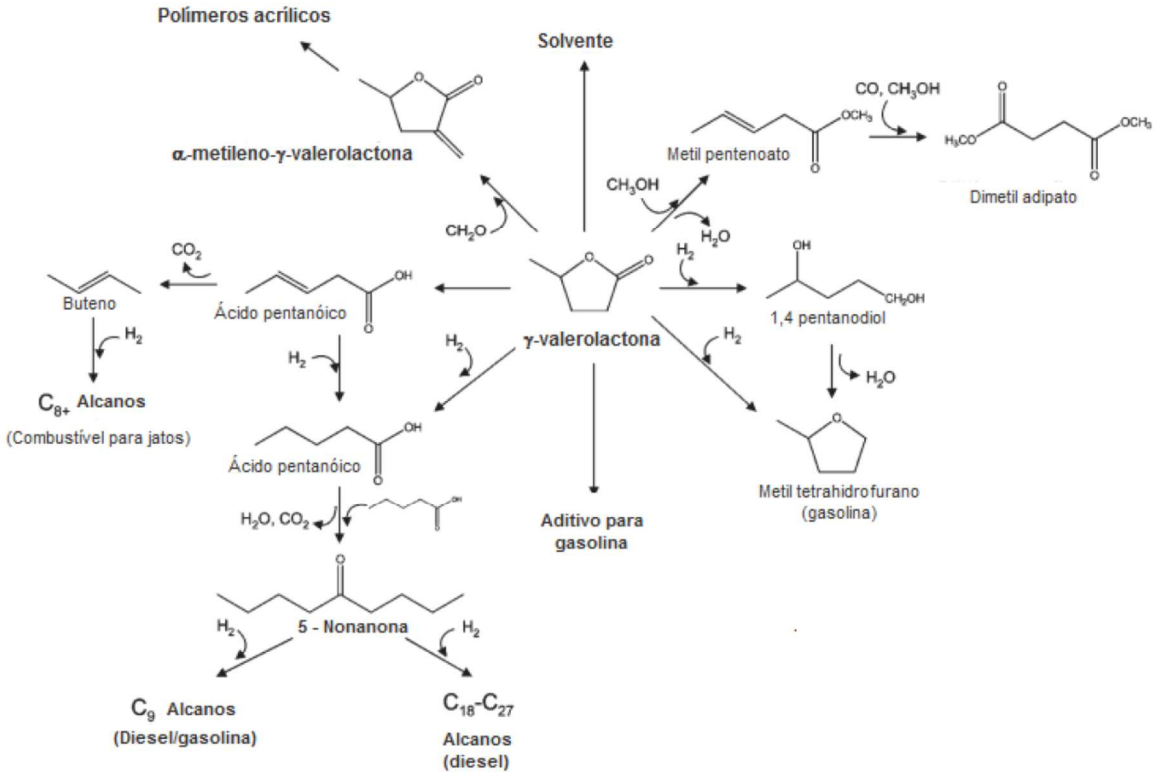


Figura 16 - Reações de conversão da γ-valerolactona e suas aplicações. Fonte: Adaptado de BOND *et al.*, 2010.

Desta forma, as características e a aplicabilidade da GVL ganham cada vez mais relevância devido à origem sustentável e à diversidade de aplicações que são possíveis. Na Figura 17 é apresentado um esquema que integra vários mercados que são atendidos pelo uso da GVL. Este esquema evidencia a importância deste bioderivado como bloco de construção para diversos mercados do setor químico.

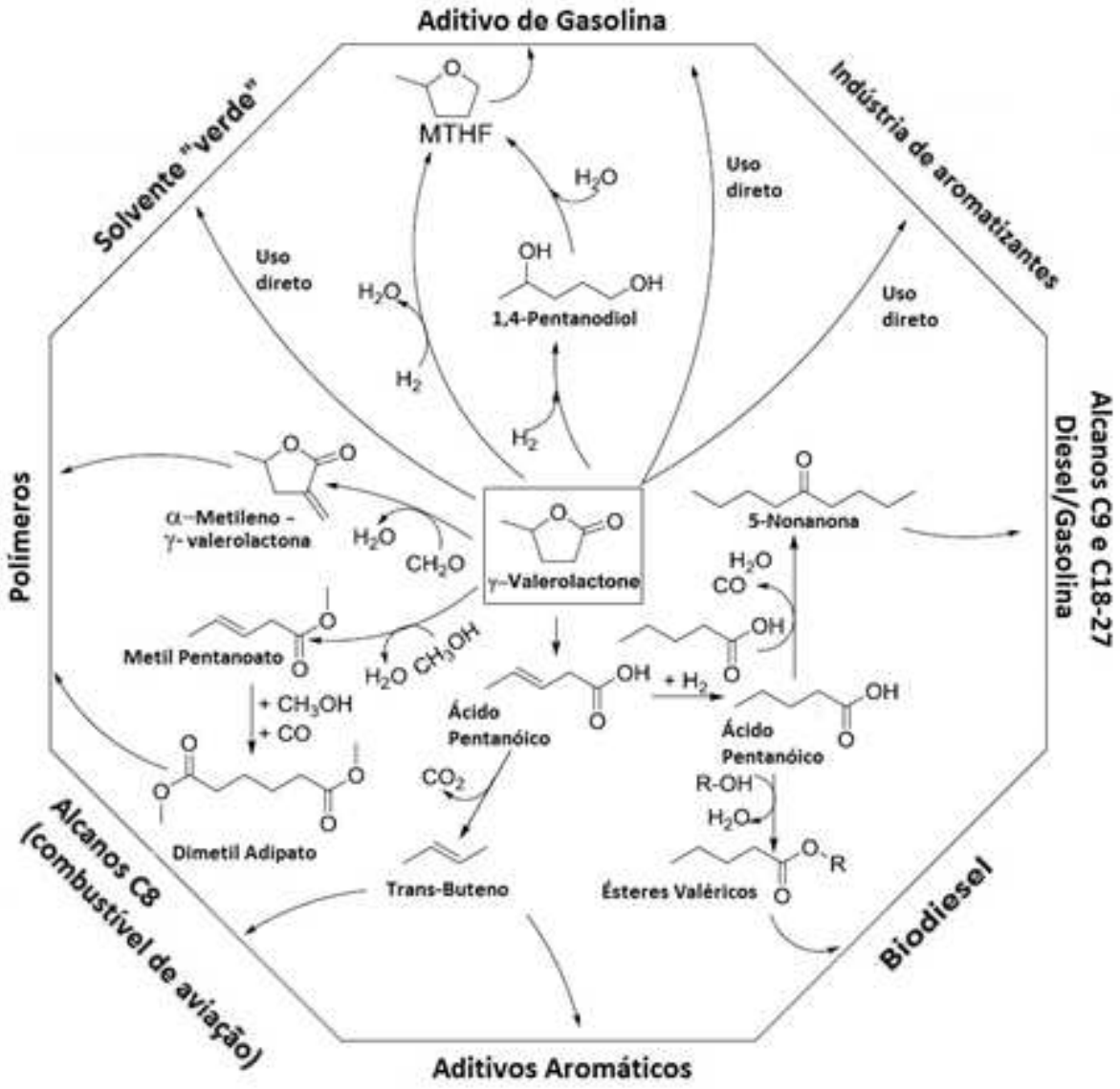


Figura 17 - Uso do GVL e seus derivados. Fonte: HENGST, 2015 apud Rinaldi 2015.

3.5 CATALISADORES E PROCESSOS CATALÍTICOS

Os catalisadores, em geral, são destinados para uma atividade fim que envolve a capacidade moderada de interação com um substrato para permitir a posterior formação de um produto. Esta interação deve ser no mínimo moderada, para que assim ocorra o mecanismo de formação do produto. No entanto, caso seja muito elevada, ocorrerá bloqueio dos seus sítios ativos em decorrência da adsorção. Esta é uma característica observada para se analisar o desempenho dos catalisadores metálicos (LECLERCQ *et*

al., 1979).

Historicamente, a hidrogenação de AL tem sido estudada com catalisadores à base de metais de transição, tanto homogêneos quanto heterogêneos. Desde 1909, a hidrogenação de AL a GVL tem sido relatada usando um catalisador de Ni-Raney em fase gasosa, a 250 °C (HENGST, 2015 apud SABATIER; MAILHE, 1909). Já em 1930, Schutte e Thomas utilizaram um catalisador de Ni-Raney a 220 °C para esta hidrogenação e obtiveram rendimentos de 94%. Na sequência, Christian e colaboradores (1947) investigaram a síntese GVL utilizando óxido de platina como catalisador e éter dietílico como solvente, obtendo rendimentos de 87%.

Nas últimas décadas, a hidrogenação de AL a GVL tem recebido atenção usando catalisadores suportados à base de Ru, Pd e Pt em modos de reação contínuos e descontínuos, a temperaturas de reação entre 25 °C e 220 °C e pressões de hidrogênio até 100 bar. Na maioria dos estudos, vários alcoóis, água ou diferentes éteres foram utilizados como solventes e também há algumas publicações sobre hidrogenação livre de solvente (YAN; LIN; LIU, 2009; GALLETTI *et al*., 2012).

Al-Shaal e colaboradores (2012) testaram Ru suportado em carvão ativado, Al_2O_3, TiO_2 e SiO_2 como catalisadores para a síntese de GVL. As reações foram realizadas em autoclave utilizando diferentes solventes. Uma conversão de 100 % de AL e seletividade a GVL de 98 % foi atingida após 2 h, usando 1-butanol como solvente, uma pressão de hidrogênio de 20 bar e uma temperatura de reação de 130 °C.

Em relação à estabilidade dos catalisadores, em especial no caso dos de Ru, esta pode ser melhorada usando de sistemas bimetálicos. YANG e colaboradores (2013) investigaram Ru-Ni/OMC (ordenado de carbono mesoporoso) e verificaram que não há perda de desempenho catalítico após 15 reciclagens durante hidrogenação do AL.

Catalisadores de Ru/TiO_2 foram testados em condições de 200 °C, 40 bar H_2, 1,4-dioxano como solvente e este estudo mostrou a sinterização de partículas de Ru após a primeira execução catalítica (LUO *et al*, 2015). Porém, com o uso de ligas bimetálicas de Ru-Pd/TiO_2 para os testes catalíticos, observou-se que não há crescimento do tamanho de partícula e a atividade manteve-se por 3 ciclos.

Catalisadores à base de Pd ou Pt, muitas vezes apresentam uma elevada atividade catalítica para a hidrogenação de AL. No entanto, eles também podem catalisar a hidrogenação de GVL a 2-metiltetra-hidrofurano (MTHF) ou 1,4 -

pentanodiol, portanto, diminuindo a seletividade para GVL (SERRANO-RUIZ *et al*., 2010; UPARE *et al*., 2011).

No caso dos catalisadores bifuncionais (Ru -Re/C , Pd -Re/C, Pt -Re/C), estes apresentaram um aumento na atividade para a hidrogenação de GVL a 1,4-pentanodiol e MTHF (160 °C , 150 bar H_2) (SERRANO-RUIZ *et al*., 2010; UPARE *et al*., 2011).

Christopher e Hutcherson (2004) relataram testes com o CO_2 supercrítico com catalisador de Ru/Al_2O_3, neste mesmo sentido também foi desenvolvido o estudo de Bourne (2007) com o catalisador de Ru/SiO_2. Nestes experimentos foram obtidas conversões e rendimentos de AL de até 100%, utilizando um fluxo contínuo (200 °C e 100 bar) e um reator em batelada (200 °C e 250 bar)(BOURNE *et al*., 2007).

A hidrogenação de AL a GVL pode utilizar como fonte de hidrogênio o ácido fórmico, alcoóis via reação Meerwein-Ponndorf-Verley ou uma fonte externa. Neste trabalho foi utilizado uma fonte externa de hidrogênio.

3.5.1 HIDROGENAÇÃO EXTERNA DE AL A GVL

Em uma abordagem com aplicações industriais de AL, a produção contínua de GVL tem muitas vantagens em comparação aos processos em batelada. Atualmente, existem apenas alguns estudos voltados para a hidrogenação contínua de AL a GVL. (BOURNE *et al*., 2007; UPARE *et al*., 2011; MOHAN *et al*., 2014; TUKACS *et al*., 2014).

A pesquisa de Poliakoff (2007) avaliou a reação a 200 °C e 100 bar em CO_2 supercrítico, usando um catalisador de Ru em SiO_2 em um fluxo contínuo (BOURNE *et al*., 2007). Tukaca e colaboradores (2013) testaram Ru/C, Pd/C e catalisadores de Ni-Raney a 100 °C e 100 bar. A adição de um ligante de fosfina teve um efeito positivo sobre a conversão de AL (de 83% para 98%) usando o catalisador de Ru/C.

O catalisador de Ru/C tem sido o catalisador mais ativo e estável, mas a sustentabilidade desses estudos tem sido limitada devido à utilização de 1,4-dioxano como solvente (UPARE *et al*., 2011). Neste sentido, observa-se uma tendência ao uso de solventes “verdes” como o etanol e a água, ou mesmo a remoção do solvente (CHIA; DUMESIC, 2011; AZADI *et al*., 2012; ALONSO; WETTSTEIN; DUMESIC, 2013; SHIMIZU *et al*., 2014)

A estabilidade do catalisador é uma questão importante relativa à hidrogenação do AL, especialmente para os catalisadores de metais não nobres usando uma configuração de fluxo contínuo. A desativação dos catalisadores foi observada por Putrakumar (2014) no catalisador de Cu/Al_2O_3 por e Mohan e colaboradores (2014) no catalisador de Ni/H-ZSM5. A desativação destes catalisadores pode ser inibida, provavelmente, se estes forem usados em processos industriais.

3.5.2 UTILIZAÇÃO DE ÁCIDO FÓRMICO COMO FONTE DE HIDROGÊNIO

A utilização de ácido fórmico (AF) como fonte de hidrogênio elimina a necessidade de uma fonte externa, pois o AF é coproduzido em quantidade equimolar com o AL durante a hidrólise ácida da biomassa. Assim, esta geração de hidrogênio para a reação seria um processo *in situ*. O uso de AF como uma fonte de hidrogênio pode ser a chave para uma produção mais sustentável e mais eficiente do GVL.

Dois mecanismos de reação são propostos para essa hidrogenação (JAROSLAV HORVAT, BRANIMIR KLAID, 1985; DU *et al*., 2011). No primeiro mecanismo, o ácido fórmico é decomposto cataliticamente sobre as partículas metálicas em CO_2 e H_2. Neste mecanismo, o hidrogênio molecular permanece adsorvido resultando em duas formações metal-hidrogênio (M-H), onde a hidrogenação de AL ocorre na sequência do mecanismo de hidrogenação clássica. Num segundo mecanismo, AL é hidrogenado por uma hidrogenação de transferência de ácido fórmico adsorvidos em superfícies metálicas (DU *et al*, 2011).

3.5.3 ALCOÓIS COMO DOADORES DE HIDROGÊNIO VIA REAÇÃO MEERWEIN-PONNDORF-VERLEY

Recentemente, a conversão de AL e seus ésteres à GVL por meio de hidrogenação de transferência foi descrita por Chia e Dumesic (2011) como uma alternativa para a reação de hidrogenação clássica. A produção GVL através da redução de Meerwein-Ponndorf-Verley é benéfica porque os óxidos de metal de baixo custo ou zeólitos podem ser utilizados como catalisadores (TANG *et al*., 2014; WANG; JAENICKE; CHUAH, 2014).

Neste processo o óxido de metal mais ativo para a hidrogenação de transferência foi o ZrO_2 (rendimento de GVL de até 85 % utilizando 2-butanol e butil-levulinato, a

150 °C durante 16 h) e rendimentos de GVL de 98 % foram obtidos usando Zr-zeólita beta (ácido levulínico, 2-butanol, 120 °C , 11 h). A utilização do catalisador de Ni-Raney produziu rendimentos de 100% de GVL a partir de etil-levulinato a 25 °C, durante 9 h e usando 2-propanol como solvente (YANG *et al*., 2013).

3.5.4 CATALISADORES METÁLICOS E BIMETÁLICOS NÃO NOBRES

A maioria dos catalisadores utilizados na hidrogenação do ácido levulínico a γ-valerolactona são catalisadores de rutênio, irídio, paládio, platina dentre outros metais preciosos. As principais desvantagens do uso de catalisadores de metais nobres são os seus custos elevados e a limitação de suas reservas minerais. Em decorrência disto, o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos de metal não nobre torna-se de grande relevância para a consolidação desta rota.

Diversas pesquisas buscaram desenvolver melhores catalisadores de metais não nobres para concorrer com os catalisadores tradicionais. Neste sentido, uma das técnicas realizadas na preparação dos catalisadores é a inserção de um segundo metal para aumentar a atividade destes, por exemplo, o catalisador de Ni-Mo/C apresenta bons resultados na conversão do AL em GVL, enquanto que o catalisador de Mo/C não demonstra atividade para esta conversão.

Uma das características dos metais de transição, por exemplo, dos grupos 4, 5 e 6, é ter o orbital d incompleto, fazendo com que haja um maior potencial para adsorver substratos. No caso do uso de catalisadores de molibdênio suportado em carvão ativo, as reações de hidrogenólise são preferências às reações de hidrogenação. Com isto, a inserção de um segundo metal no catalisador promoveria uma moderação da sua reatividade, conduzindo assim a uma modificação na seletividade da reação (ALONSO *et al*., 2010; WETTSTEIN *et al*., 2012).

Dentre os catalisadores de metais não nobres testados na reação de hidrogenação do AL a GVL, destacam-se os bimetálicos a base de carvão. Neste sentido, os metais não nobres mais promissores apresentados às alternativas de metais nobres são o níquel e o cobre, quando estes são adicionados como um segundo metal na estrutura do catalisador (SHIMIZU *et al*., 2014).

O catalisador de Ni-Mo/C tem vasta aplicabilidade, desde a indústria petrolífera

à indústria de alimentos. Diversos processos são apresentados como tendo este catalisador em grande potencial, como é o caso de processos de hidrossulfurização (LAINE *et al*., 1992), hidrodescloração de DDT (PIECHOCKI; GRYGLEWICZ; GRYGLEWICZ, 2009), hidrogenação de lactose e hidrogenação de CO (ZHAO *et al*., 2010).

Nestes processos o catalisador de Ni-Mo/C destacou-se por seu baixo custo, estabilidade e disponibilidade. Laine e colaboradores (1992) também reportou um processo de sinergia existente no catalisador de Ni-Mo/C em reações de hidrodessulfurização. Outro aspecto deste catalisador é a resistência ao envenenamento quando comparado com catalisadores de metais nobres (PIECHOCKI *et al*., 2009).

Recentemente, catalisadores baseados em Ni e Cu têm sido estudados para a hidrogenação de AL a GVL (CHIA; DUMESIC, 2011; YANG *et al*., 2013; MOHAN *et al*., 2014; OBREGÓN *et al*., 2014; SHIMIZU *et al*., 2014; TUKACS *et al*., 2014). Manzer (2004) investigou um catalisador de Ni suportado em carbono e 1,4-dioxano como solvente (150 °C, 2 h, 55 bar H_2). Em comparação com outros metais (Ir , Rh , Pd , Ru , Pt , Re), que foram testados sob as mesmas condições, Ni mostrou tanto a menor conversão de AL (5 %) como a menor seletividade GVL (20 %). O catalisador bimetálico de Ni-MoOx/C (SHIMIZU *et al*., 2014) e Ni-Cu/Al_2O_3 (OBREGÓN *et al*, 2014) foram testados a temperaturas de reação elevadas (250 °C), pressões moderadas de H_2 (50 a 60 bar) e com ambos os catalisadores foram obtidos rendimentos de GVL de mais de 90 %.

O presente trabalho testou catalisadores de metais não nobres (Ni-Mo/C, Cu-Mo/C, Fe-Mo/C, Zn-Mo/C e Mo/C) na hidrogenação do AL a GVL com o objetivo de compará-los às alternativas comerciais (Ru/C e Pd/C). Diversos parâmetros foram testados para alcançar maiores conversões e seletividades. Desta forma, pode-se constatar que catalisadores de baixo custo podem apresentar um elevado potencial de aplicação industrial frente aos catalisadores de metais nobres usados convencionalmente.

3.6 CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES

Os catalisadores deste trabalho foram caracterizados através da redução a temperatura programada (RTP), análise textural pelo procedimento desenvolvido por Brunauer, Emmet e Teller (BET) para obtenção de área, espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX), de difração de raios-X (DRX) e análise termogravimétrica por adsorção de n-butilamina seguida por dessorção termoprogramada (DTP) para obtenção da quantidade dos sítios ácidos.

3.6.1 - CARACTERÍSTICA DOS CATALISADORES DE METAIS NOBRES (Ru/C e Pd/C)

Os catalisadores de metais nobres utilizados neste trabalho foram caracterizados pelas técnicas de fluorescência de raios-x e temperatura de redução programada. Estes dados foram obtidos das especificações técnicas do fabricante Degussa para os catalisadores de Ru/C e Pd/C.

A técnica de fluorescência de raios-x foi utilizada para analisar a composição química dos catalisadores de Ru/C e Pd/C. Os resultados das quantidades relativas de cada metal são semelhantes para os dois catalisadores, conforme Tabela 4.

Tabela 4 - Composição química dos catalisadores de Ru/C e Pd/C.

Catalisador	Metal (%)	Carbono (%)
Ru/C	5	95
Pd/C	5	95

A partir destes resultados de caracterização, pode-se prever a razão efetiva para o aumento da atividade catalítica de Ru/C. Yan e colaboradores (2009) avaliaram diversas composições para impregnação de metais sobre os suportes. Estas análises obtiveram como melhores resultados a composição de 5% de Ru em suporte de carvão ativo. Esta combinação obtida foi estabelecida por um equacionamento entre partículas de tamanho pequeno e um alto grau de dispersão do metal na superfície do suporte (YAN *et al.*, 2009).

Além desta análise, foi realizada pelo fabricante, a análise do perfil de redução dos catalisadores de rutênio e paládio. Na Figura 18 este perfil pode ser verificado, bem como, as temperaturas de redução dos metais.

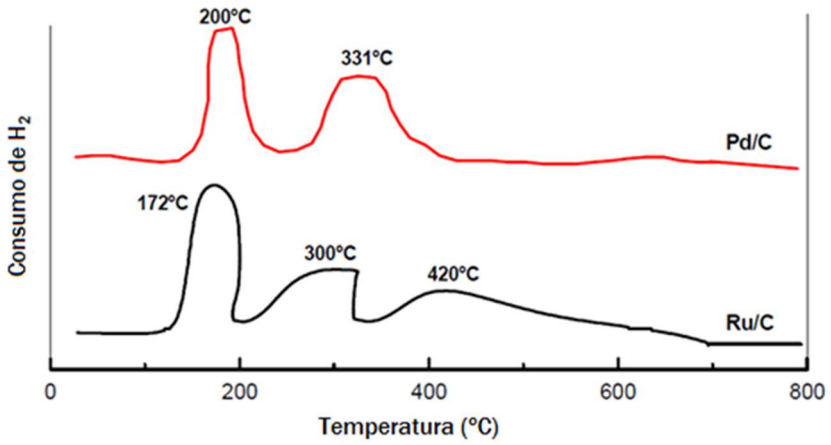


Figura 18- Perfil de redução dos catalisadores de Ru/C e Pd/C.

Os resultados obtidos nas análises de RTP das amostras dos catalisadores metálicos comerciais são corroborados com dados da literatura para catalisadores de Ru/C e Pd/C utilizados em reações de hidrogenação (LEDERHOS; L'ARGENTIÈRE; FÍGOLI, 2005; LEDERHOS *et al*., 2006).

O catalisador de rutênio apresentou três picos bem definidos sugerindo a redução total das espécies de rutênio. Enquanto que o catalisador de Paládio apresentou dois picos definidos.

3.6.2 - CARACTERÍSTICAS DOS CATALISADORES de Ni-Mo/C, Fe-Mo/C, Cu-Mo/C, Zn-Mo/C e Mo/C

3.6.2.1 ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA (FRX)

As quantidades relativas dos metais, assim como a razão entre eles podem ser verificadas na Tabela 5. Estes dados, obtidos por FRX, foram compilados a fim de conhecer a composição química do catalisador e comparar a razão teórica com a razão real dos metais. Assim, pode ser demonstrado a exatidão do método de preparo dos catalisadores.

As razões dos catalisadores contendo níquel e zinco foram as mais próximas do valor teórico (0,4), que é uma razão muito utilizada no ramo industrial (GONÇALVES,2012 apud LI, FENG *et al*, 2013). No caso dos catalisadores contendo cobre e ferro, os valores ficaram mais baixos, 0,33 e 0,32 respectivamente.

Neste processo de preparação, Gonçalves (2012) explicou que as espécies formadas pelos metais podem não estar totalmente dispersas na superfície do suporte com molibdênio. Isto se deve a um bloqueio nos poros ou pode ter relação com o carreamento na penúltima etapa de filtração.

Tabela 5 - Análise química dos catalisadores de metais não nobres via FRX. Fonte: GONÇALVES, 2012.

Relação Atômica	Teórico	Real	Teórico	Real	Teórico	Real	Teórico	Real
M/(M+Mo)=	0,4	0,37	0,4	0,35	0,4	0,33	0,4	0,32
	Catalisadores							
	Ni-Mo/C		**Zn-Mo/C**		**Cu-Mo/C**		**Fe-Mo/C**	
Quantidade	%		%		%		%	
	Mo	59,5	**Mo**	61,5	**Mo**	63,6	**Mo**	64,5
Metal=M	**Ni**	34,8	**Zn**	33,3	**Cu**	31,0	**Fe**	30,2
	Si	4,2	Si	3,9	Si	4,0	Si	4,1
	Ca	0,4	Ca	0,37	Ca	0,38	Ca	0,35
	Ti	0,41	Ti	0,42	Ti	0,4	Ti	0,4
	Al	0,37	Al	0,36	Al	0,4	Al	0,45
	Fe	0,22	Fe	0,2	Fe	0,2		

A análise da composição química do carvão é apresentada na Tabela 6. Estes resultados revelam a presença de óxidos de silício, cálcio, titânio, alumínio e ferro. A possibilidade de minerais associados à exploração de outro bem mineral é uma característica comum, como pode ser visto pela presença de minerais associados ao carbono (LUZ, 2005).

Tabela 6 - Análise química do carvão impregnado. Fonte: GONÇALVES, 2012.

Elemento	%
C	96,6
Si	0,3-0,4
Ca	0,01-0,015
Ti	0,015-0,02
Al	0,02-0,03
Fe	0,002-0,003

O equacionamento da **Erro! Fonte de referência não encontrada.** com a Tabela 6 considera todos os metais com a adição do carvão. Desta forma, é possível saber a quantidade percentual de metal no catalisador. No caso do molibdênio, houve uma variação entre 1,9-2,1%. Os metais Ni, Zn, Cu e Fe variaram em torno de 0,9-1,1 %.

3.6.2.2 ANÁLISE DE ÁREA ESPECÍFICA (BET)

A análise de área superficial dos catalisadores é necessária para saber sobre a efetiva incorporação dos metais na superfície do catalisador.

A Tabela 7 apresenta os catalisadores bimetálicos com áreas específicas menores que o catalisador de Mo/C. Da mesma forma, pode ser observado que o este catalisador monometálico tem área específica menor que o MoO_3. Este comportamento é dissertado por Gonçalves (2012) como sendo devido à deposição de óxidos metálicos nos poros do suporte, de forma que esta oclusão parcial dos poros impacta na queda do valor da área superficial (AFZAL; MAHMOOD, 1994).

Tabela 7 - Área específica referente aos catalisadores de metais não nobres. Fonte: GONÇALVES, 2012.

Catalisador	Área específica BET (m^2/g)
Mo/C	354
Ni-Mo/C	291
Zn-Mo/C	291
Cu-Mo/C	224
Fe-Mo/C	275

Na Figura 19 pode ser observado que o tamanho das partículas impacta na capacidade do suporte adsorvê-las. Deste modo, as partículas menores são melhores para esta incorporação no suporte. A melhor dispersão das espécies metálicas no suporte acontece no pH entre 2-3, pois as espécies aniônicas do molibdênio são adsorvidas preferencialmente sobre superfícies ácidas. (ZDRAZL, 1994; ZDRAZIL, 1996; E. HILLEROVA, H. MORISHIGE, K. INAMURA, 1997; YAN *et al*., 2013b).

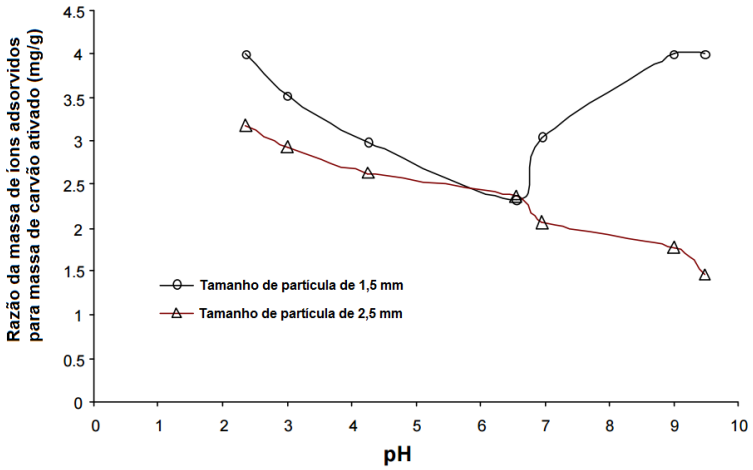


Figura 19 - Efeito do pH da solução sobre a adsorção de íons de molibdênio em solução aquosa. Fonte: DERAKHSHI, GHAFOURIAN *et al*, 2009.

3.6.2.3 ANÁLISE DA ESTRUTURA POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Os resultados obtidos através da técnica de difração de raio-x estão ilustrados nas Figuras 21, 23 e 24. A partir desta análise pode ser identificada todas as fases cristalinas presentes nos catalisadores.

Na análise estrutural do carvão ativo não foi identificado nenhuma espécie cristalina, indicando assim uma estrutura amorfa.

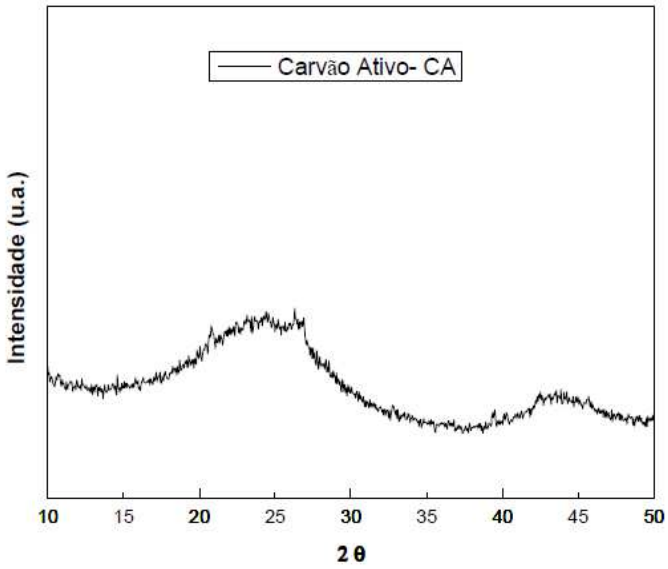


Figura 20 - Análise de DRX do carvão ativo. Fonte: GONÇALVES, 2012.

A Figura 21 apresenta, na estrutura do carvão ativado, uma quantidade de heteroátomos, como o oxigênio, nitrogênio e o hidrogênio, que estão quimicamente ligados à sua estrutura, e também com compostos inorgânicos presentes como cinza.

Na superfície do carvão existem grupos doadores de prótons e doadores de elétrons, conferindo características ácidas e básicas de Bronsted. As ácidas associam-se às funções como: ácidos carboxílicos, fosfatos, peróxidos e fenóis; já as propriedades básicas estão associadas às funções como éter, cetonas, lactonas e aminas (BANDOSZ E ANIA, 2006; BANDOSZ, 2009).

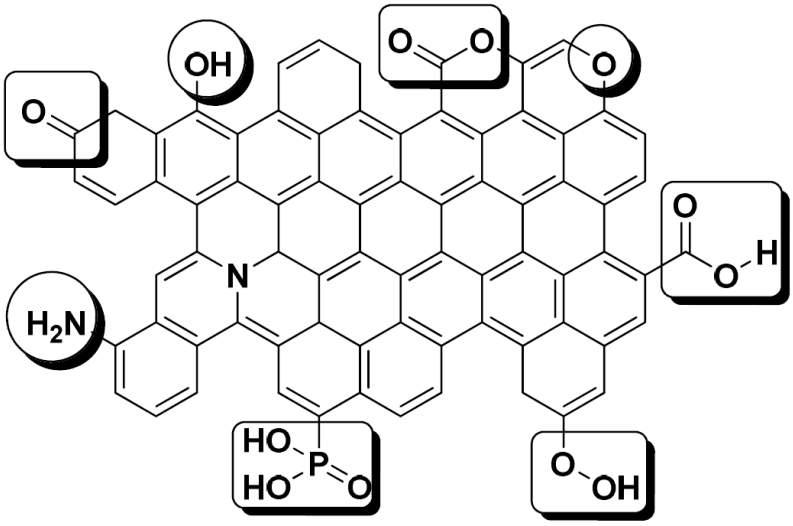


Figura 21 - Principais funções químicas na superfície do carvão ativo. Fonte: BANDOSZ e ANIA, 2006.

Nas análises subsequentes, os picos cristalinos característicos de cada catalisador são devidos as impregnações dos metais sobre o suporte. A identificação destes picos foi feita por comparação com os padrões do banco de dados existentes no JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction) (GONÇALVES, 2012)

Os resultados obtidos com o catalisador Mo/C apresentam principalmente picos indicativos das espécies MoO_3 e MoO_2 (Figura 22). Este padrão estrutural tem suporte em estudos sobre impregnação de molibdênio em carvão ativo pelo método lama. (DELPORTE *et al*., 1995; ZDRAZIL, 1996).

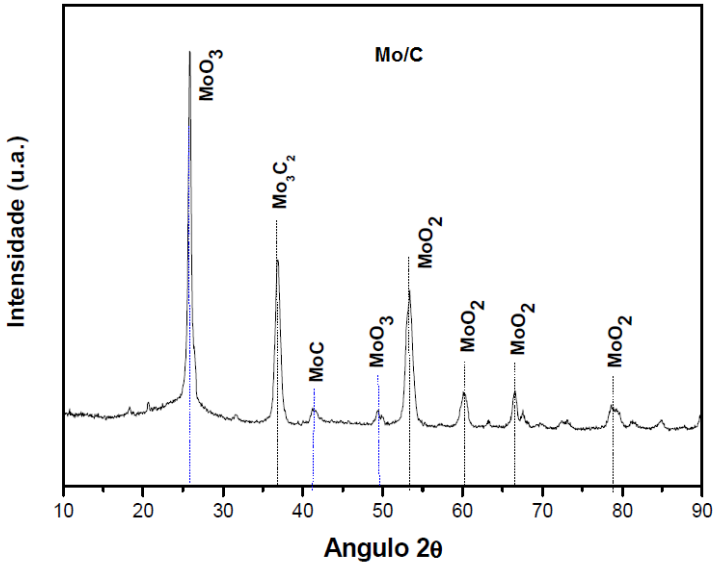


Figura 22 - Análise de DRX do catalisador Mo/C. Fonte: GONÇALVES, 2012.

.

As espécies cristalinas referentes ao catalisador de níquel podem ser vistas na Figura 23. Esta análise indica que houve interação significativa entre os átomos de molibdênio e níquel no suporte. Isto pode ser constatado pela presença de estruturas cristalinas de MoO_3, MoO_2, Mo_3C_2, NiC e a formação da liga Ni-Mo, que são decorrentes da redução de α-$NiMoO_4$ (ABDELDAYEM, 2008). Esta análise também apresenta um perfil semelhante aos resultados obtidos por Dominguez (2009) e Rodriguez (2002).

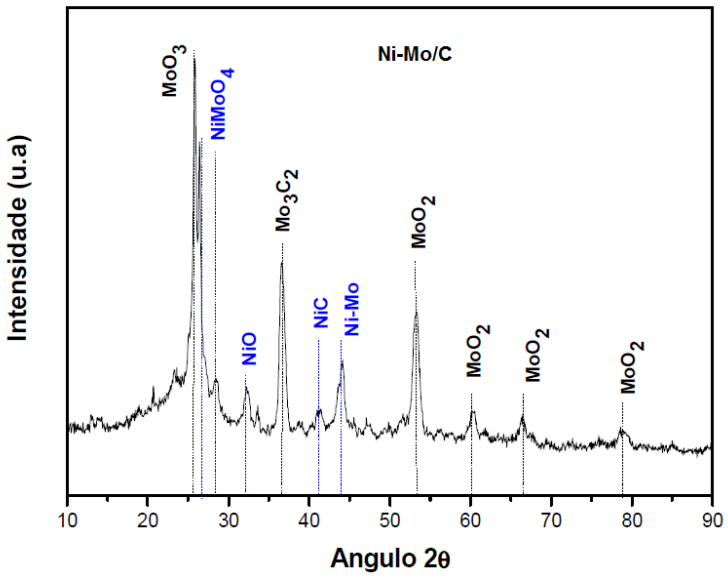


Figura 23 - Análise de DRX do catalisador Ni-Mo/C. Fonte: GONÇALVES, 2012.

Estas análises apresentaram um padrão na formação das estruturas cristalinas e das ligas, como pode ser observado nas Figuras apresentadas. Todos catalisadores apresentaram a formação de MoO_3, MoO_2, Mo_3C_2, que são características das estruturas do catalisador de Mo/C. Sendo assim, na Tabela 8 são apresentadas as ligas e espécies formadas que são peculiares dos catalisadores estudados.

Tabela 8 - Ligas e espécies características dos catalisadores de metais não nobres. Fonte: GONÇALVES, 2012.

	Ni-Mo/C	**Fe-Mo/C**	**Cu-Mo/C**	**Zn-Mo/C**
Ligas	Ni-Mo	Fe-Mo	Cu-Mo	Zn-Mo
Espécies	α-$NiMoO_4$;NiC	α-$FeMoO_4$	α-$CuMoO_4$	α-$ZnMoO_4$

Os difratogramas dos demais catalisadores apresentaram estruturas semelhantes e foram alocados no Anexo A para serem consultados.

O catalisador de Zn-Mo/C apresentou resultados que convergiram com as análises dos catalisadores de Ni-Mo/C e Mo/C, com estruturas semelhantes. A formação da liga Zn-Mo e a espécie oxidada $ZnMoO_4$ aparecem na estrutura. Estes resultados são amparados pelo estudo de Muramatsu (2007).

O perfil obtido pelo difratograma referente ao catalisador de Cu-Mo/C é compatível com os resultados acima, pois a formação das espécies MoO_3, MoO_2 e Mo_3C_2 podem ser verificadas. Também houve formação da espécie Cu-MoO_4 e da liga Cu-Mo. Os estudos sobre o preparo e a análise de catalisadores de Cu-Mo também acompanham esta análise (ZHAO *et al*., 2010).

A estrutura cristalina do catalisador de Fe-Mo/C também apresenta o mesmo perfil dos catalisadores de Mo/C, Ni-Mo/C, Zn-Mo/C e Cu-Mo/C. A presença das espécies de Fe_2O_3, Fe_2O_4, Fe_2MoO_x e da liga Fe_2Mo_3 são comparáveis aos trabalhos feitos com catalisadores de Fe-Mo/C (MA *et al*., 2006; PUELLO-POLO; BRITO, 2008).

3.6.2.4 ANÁLISE DO PERFIL DE REDUÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA (RTP)

O perfil de redução dos catalisadores foi determinado pela técnica de redução à temperatura programada. Os resultados foram agrupados de forma sequencial de impregnação na Tabela 9 e os picos relativos ao consumo de hidrogênio na análise de RTP são apresentados na Figura 24 - Perfil de redução dos catalisadores M-Mo/C. Fonte: GONÇALVES, 2012.. O MoO_3 é seguido pelo catalisador monometálico Mo/C, que por sua vez é seguido pelos catalisadores bimetálicos.

Tabela 9 - Análises por TPR para o sistema de catalisadores M-Mo/C. Fonte: GONÇALVES, 2012.

Amostras	Temperatura de redução (°C)	
MoO_3	439	738
Mo/C	351	555
Ni-Mo/C	395	545
Zn-Mo/C	496	590
Cu-Mo/C	335	550
Fe-Mo/C	-	560

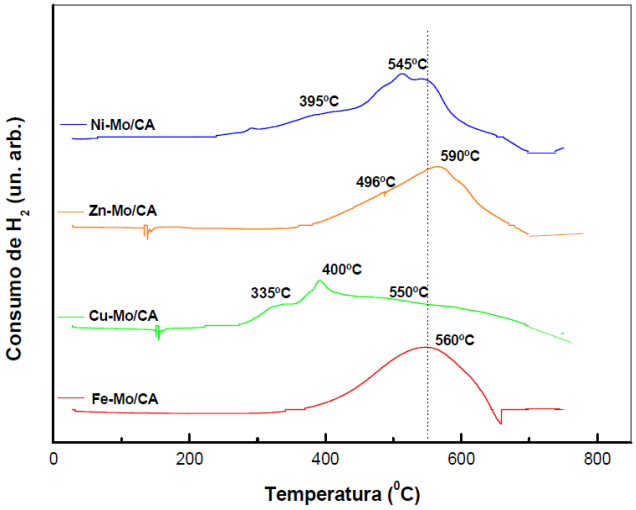


Figura 24 - Perfil de redução dos catalisadores M-Mo/C. Fonte: GONÇALVES, 2012.

A temperatura de redução dos catalisadores foi de 550 °C. Acima desta temperatura pode ocorrer um processo de sinterização da fase metálica, o que pode reduzir a dispersão de metais e afetar a atividade catalítica. Portanto, durante os procedimentos reacionais, esta fase experimental foi limitada por este fenômeno.

A principal diferença na caracterização dos catalisadores está relacionada com o perfil de redução destes. A maioria dos catalisadores de Ni e de Cu são reduzidos a 550 °C, enquanto que os catalisadores à base de Zn e Fe não são. Estes resultados podem explicar a conversão de AL, que só foi significativa com o uso de catalisadores à

base de Ni e Cu. O catalisador Ni-Mo/C e o Cu-Mo/C apresentaram picos significativos de redução a temperaturas inferiores a 550 °C, indicando uma estrutura metálica predominante nas condições utilizadas para reduzir os metais para utilização subsequente na hidrogenação de AL. Isto pode explicar sua alta seletividade a GVL. Por outro lado, o Zn-Mo/C e Fe-Mo/C apresentaram picos significativos de redução a temperaturas superiores a 550 °C, indicando que estes catalisadores foram apenas parcialmente reduzidos nas condições utilizadas no presente trabalho, provavelmente, mostrando as fases de óxido de metal sobre a superfície. Estes resultados podem explicar a inatividade do Zn-Mo/C e Fe-Mo/C na hidrogenação de AL.

3.7 A INFLUÊNCIA DA SOLUBILIDADE NO MEIO REACIONAL

Inicialmente, a partir da lei de Henry pode-se prever o comportamento deste sistema, pois a quantidade de gás dissolvido no líquido é proporcional à pressão parcial deste gás sobre o líquido. Esta lei pode ser expressa pela Equação 1.

$$P = K.X \qquad \text{Equação 1}$$

Onde P é a pressão parcial do gás, X representa a solubilidade do gás no líquido e K é uma constante de proporcionalidade, que depende da temperatura, do tipo de gás e da fase líquida.

Deste modo, um aumento na pressão parcial do gás produz um aumento na solubilidade do mesmo no líquido, como pode ser visto na Figura 25.

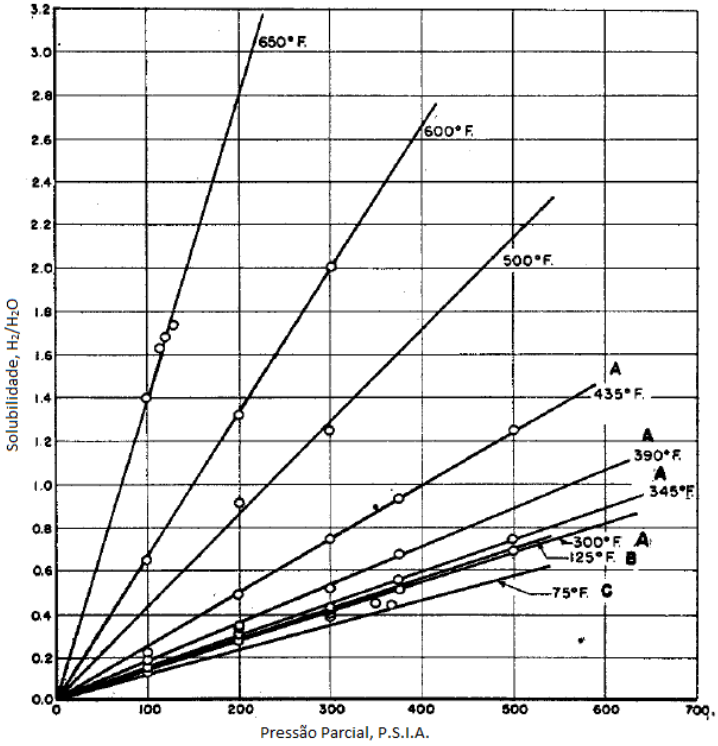


Figura 25 - Solubilidade do hidrogênio em água com variação da pressão. Fonte: PRAY; SCHWEICKERT; MINNICH, 1952.

Em relação à temperatura, este mesmo aumento normalmente proporciona um decréscimo na solubilidade, pois quanto maior a energia fornecida ao gás, maior será a tendência deste gás escapar da solução para um meio com maior grau de liberdade.

Entretanto, o hidrogênio gasoso apresenta um comportamento diferente do convencional em relação à temperatura. Um dos primeiros trabalhos que demonstra esse comportamento foi publicado por Pray *et al* (1951). Neste artigo foi observado que a lei de Henry funcionou bem para temperaturas abaixo de 100 º C; acima deste valor, um aumento de temperatura produziria um aumento na solubilidade do hidrogênio em água. A Figura 26 apresenta os experimentos realizados.

.

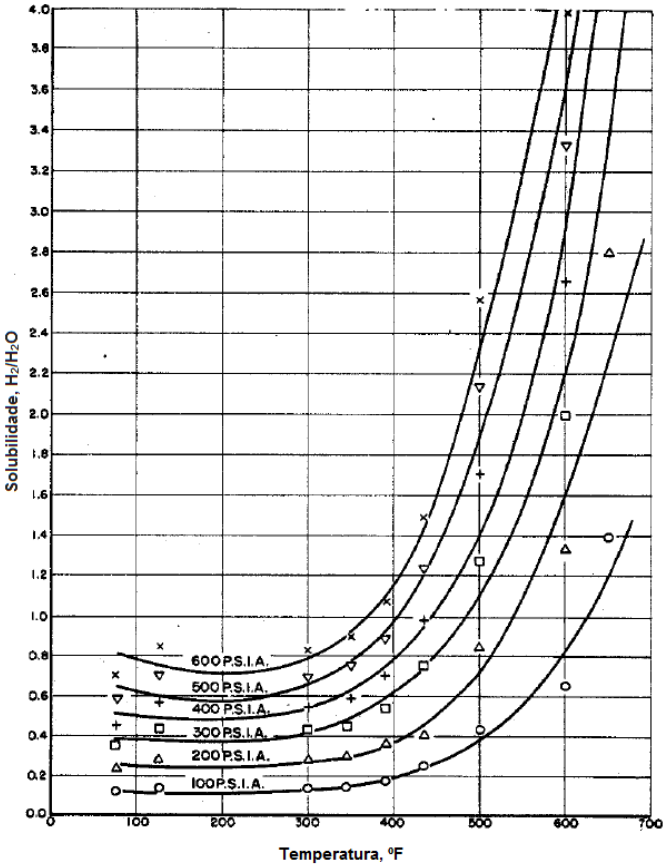


Figura 26 - Solubilidade do hidrogênio em agua com variação da temperatura. Fonte: PRAY; SCHWEICKERT; MINNICH, 1952.

Capítulo 4

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho foram avaliados o desempenho e as características dos catalisadores heterogêneos de metais nobres da Degussa Brasil, tais como o Ru/C e o Pd/C, bem como os catalisadores de metais não nobres de Ni-Mo/C, Zn-Mo/C, Cu-Mo/C, Fe-Mo/C e Mo/C.

Experimentalmente, foram realizados os testes catalíticos em batelada e a quantificação dos produtos obtidos da hidrogenação do ácido levulínico, em especial a GVL.

O preparo e a caracterização dos catalisadores foram realizados no Laboratório de Reatividade de Hidrocarbonetos, Biomassa e Catálise (LARHCO), previamente, durante outro projeto de tese (GONÇALVES, 2012). A avaliação destes procedimentos foi necessária para alcançar um entendimento mais aprofundado sobre os processos reativos que envolveram os catalisadores estudados.

Este capítulo tem a proposta de descrever a aplicação dos métodos empregados nos processos de preparação, caracterização, redução, reatividade e quantificação desses catalisadores.

4.1 REAGENTES

4.1.1 REAGENTES UTILIZADOS NO PREPARO DOS CATALISADORES (GONÇALVES, 2012)

Os reagentes utilizados no preparo dos catalisadores são mostrados na Tabela 10.

Tabela 10 - Reagentes utilizados no preparo dos catalisadores.

Reagente	Grau de pureza (%)	Procedência
Carvão Ativo	≥99	REAGEN
Trióxido de Molibdênio [MO_3]	99,5	Sigma-Aldrich
Solução de NH_4OH (30% de NH_3)	99	VETEC
Nitrato Férrico [$Fe(NO_3)_3 . 9H_2O$]	≥99	VETEC
Nitrato de Níquel [$Ni(NO_3)_2 . 6H_2O$]	≥97	VETEC
Nitrato de Zinco [$Zn(NO_3)_2 . 6H_2O$]	≥98	VETEC
Nitrato de Cobre [$Cu(NO_3)_2 . 3H_2O$]	≥99	VETEC

4.1.2 REAGENTES E GASES UTILIZADOS NO TESTE CATALÍTICO E NAS ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS (GONÇALVES, 2012)

Os materiais usados durante o procedimento experimental estão listados na Tabela 11.

Tabela 11 - Reagentes e gases utilizados no teste catalítico e nas análises cromatográficas.

Reagente	Grau de pureza (%)	Procedência
Hidrogênio	99,99	Linde
Hélio	99,99	Linde
Nitrogênio	99,99	Linde
Ácido levulínico	99	Sigma-Aldrich
Álcool metílico	99,8	Sigma-Aldrich
1,4-Dioxano	98	Sigma-Aldrich

4.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.2.1 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES (GONÇALVES, 2012)

Os catalisadores foram preparados seguindo os procedimentos descritos nas etapas 1 e 2 (Gonçalves, 2012). A primeira etapa é caracterizada pela impregnação com óxido de molibdênio, enquanto que a segunda se diferencia pela adição de nitrato metálico. Na segunda etapa, ocorre o equacionamento das quantidades dos sais de

níquel, zinco, cobre e ferro empregados. Para calcular a quantidade dos metais utilizados nos catalisadores metálicos bifuncionais foi adotada a relação molar Metal / (Metal + Molibdênio) = 0,4.

1ª Etapa – Método Lama

Inicialmente, foram pesados 50,0160 g de carvão ativo em pó (C.A.) para posterior tratamento térmico em mufla sem fluxo de gás. O processo iniciou-se com a temperatura ambiente. A rampa de temperatura foi configurada para uma taxa de 10 ºC/min até atingir a temperatura de 450 ºC. A duração do processo foi de 2 horas.

Após o esfriamento do C.A., foram pesados direto no balão de 250,0 mL, a quantidade de 10,0344 g de C.A. para o preparo do catalisador. Na sequência, foi pesado em um frasco, 50 g de MoO_3 e transferido quantitativamente para o balão de fundo redondo contendo o C.A. por sucessivas lavagens, usando aproximadamente 100,0 mL de água deionizada. O pH da solução foi confirmado com o uso de papel indicador na faixa entre 2 a 3. A mistura ficou sob agitação magnética por 24 horas a temperatura ambiente. Depois de concluído este período, a mistura foi rotaevaporada sob pressão reduzida em banho maria de 70 ºC até a secagem do material.

2ª Etapa – Método adaptado de Variação de pH

Em um frasco foi pesada a quantidade de 6,93 mmols de $[Ni(NO_3)_2.6H_2O]$, $[Zn(NO_3)_2.6H_2O]$, $[Cu(NO_3)_2.3H_2O]$ ou $[Fe(NO_3)_3.9H_2O]$. Esta quantidade foi necessária para obter a relação (Metal / Metal + Mo) = 0,4 para cada catalisador. Estes nitratos foram transferidos para um bequer onde se adicionou água deionizada até a solubilização total. Em seguida, a solução recebeu gotas de hidróxido de amônio a 30 % até a formação de um precipitado. A este foi então adicionado mais NH_4OH, aproximadamente 50,0 mL para a dissolução do mesmo e transferência para o balão contendo o suporte impregnado com MoO_3. O pH da solução foi confirmado, com o uso de papel indicador na faixa de 11 e 12.

A mistura ficou sob agitação magnética por 24 horas a temperatura ambiente. Após este período, a mistura foi rotoevaporada sob pressão reduzida e em banho maria a 70 ºC até a secagem parcial do material, que ao final ficou com aspecto de lama. O

procedimento foi repetido adicionando mais 100,0 mL de água deionizada para mais uma vez rotoevaporar a mistura. Por fim a massa de catalisador obtida foi submetida à filtração utilizando funil de Buchner e kitassato com água deionizada. A última etapa realizada foi a calcinação dos catalisadores em mufla sem fluxo de gás. Uma rampa de temperatura foi configurada para uma taxa de 10 ºC/min até atingir a temperatura de 450 ºC, com duração total do processo de 2 horas.

4.3 TESTES CATALÍTICOS

Inicialmente os catalisadores passaram por um processo de redução para a ativação dos catalisadores. Neste procedimento, um reator de vidro foi preenchido com uma determinada massa de catalisador na faixa de 0,2 a 0,25 mg, situada entre duas camadas de lã de vidro (2,0 cm cada) de modo a sustentar o catalisador em uma determinada posição. Foram colocadas também esferas de vidro na parte superior e inferior do leito para uma melhor distribuição.

A unidade de redução é apresentada na Figura 27. Esta é composta pelo controlador de temperatura, o forno, a unidade de vidro e a mangueira de gás.

Figura 27 - Unidade de redução dos catalisadores.

Após a análise dos catalisadores pela técnica de redução à temperatura programada (RTP) foi obtido o perfil de redução dos mesmos. Isto permitiu criar um procedimento para os experimentos de redução dos metais. Neste método, os catalisadores sofreram um tratamento a 550 ºC por 30 minutos com uma taxa de aquecimento moderada sob fluxo contínuo de H_2 para ocorrer a redução dos sítios metálicos. As configurações para a etapa de redução são apresentadas na Tabela 12.

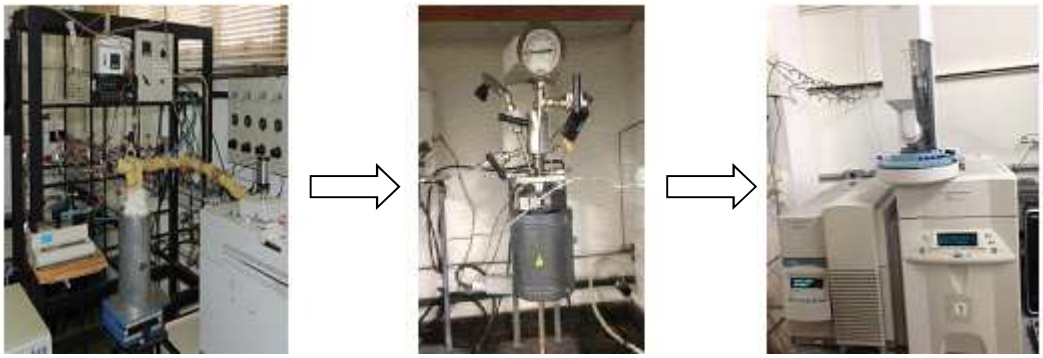
Tabela 12 - Condições operacionais para a redução dos catalisadores preparados.

Gás	Fluxo (mL min^{-1})	Taxa(°C min^{-1})	T max (°C)	Tempo (min)
H_2	40	10	550	80

Após a etapa de redução, os catalisadores foram cuidadosamente transferidos para o reator Parr de 100,0 mL sem exposição ao ar. Neste procedimento, 4,0000 g de ácido levulínico foram diluídos em 40,00 mL de 1,4-dioxano e a solução foi introduzida no mesmo reator que continha o catalisador já reduzido. Em seguida, foram realizadas

três purgas com hidrogênio para eliminar o ar interno, sob pressão de 100 bar de H_2. As reações foram conduzidas entre 60 e 200 °C e 30 e 100 bar. Após o tempo de reação estabelecido, 2 horas, o reator foi resfriado até à temperatura ambiente. Foram testados os solventes água, dioxana e metanol. Ao final da reação o produto foi centrifugado a fim de separá-lo do catalisador.

A Figura 28 apresenta as imagens referentes às etapas de redução, reação e análise, bem como todo o aparato instrumental utilizado.



(a) **(b)** **(c)**

Figura 28 - Esquema representativo das etapas relativas a redução (a), reação (b) e análise dos dados no cromatógrafo (c).

4.4 CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS

As análises por Cromatografia em Fase Gasosa de Alta Resolução acoplada a Espectrometria de Massas CGAR-EM foram realizadas em cromatógrafo Agilent modelo 6850 acoplado a um detector de massas Agilent modelo 5973 com ionização por impacto de elétrons a 70 eV, utilizando modo de varredura. O gás de arraste utilizado foi hélio (0,9 mL/min) com uma razão de split de 1:100. O injetor foi operado a 280 °C e a interface a 290 °C. A varredura foi efetuada na faixa de massa de 40 a 300 Daltons. O volume de injeção foi de 1,0 μL, usando diclorometano como solvente. As análises foram realizadas com a utilização da coluna capilar HP-5 MS, 5% fenil metil

siloxano, 30 m x 250 μm x 0,25 μm. A rampa de temperatura foi configurada de 80 °C a 220 °C a 10 °C min^{-1}.

A identificação dos produtos presentes foi realizada por comparação dos espectros de massas obtidos com os espectros dos padrões existentes no banco de dados disponível (biblioteca de espectros Wiley 275). Complementarmente, foi observada a presença de sinais característicos, como o pico do íon molecular e o pico base de cada componente.

4.5 MÉTODO DE QUANTIFICAÇÃO DOS PRODUTOS

A quantificação da amostra foi feita preliminarmente por titulação ácido/básico com solução de NaOH 0,1 mol L^{-1} padronizada e fenolftaleína como indicador. Após a neutralização do AL, as amostras foram analisadas por cromatografia gasosa.

Construiu-se uma curva analítica para quantificação dos produtos da hidrogenação do ácido levulínico. Esta curva é descrita na Tabela 13 e apresentada no apêndice A, onde cada concentração é associada às suas respectivas massas.

A concentração obtida do produto encontra-se na faixa de 2000 ppm, por exemplo, 2232 ppm foi a concentração referente a conversão de 94% de AL em GVL com catalisador de Ru/C.

Tabela 13 - Descrição dos valores de concentração obtidos para o preparo da curva analítica.

conc.(ppm)	GVL (ul)	Etanol (ul)	Massa (g)
500	100	900	0,0005
1000	200	800	0,0010
1500	300	700	0,0015
2000	400	600	0,0020
2500	500	500	0,0025

A conversão do ácido levulínico ($X_{AL\,\%}$) foi calculada empregando-se a Equação 2:

$$X_{AL\%} = 100x\left(\frac{\eta_{ALo} - \eta_{ALi}}{\eta_{ALo}}\right) \qquad \text{Equação 2}$$

Onde (η_{ALo} -η_{ALi}), é o número de mols de AL produzido e η_{ALo} é o número de mols de AL iniciais.

A Seletividade a GVL ($S_{GVL\%}$) foi calculada empregando-se a Equação 3.

$$S_{GVL\%} = 100x\left(\frac{\eta_{GVL}}{\eta_{ALo} - \eta_{ALi}}\right) \qquad \text{Equação 3}$$

Onde η_{GVL}, é o número de mols de GVL produzidos em um determinado tempo e (η_{ALo} -η_{ALi}) é o número de mols de AL convertidos (número de mols de AL iniciais menos número de mols de AL no meio reacional) em um determinado tempo.

4.6 REUTILIZAÇÃO DE CATALISADORES

A catálise heterogênea permite que o catalisador seja facilmente separado da fase líquida devido a seu estado sólido. Este processo de reutilização é iniciado após o fim de cada reação.

Inicialmente, o catalisador foi separado de seu meio reacional por centrifugação. e em seguida, o mesmo sofreu um processo de secagem em estufa a 120 °C por 2 horas. Por fim, o catalisador recuperado foi mantido em dessecador por 6h para reutilização posterior.

Capítulo 5

RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 AVALIAÇÃO DE CATALISADORES DE METAIS NOBRES NA HIDROGENAÇÃO DO AL A GVL

Os testes catalíticos com os catalisadores de metais nobres foram realizados seguindo as seguintes etapas: Primeiro foi montado um sistema (reator/controlador) prelimitar sem agitação automática e com limitação de pressão de até 80 bar para hidrogenação do ácido levulínico. Este sistema foi utilizado para realizar os testes deste item e os primeiros testes do item 5.2. O segundo passo seguiu os procedimentos reacionais adotados na literatura (Tabela 14) para determinar as condições reacionais. Por último, foram realizados testes com pressão máxima para o sistema com o objetivo de obter GVL com o catalisador de Pd/C e aumentar a conversão com o catalisador de Ru/C.

5.1.1 TESTES CATALÍTICOS COM CATALISADORES DE Ru/C E Pd/C

Este item do trabalho avaliou a hidrogenação do AL a GVL com a utilização dos catalisadores comerciais de Ru/C e Pd/C. Estes catalisadores foram avaliados em relação à conversão de AL e à seletividade a GVL.

A Tabela 14 apresenta os resultados em duas etapas. Na primeira etapa, os experimentos foram feitos a 130 ºC, 30 bar e com solvente 1,4 dioxano. Na segunda, com a intenção de obter GVL com o catalisador de paládio, o procedimento reacional foi conduzido nas mesmas condições com exceção da pressão, que foi aumentada para 80 bar.

Estas condições foram baseadas em procedimentos semelhantes encontrados na literatura. Com este fim, foi possível repetir e confirmar os dados deste processo. Deste modo, estes resultados preliminares permitiram o avanço desta pesquisa na execução de

processos reacionais com catalisadores de baixo custo, apresentados no item 5.2 deste capítulo.

Tabela 14 - Experimentos com os catalisadores de Ru/C e Pd/C na reação de hidrogenação de AL a GVL a 130 ºC e solvente 1,4-dioxano.

Catalisador	Pressão (bar)	Conversão (%)	Seletividade (%)
5% Ru/C	30	80	100
5% Ru/C	80	94	100
5% Pd/C	30	0	0
5% Pd/C	80	0,3	0

O uso do catalisador de Ru/C proporcionou alta seletividade e alta conversão. O aumento da pressão do sistema contribui para o aumento da conversão do AL a GVL de 80 % para 94 % (Figura 29). Por outro lado, o catalisador de Pd/C não apresentou reatividade em nenhuma das análises, apenas traços de GVL foram obtidos. Estes resultados são confirmados pelos dados da literatura, pois o catalisador de Pd/C mostra-se reativo a temperaturas acima de 200 °C ou com pressões mais elevadas (UPARE *et al* 2011; YAN *et al*, 2013)

A influência da pressão na hidrogenação de AL a GVL foi estudada por Yan (2009). Neste estudo, foi demonstrado que a conversão e a seletividade de catalisadores de Ru/C aumentam quando a pressão do sistema aumenta.

Do mesmo modo, o presente trabalho preliminarmente avaliou esta variável com o objetivo de obter GVL com o uso do catalisador de Pd/C e de aumentar a conversão de AL com o catalisador de Ru/C.

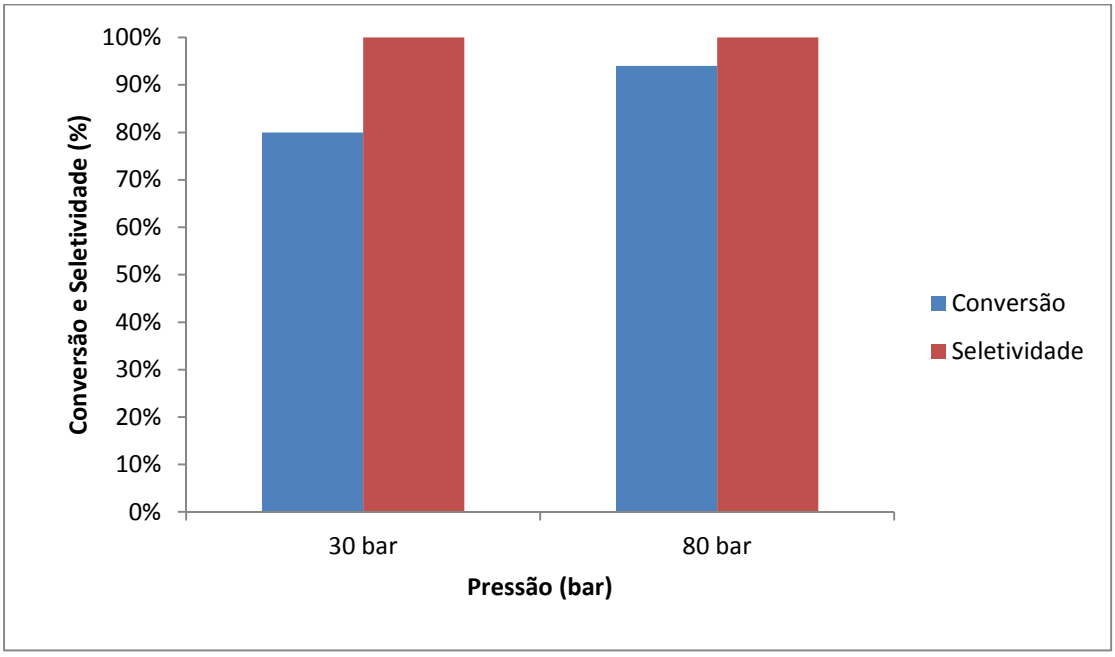


Figura 29 - Conversão e seletividade do catalisador de Ru/C na hidrogenação do AL a GVL.

Condições reacionais mais drásticas não foram testadas, pois comercialmente não seria viável a utilização de processos em condições de alto risco, uma vez que estes podem ser realizados em condições brandas.

O catalisador de Ru/C é o mais ativo para a hidrogenação do AL a GVL. Vários fatores podem impactar no desempenho deste catalisador, dentre os quais pode-se citar: área superficial, dispersão do metal, cristalinidade, composição do suporte, redutibilidade dos precursores etc.

Nesse sentido, as análises químicas dos catalisadores assumem um importante papel de desvendar as características destes e assim auxiliar na compreensão do comportamento reacional que ocorre na superfície dos catalisadores.

5.2 AVALIAÇÃO DE CATALISADORES DE METAIS NÃO NOBRES NA HIDROGENAÇÃO DO AL A GVL

A avaliação catalítica com os catalisadores de metais não nobres foi realizada seguindo as seguintes etapas: Primeiro, um sistema de reação (reator/controlador) sem agitação e de pressão de até 80 bar foi utilizado para as etapas preliminares. Segundo, os procedimentos reacionais adotados na literatura (Tabela 15) foram seguidos a fim de determinar as condições reacionais mais adequadas. Por fim, foram realizados testes

com diferentes solventes, temperaturas, pressões e com sistema com agitação automática.

5.2.1 TESTES CATALÍTICOS DOS CATALISADORES DE METAIS NÃO NOBRES NA HIDROGENAÇÃO DO AL A GVL

A utilização de catalisadores de metais não nobres tem sido bastante explorada devido ao alto preço associado aos metais preciosos. Nesse sentido, a obtenção de GVL com o uso de catalisadores de baixo custo tem sido o alvo desta pesquisa.

Os catalisadores de Ni-Mo/C, Fe-Mo/C, Cu-Mo/C, Zn-Mo/C e Mo/C foram escolhidos para serem avaliados na hidrogenação do AL a GVL. Esta escolha está associada ao baixo custo dos metais e do suporte de carvão ativo. Estes catalisadores foram escolhidos também por apresentarem excelentes resultados na obtenção de propeno a partir da glicerina (GONÇALVES, 2012).

A reação de hidrogenação do AL foi, *a priori*, conduzida em condições semelhantes às realizadas com os catalisadores de metais nobres, o Ru/C e o Pd/C. A Tabela 15 apresenta as primeiras etapas e as referências bibliográficas que suportaram estas tentativas.

Outros resultados da literatura também podem servir de parâmetro para comparação. Por isso, no apêndice B é apresentado uma extensa lista com as principais referências da literatura, os catalisadores utilizados, as condições reacionais, a conversão e a seletividade dos principais resultados obtidos nesta reação.

Tabela 15 - Etapas cronológicas seguidas para o processo de obtenção da GVL.

Etapas	Catalisador	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Referência
1	Nobre	30	130	SERRANO-RUIZ *et al*, 2012
2	Nobre	80	130	MEHD *et al*, 2008; YAN *et al*, 2011
3	Não nobre	30	130	SERRANO-RUIZ *et al*, 2012
4	Não nobre	60	130	MEHD *et al*, 2008; YAN *et al*, 2011
5	Não nobre	100	200	Este trabalho

A obtenção de GVL com catalisadores não nobres foi observada com mais clareza na quinta etapa deste processo. As condições de alta temperatura e pressão favoreceram a formação do produto GVL.

Em todas as etapas, o solvente utilizado foi 1,4-dioxano e o tempo reacional foi de 2 horas.

Na Figura 30, o cromatograma apresenta os picos característicos relativos à formação de GVL e relativos à presença de AL não convertido em produto. Nesta reação, o catalisador de Cu-Mo/C foi testado e através deste pode-se obter o produto desejado, porém, nota-se que não há uma completa conversão de AL em GVL.

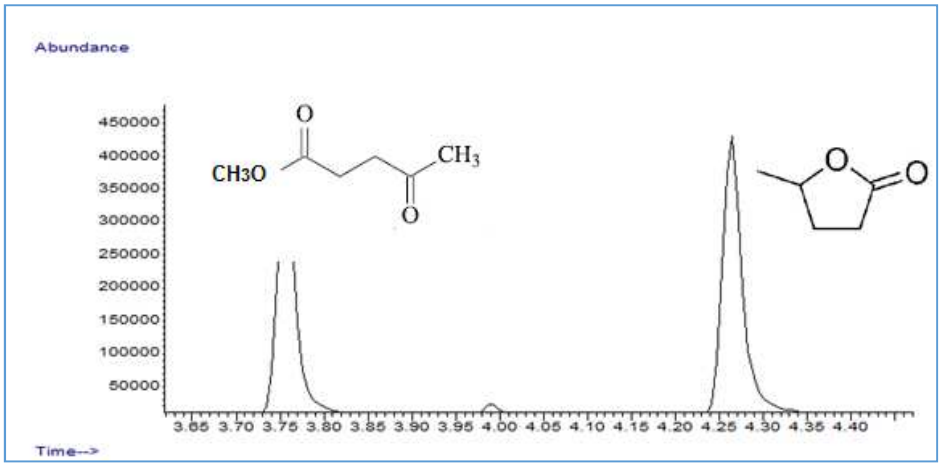


Figura 30- Cromatograma obtido da análise quantitativa do produto da hidrogenação do AL. A reação foi feita com catalisador de Cu-Mo/C na temperatura de 200 ºC e 100 bar. O solvente utilizado foi o 1,4-dioxano.

No caso do catalisador de Ni-Mo/C (Figura 31), pode ser observada uma alta conversão em produto, devido à ausência do pico referente ao AL, e uma alta seletividade associada, pois somente GVL foi formada no processo reacional.

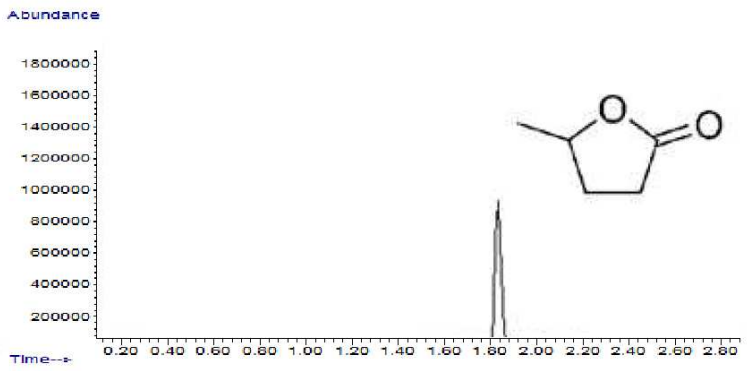


Figura 31 - Cromatograma obtido da análise quantitativa do produto da hidrogenação do AL. A reação foi feita com catalisador de Ni-Mo/C na temperatura de 200 ºC e 100 bar. O solvente utilizado foi o 1,4-dioxano.

A Tabela 16 apresenta as três principais etapas que foram utilizadas para a avaliação dos catalisadores de metais não nobres. Entre estes, o Ni-Mo/C foi o mais reativo, seguido pelo catalisador de Cu-Mo/C. Os demais catalisadores não apresentaram atividade na hidrogenação do AL a GVL. Os resultados com 200 °C e 100 bar foram obtidos com sistema reacional com agitação automática acoplada e com maior faixa de pressão para o meio reacional.

Tabela 16 - Conversão e seletividade obtida com os catalisadores de Metais não nobres e o catalisador de Ru/C.

	130 ºC e 30 bar		**130 ºC e 60 bar**		**200 ºC e 100 bar**	
Catalisador	**Conv.**	**Selet.**	**Conv.**	**Selet.**	**Conv.**	**Selet.**
Ni-Mo/C	0	0	0	0	100	100
Fe-Mo/C	0	0	0	0	0	0
Cu-Mo/C	0	0	0	0	48	100
Zn-Mo/C	0	0	0	0	0	0
Mo/C	0	0	0	0	0	0

As condições reacionais também foram alteradas em relação ao solvente utilizado. O solvente 1,4-dioxano apresentou os melhores resultados, com a conversão e a seletividade de 100 %. Apenas o catalisador de Ni-Mo/C foi reativo na presença de água. No entanto, com este catalisador houve formação de 1,4-pentanodiol.

A Tabela 17 e a Figura 32 fornecem os dados referentes à influência do solvente para esta reação.

Tabela 17 - Conversão e seletividade obtida com os catalisadores de metais não nobres com os solventes 1,4-dioxano e água e com o sistema sem solvente.

Solvente	1,4-Dioxano		Água		Metanol	
	Conv.	Selet.	Conv.	Selet.	Conv.	Selet.
Ni-Mo/C	100	100	95	45	95	45
Cu-Mo/C	48	100	0	0	0	0

[a] realizado por Shimizu *et al*

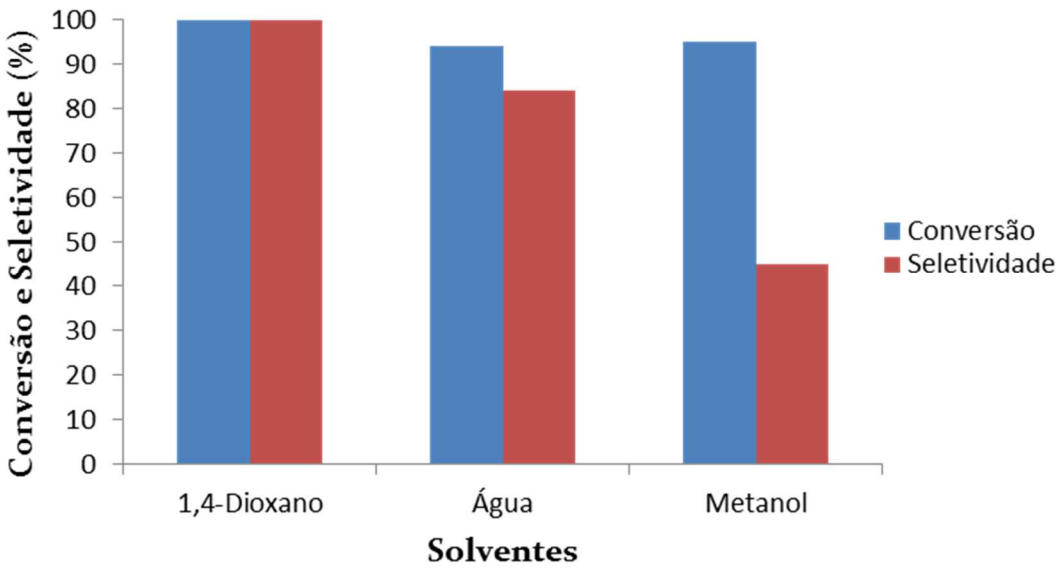


Figura 32 - Conversão e seletividade obtidas da redução do AL com o uso de diferentes solventes. Catalisador utilizado foi com metal não nobre de Ni-Mo, temperatura de 200 ºC e pressão de 100 bar. O sistema sem solvente foi realizado por Shimizu *et al* (2014) com tempo de 5h.

A influência da temperatura nessa reação foi testada com o catalisador de Ni-Mo/C. As temperaturas de 60 ºC, 100ºC e 200ºC foram escolhidas para avaliar este sistema. As condições reacionais foram as seguintes: pressão 100 bar, solvente 1,4-dioxano e tempo reacional de 2h.

Desta forma, pode ser verificado que o aumento da temperatura impacta no aumento da conversão do AL em GVL (Figura 33). Yan e colaboradores (2009) também constataram este fato com a utilização do catalisador de Ru/C.

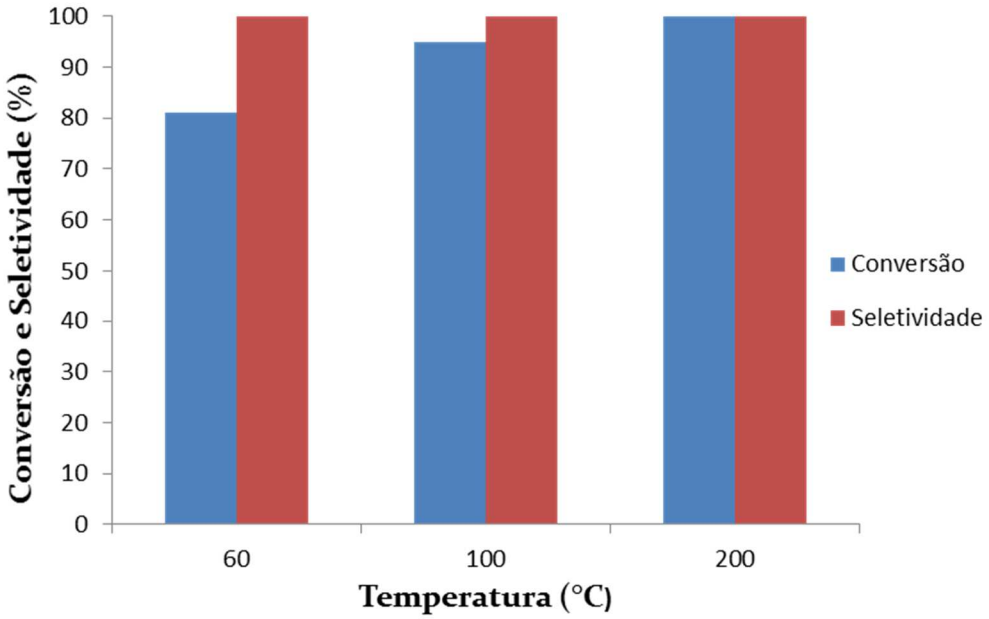


Figura 33 - Conversão e seletividade obtida para diferentes temperaturas com o catalisador de Ni-Mo/C. Sendo, I = 60 ºC, II =100 ºC e III = 200 ºC. A pressão do sistema foi configurada para 100 bar e o solvente utilizado foi 1,4-dioxano.

Na Figura 34 é possível verificar que a pressão reacional apresentou influência sobre a conversão do reagente a produto. Inicialmente obteve-se a conversão de 78 % de AL e esta foi aumentada para 100 % quando a pressão do sistema foi aumentada de 50 bar para 100 bar.

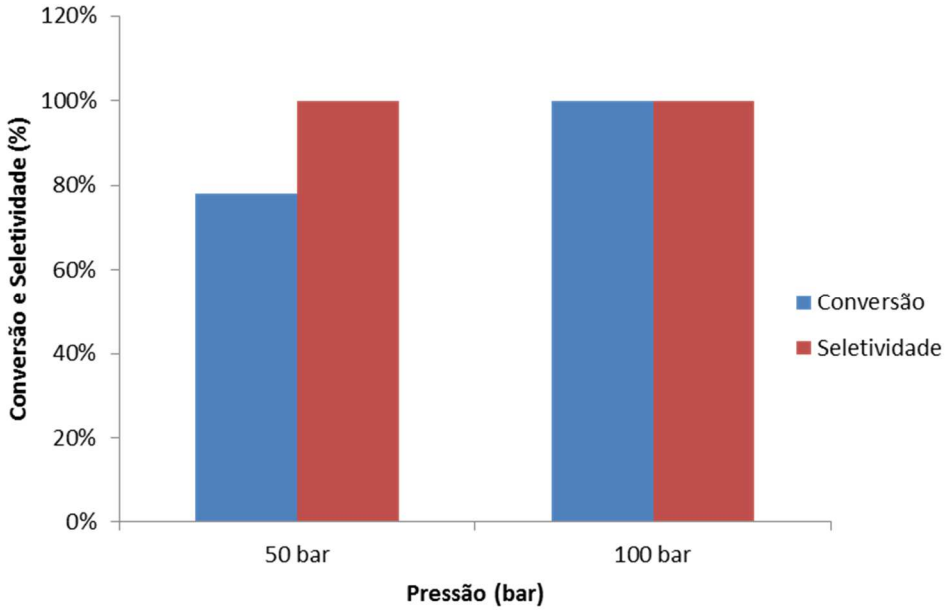


Figura 34 - Conversão e seletividade obtida para diferentes pressões com o catalisador de Ni-Mo/C.

Outra variável que foi testada neste trabalho foi a agitação do meio reacional. Frente aos resultados obtidos foi constatado que a agitação do meio reacional tem influência sobre a conversão e seletividade da reação.

Na Tabela 18 pode ser observada que em um primeiro teste não houve formação de GVL para o sistema reacional sem agitação, enquanto que com a velocidade de agitação de 1000 rpm pode ser obtido uma conversão de 78 % de AL a GVL e uma seletividade de 100 % a GVL.

Este valor de velocidade de agitação foi determinado no trabalho de Yan e colaboradores (2009). A Figura 35 apresenta este resultado.

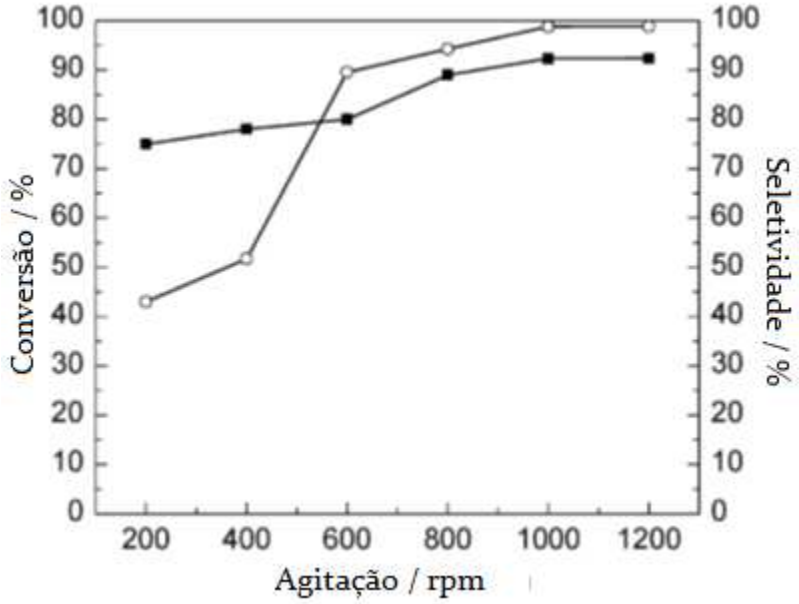


Figura 35 - Conversão e seletividade em função da velocidade de agitação na hidrogenação de AL a GVL com catalisador de Ru/C. Fonte: YAN *et al* (2009)

Tabela 18 - Conversão e seletividade em função da agitação reacional .

	Sem agitação	**Com agitação (1000 rpm)**
	130°C, 60 bar	**100°C, 50 bar**
Conversão	**0**	**78**
Seletividade	**0**	**100**

Outros testes foram realizados com condições diferentes de solvente, catalisador, temperatura e pressão. Na Tabela 19 é apresentado um resumo dos principais testes referentes a hidrogenação do AL a GVL.

Na Tabela 19 é possível observar que em todos os testes realizados houve formação de GVL apenas com o catalisador de Ni-Mo/C e Cu-Mo/C. O catalisador de Cu-Mo/C apresentou melhor conversão com o solvente metanol (linha 13) do que com dioxana (linha 2), porém a seletividade foi reduzida com o uso do metanol. Neste sentido, o catalisador de Ni-Mo/C apresentou melhor conversão e seletividade com o solvente dioxana (linha 4), seguido pelo uso de água como solvente (linha 5) e por último o metanol (linha 12).

Tabela 19 - Testes reacionais com os catalisadores de metais não nobres com tempo de reação de 2h.

Catalisador	Solvente	T (ºC)	P (bar)	Conversão (%)	Seletividade GVL (%)
Mo/C	Dioxana	100	100	0	0
Cu-Mo/C	Dioxana	200	100	48	100
Ni-Mo/C	Dioxana	100	100	95	100
Ni-Mo/C	Dioxana	200	100	100	100
Ni-Mo/C	Água	200	100	94	84[a]
Ni-Mo/C	Dioxana	60	100	81	100
Ni-Mo/C	Dioxana	100	50	78	100
Zn-Mo/C	Água	200	100	0	0
Fe-Mo/C	Dioxana	200	100	0	0
Fe-Mo/C	Água	200	100	0	0
Zn-Mo/C	Dioxana	200	100	0	0

Ni-Mo/C	Metanol	200	100	99	45[b]
Cu-Mo/C	Metanol	200	100	95	41[b]

[a] Formação de 1,2-pentanodiol

[b] Formação de Levulinato de metila

5.2.1.1 BREVE DISCUSSÃO SOBRE A INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES REACIONAIS SOBRE A SOLUBILIDADE DO GÁS HIDROGÊNIO EM SOLVENTES LÍQUIDOS

Os testes realizados neste trabalho com variação de pressão e temperatura podem ser elucidados pelo conceito de solubilidade de gases em líquidos, pois se efetivamente o gás se solubilizar na fase líquida haverá maior condições de reatividade.

No estudo de Yan e colaboradores (2009) foi abordado a questão da solubilidade do gás hidrogênio na reação de hidrogenação do AL a GVL com o solvente metanol. O efeito da pressão parcial de hidrogênio de 0,3-1,5 MPa sobre a taxa de hidrogenação é mostrado na Figura 36. Este efeito pode ser visto quando a taxa de hidrogenação é aumentada ao ocorrer um aumento na pressão parcial de hidrogênio.

Assim, a conversão de AL cresce com o aumento da pressão parcial de hidrogênio juntamente com a seletividade de GVL. No entanto, esta seletividade diminui após a pressão atingir 1,2 MPa.

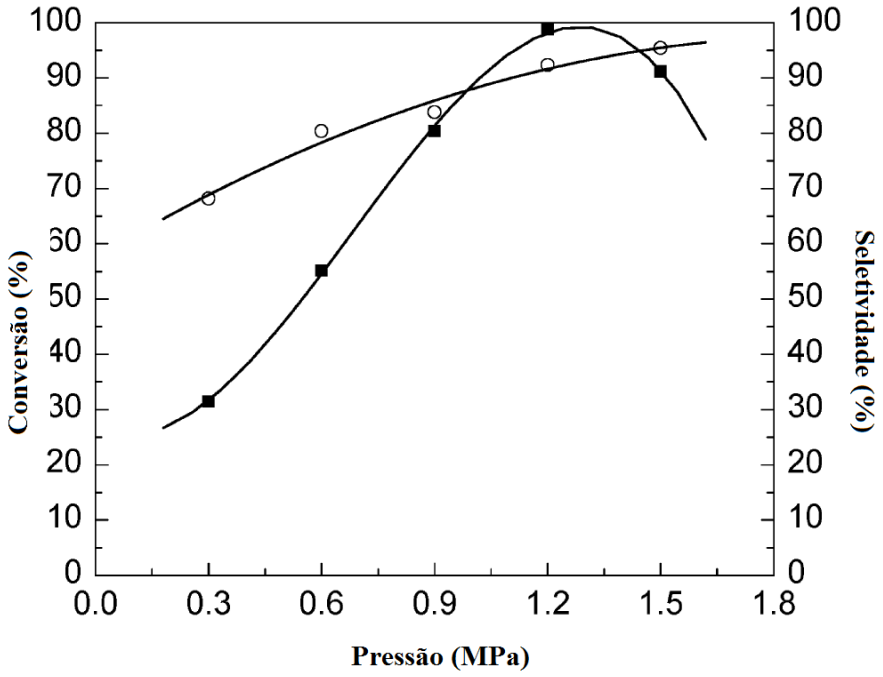


Figura 36 - O efeito da pressão na hidrogenação de AL. Os círculos brancos representam a conversão de AL em %, enquanto que os quadrados negros a seletividade a GVL em %. Fonte: YAN *et al*, 2009.

No presente trabalho, foi demonstrado que o aumento da pressão de 60 bar para 100 bar provocou um aumento na solubilidade, evidenciando um sistema regido pela lei de Henry, mesmo em pressões mais altas. Os experimentos de Yan apresentaram uma curva característica de condições reacionais brandas, com pressões abaixo de 20 bar. Em relação à temperatura, Yan e colaboradores (2009) apresentaram dados que demonstram a influência da temperatura sobre a solubilidade de hidrogênio quando a conversão de AL apresentou um contínuo aumento de 60 °C a 160 °C, porém a seletividade a GVL aumentou somente até 120 ºC e apresentou um decréscimo até a temperatura de 160 °C (Figura 37).

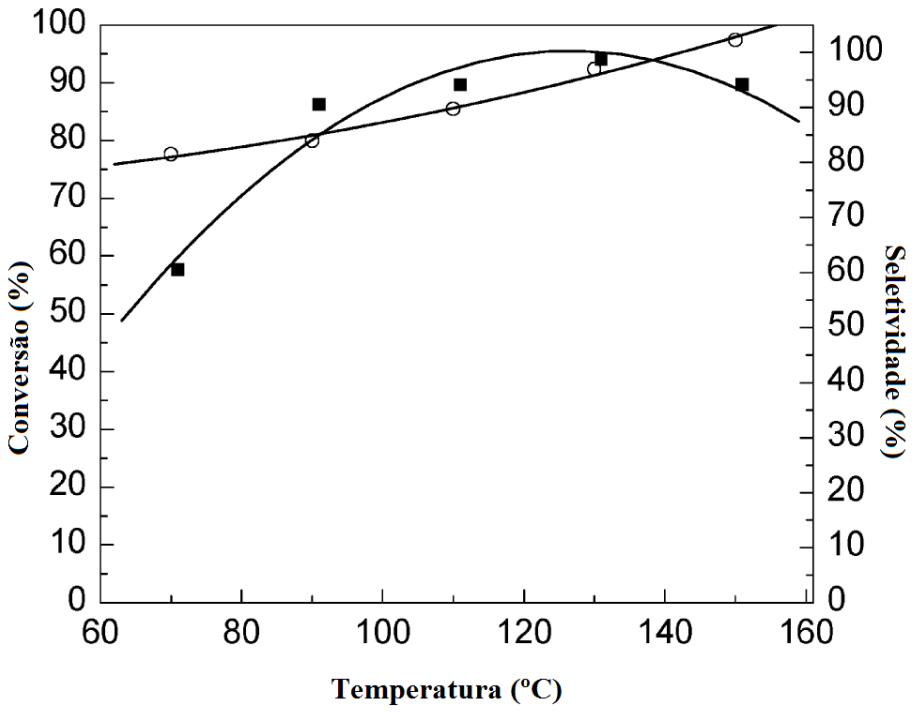


Figura 37 - O efeito da temperatura na hidrogenação de AL. (Os círculos brancos representam a conversão de AL em %, enquanto que os quadrados negros a seletividade a GVL em %). Fonte: YAN *et al*, 2009.

Entretanto, o presente trabalho demonstrou que o aumento da temperatura de 100 ºC para 200 ºC favoreceu a uma condição de maior solubilidade do hidrogênio no meio reacional, pois houve aumento na taxa de hidrogenação, observado pela maior conversão de AL.

Nesta pesquisa, a conversão de AL e a seletividade a GVL foram aumentadas com o aumento da pressão e da temperatura do sistema. Estes resultados acompanham os dados da literatura quando são consideradas as faixas de temperatura e pressão testadas (PRAY *et al*., 1952; BRUNNER, 1985; YAN *et al*., 2013a)

5.2.1.2 ESQUEMA DE REAÇÃO NA FORMAÇÃO DA GVL

Na Figura 38 são apresentadas duas rotas para a conversão de AL em GVL: por desidratação da lactona e uma posterior redução, ou por redução de ácido 4-hidroxi-pentanóico e subsequente desidratação.

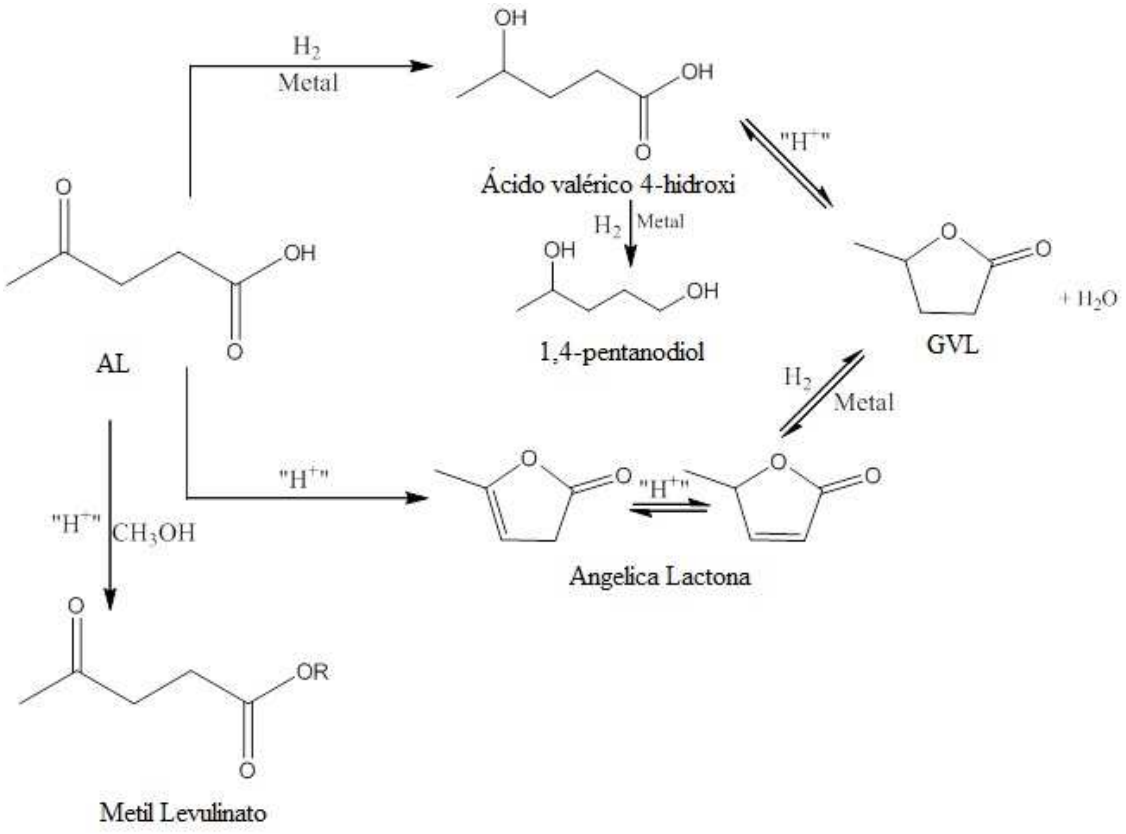


Figura 38 - Mecanismos de reação para formação de GVL a partir de AL. Fonte: PRITCHARD *et al.*, 2015

Neste mecanismo é abordado a redução do ácido 4-hidroxi valérico a 1,4-pentanodiol. Este composto foi obtido na presença de água com catalisador de Ni-Mo/C.

A formação de levulinado de metila é descrita a partir de um processo de esterificação do AL com metanol.

Um mecanismo de reação proposto por Yan (2009) também considera o ácido 4-hidroxi valérico como intermediário na reação de hidrogenação de AL a GVL. Neste mecanismo, foi proposto uma interação do catalisador de Ru/C com os reagentes. Neste fenômeno de superfície inicialmente permite-se a adsorção de hidrogênio molecular e do AL. Posteriormente, a carbonila do AL sofre hidrogenação para depois formar o ácido 4-hidroxi valérico (Figura 39).

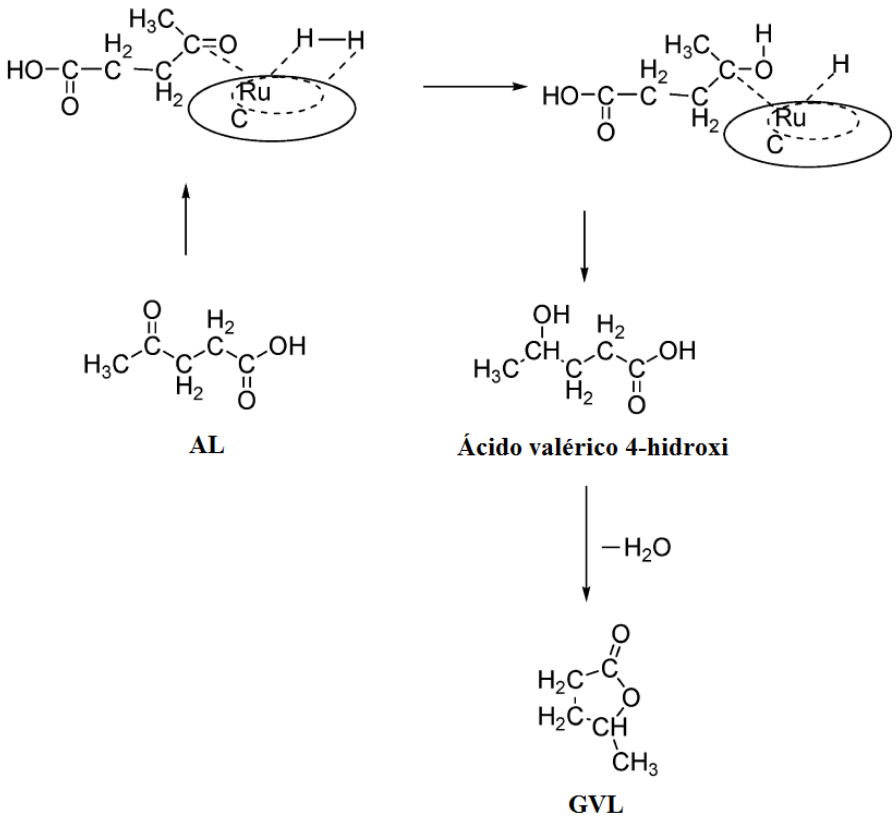


Figura 39 – Fenômeno de superfície sobre o catalisador de Ru/C na formação de GVL a partir de AL. Fonte: YAN *et al*, 2009.

Semelhante a esse mecanismo, Lv e colaboradores abordaram (2015) a estrutura em ressonância das angélica lactonas como sendo apenas um pseudo-ácido levulínico, formado a partir da ciclização do AL (Figura 40).

Neste mesmo mecanismo, foi exposto o mesmo processo de redução do AL para formação do ácido 4-hidroxi valérico e sua posterior desidratação para obtenção do GVL. Na desidratação do ácido 4-hidroxi valérico, a função ácida do catalisador pode ser evidenciada, pois ocorre uma posterior ciclização e formação da GVL.

O processo de esterificação do AL a partir de metanol ocorre com formação de levulinato de metila, que num processo adiante pode formar GVL.

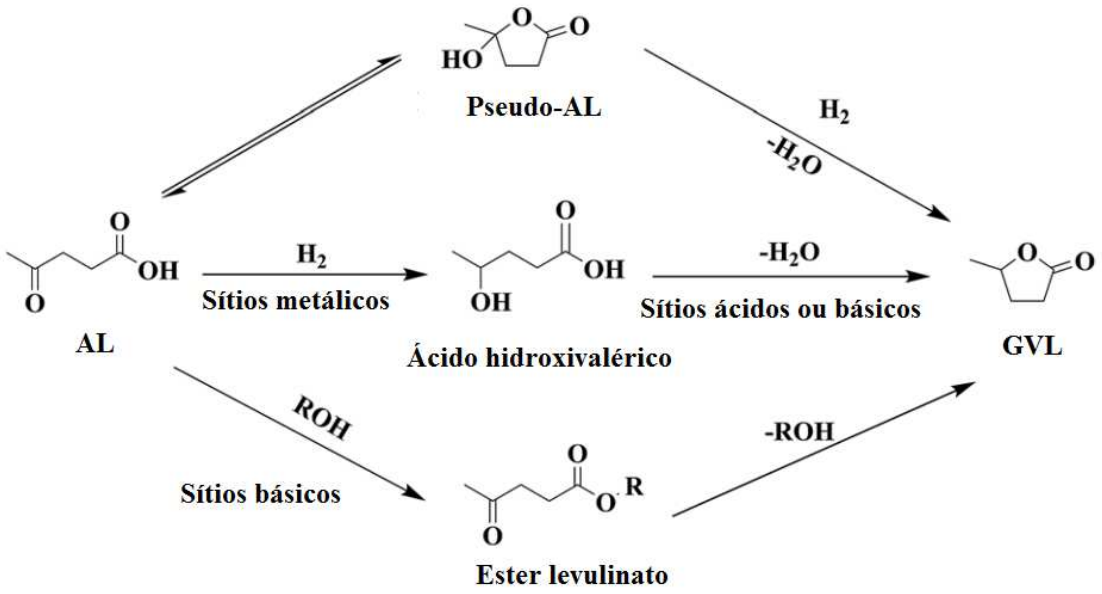


Figura 40 - Mecanismo de formação de GVL e ésteres levulinatos a partir de AL. Fonte: LV *et al*, 2015.

A obtenção de levulinato de metila não compõe os objetivos deste estudo, por isso apenas são apresentados os dados nos quais o levulinato de metila forma-se como subproduto da hidrogenação de AL a GVL.

A Figura 41 apresenta o cromatograma de íons totais indicando a formação de levulinato de metila, que foi confirmada pela base de dados da biblioteca vinculada ao programa do cromatógrafo (biblioteca de espectros Wiley 275).

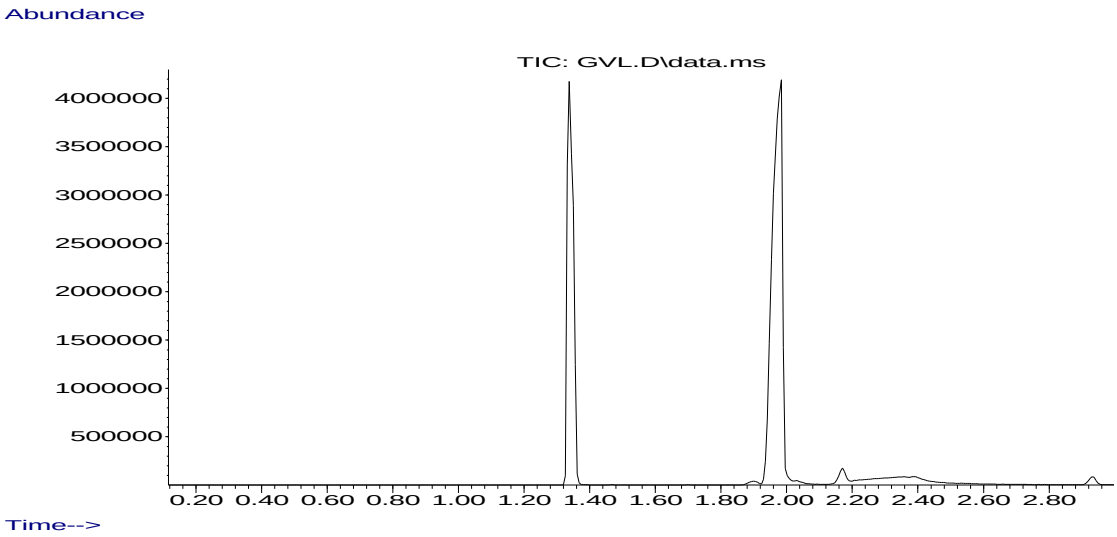


Figura 41 - Cromatograma com picos de levulinato de metila no tempo de retenção de 2 min, enquanto que o solvente etanol apresenta-se com 1,35 min.

5.2.2.5 ANÁLISE DE SÍTIOS ÁCIDOS POR ADSORÇÃO DE N-BUTILAMINA E DESSORÇÃO TERMOPROGRAMADA (DTP)

De acordo com a análise de dessorção de n-butilamina, mediante a impregnação de metal sobre a superfície do carvão ativo, a força ácida foi modificada e os catalisadores apresentaram sítios ácidos capazes de dessorver n-butilamina a 450 ºC, o que indica uma acidez forte.

Este resultado evidencia a bifuncionalidade dos catalisadores bimetálicos suportados em carvão ativo e também explica a elevada seletividade a GVL, que requer uma função ácida para ser capaz de promover o processo de ciclização apresentado no mecanismo da Figura 40.

Todos os demais resultados das caracterizações são apresentados no anexo B deste trabalho.

5.3- ESTUDO DA VIABILIDADE INDUSTRIAL DO CATALISADOR DE Ni-Mo/C

O uso de catalisadores menos dispendiosos, com base em metais abundantes, nos quais o risco de abastecimento não está ameaçado nos próximos anos, é altamente desejado quando relacionados a processos mais sustentáveis.

Em uma biorrefinaria, não só a matéria-prima deve ser sustentável, mas todo o processo, que inclui os catalisadores e solventes. O ácido levulínico é produzido mediante a hidrólise controlada de açúcares e a sua separação do meio reacional é um processo custoso. Portanto, a sua subsequente hidrogenação à GVL e outros produtos devem ser efetuadas em soluções, utilizando sistemas solúveis em água.

Neste trabalho foi apresentado que catalisadores de metais não nobres, baseados em elementos abundantes, tais como Ni e Mo, podem ser eficientemente reativos na hidrogenação de AL a GVL utilizando 1,4-dioxano ou água como solventes. A utilização de água não é completamente recomendada devido à hidrólise do ácido valérico GVL a 4-hidroxi, que pode ser subsequentemente hidrogenado a 1,4-pentanodiol. Entretanto, este sistema ainda pode ser melhorado em suas condições de reação, tais como pressão, temperatura, tempo e misturas de água/dioxano.

Além de serem metais abundantes, o níquel e o molibdênio são *comodities* baratas, quando comparadas ao rutênio. Através da Tabela 20 pode-se comparar o valor dos metais preciosos com os metais que não são preciosos (básicos).

Tabela 20 - Preços dos minerais nobres e dos minérios básicos. Fonte: infomine.com acesso 27/08/2016.

Metais preciosos	Preço (USD/ozt)	Metais básicos	Preço (USD/lb)
Ouro	1321,33	Níquel	4,44
Prata	18,65	Cobre	2,10
Platina	1072,50	Zinco	1,04
Paládio	688,00	Ferro	1,94
Irídio	625,00	Molibdênio	7,48
Ródio	655,00		
Rutênio	42,00		

O preço comercializado no mercado de ações apresenta variações diárias, portanto, a Figura 42, a Figura 43 e a Figura 44 apresentam a variação destes valores ao longo de 1 ano para os metais níquel, molibdênio e rutênio. O método de precificação utilizado para a confecção destes gráficos é descrito no próprio site, bem como, o uso da fonte para confecção destes, que neste caso é o banco mundial.

Figura 42 - Preço do níquel no período de agosto de 2015 a julho de 2016. Fonte: infomine.com acesso 27/08/2016.

Figura 43 - Preço do molibdênio no período de agosto de 2015 a julho de 2016. Fonte: infomine.com acesso 27/08/2016.

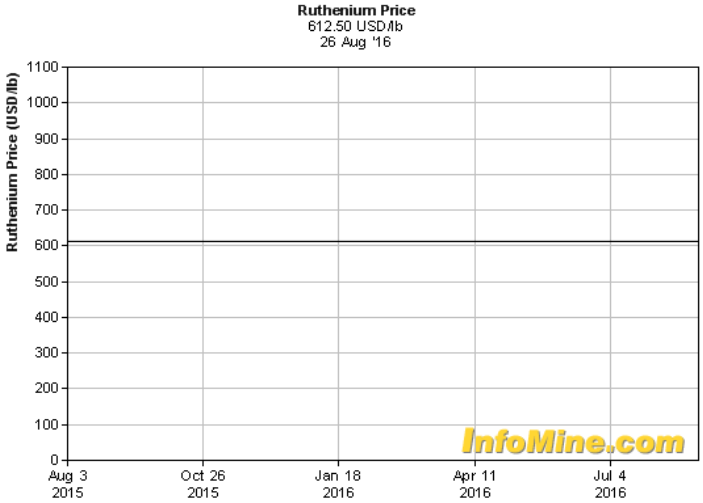


Figura 44 - Preço do rutênio no período de agosto de 2015 a julho de 2016. Fonte: infomine.com acesso 27/08/2016.

Assim, pode ser observado que um valor muito superior é estabelecido para o rutênio. Somando os valores do níquel e do molibdênio, ainda temos o rutênio custando um valor acima de 50 vezes o valor destes.

Apesar da elevada atividade catalítica e seletividade, os catalisadores necessariamente precisam apresentam uma boa capacidade de reutilização, pois este é um parâmetro importante a ser considerado na indústria. A reutilização de um catalisador é um dos parâmetros mais importantes para conhecer sobre sua aplicabilidade e viabilidade industrial.

O processo de reutilização do catalisador de Ni-Mo/C iniciou-se após cada experimento. Assim, este catalisador foi separado por meio de centrifugação, três lavagens com dioxano e passou por um processo de secagem durante 6h a 120 °C. A Figura 45 apresenta a atividade catalítica deste processo.

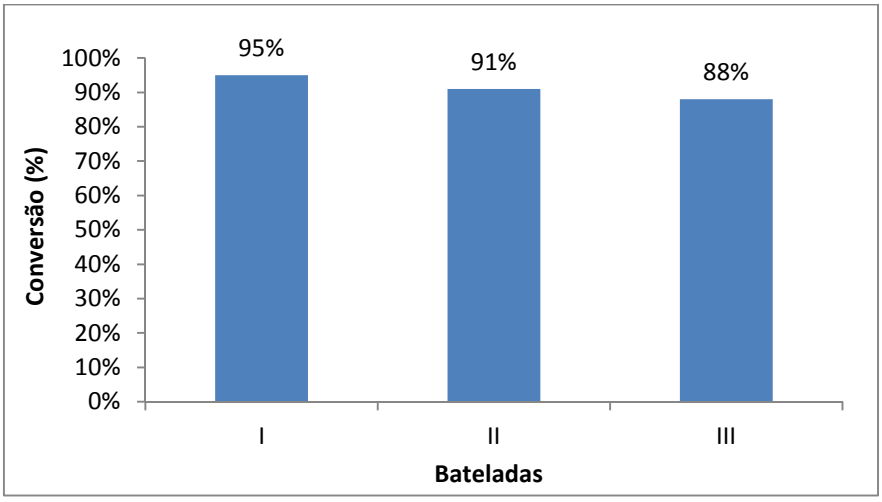


Figura 45 - Conversão do AL em GVL com reuso do catalisador de Ni-Mo/C.

Os resultados referem-se a três execuções consecutivas. Há uma pequena diminuição da atividade catalítica, que decresce de 95 % na primeira corrida para 91 % na segunda e 88 % na terceira.

A perda de atividade do catalisador pode ser explicada pela redução de área superficial devido a uma possível formação de coque. Na Figura 30 deste trabalho, foi demonstrada a formação de uma estrutura aromática, que foi formada por um processo de ciclização e que posteriormente pode ter reagido para formar coque.

Em reações envolvendo hidrocarbonetos, coque pode ser formado na fase gasosa tanto na superfície do catalisador quanto fora dela. Argyle e Bartholomew (2015) abordam os meios pelos quais a formação de coque é possível, indicando que reações de ciclização em carbocátions intermediários podem formar coque. A presença dos sítios ácidos conduz a formação de estrutura aromática, que por sua vez, reage com polinúcleos de aromáticos obtendo maior peso molecular e posteriormente condensam como coque (ARGYLE; BARTHOLOMEW, 2015).

Por fim, a abundância terrestre dos minerais não nobres somada ao seu baixo custo e sua boa aplicabilidade técnica quando usados em catalisadores os classificam com grande potencial para o uso industrial. O catalisador Ni-Mo/C apresentou boa atividade e capacidade de reuso, isto evidenciou que este catalisador é viável para a efetiva incorporação na indústria.

Capítulo 6

CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

6.1 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi observado que os resultados do processo de obtenção de GVL podem ser influenciados pelas condições de temperatura, pressão, escolha do solvente e o catalisador.

GVL pode ser sintetizada a partir da hidrogenação do AL com a utilização de catalisadores bimetálicos suportados em carvão ativo.

Com base nos resultados obtidos e discutidos no capítulo 5 desta dissertação, pode-se verificar a formação de GVL com os catalisadores de Ru/C, Ni-Mo/C e Cu-Mo/C. Porém, não foi observado formação com os catalisadores de Fe-Mo/C, Zn-Mo/C e Mo/C.

O catalisador de Ni-Mo/C apresentou excelentes resultados com conversão de 100% de AL e a seletividade de 100 % de GVL na reação de hidrogenação do AL. Estes dados foram obtidos em condições moderadas de temperatura e pressão.

O catalisador de Cu-Mo/C também apresentou resultados satisfatórios alcançando a conversão de 48 % de AL e seletividade de 100 % a GVL.

A influência da temperatura e pressão foi discutida em relação a solubilidade do H_2 no meio reacional e pode-se concluir que esta solubilidade aumenta com o aumento da pressão e/ou da temperatura.

A seletividade da reação foi de 100% quando o solvente usado foi 1,4-dioxano. Entretanto, esta é reduzida na presença de metanol e água, pois formam-se levulinato de metila e 1,4-pentanodiol, respectivamente.

A reutilização do catalisador Ni-Mo/C apresentou decaimento na conversão dos reagentes e evidenciou perda de área superficial devido a uma possível formação de

coque ocorrida em uma reação paralela. Contudo, comparado às alternativas convencionais, este catalisador apresenta viabilidade para aplicação industrial.

Por fim, a hipótese deste trabalho foi comprovada, pois a utilização de catalisadores de metais não nobres é economicamente e ambientalmente viável para a hidrogenação do AL a GVL. Desta maneira, este trabalho ganha relevância para aplicabilidade industrial, pois obteve resultados eficientes com catalisadores preparados a partir de metais abundantes na natureza e de baixo custo.

6.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A reação de descarboxilação de GVL a buteno com os catalisadores estudados neste trabalho é provavelmente possível. As características destes catalisadores se assemelham às mesmas dos catalisadores já testados nesta reação. As reações realizadas na hidrogenólise da glicerina para obtenção de propeno e testadas nas reações deste trabalho mostraram que existem características ácidas nestes catalisadores que podem ser importantes para a obtenção de buteno (GONÇALVES, 2012).

A solubilidade de hidrogênio na reação de hidrogenação do AL a GVL pode ser melhor estudada para fornecer uma explicação mais consistente para o fenômeno encontrado neste trabalho. As hidrogenações evidenciaram que a solubilidade do hidrogênio na reação aumenta com a temperatura, sendo que este comportamento não é esperado, pois a tendência geral dos gases é escapar do líquido nestas condições.

GVL não foi testado diretamente como combustível, entretanto sua energia de combustão é semelhante à do etanol (29,5 MJ/mol) e ainda possui a densidade de energia maior que o etanol. Portanto, o avanço ecológico e econômico causado por esta pesquisa impactará toda a comunidade mundial (HORVATH *et al*., 2008).

Muitos catalisadores bimetálicos têm sido propostos para transformação da biomassa em produtos químicos e combustíveis, e as vantagens da utilização de catalisadores bimetálicos são evidentes. No entanto, ainda há uma falta de conhecimento sobre os mecanismos responsáveis por essas melhorias. Assim, mais estudos são necessários para estabelecer correlações entre resultados e as modificações feitas nos catalisadores nos níveis moleculares e eletrônicos. Esta informação ajudará a

compreender melhor os processos e projetar novos catalisadores no futuro para melhorar seu desempenho (ALONSO *et al*, 2012)

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDELDAYEM, H. M. Phase Composition and Catalytic Activity of r -NiMoO 4 Reduced with Hydride Anion. **American Chemical Society**, p. 1011–1016, 2008.

AFZAL, M.; MAHMOOD, F. A study of silica-supported platinum catalysts by temperature programmed reduction. **Thermochimica Acta,** v. 242, p. 265–269, 1994.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, G. N. E. B.-A. **Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis**. 2015.

ALONSO, D. M.; BOND, J. Q.; DUMESIC, J. A. Catalytic conversion of biomass to biofuels. **Green Chem.**, v. 12, n. October, p. 1493–1513, 2010.

ALONSO, D. M.; WETTSTEIN, S. G.; DUMESIC, J. A. Bimetallic catalysts for upgrading of biomass to fuels and chemicals. **Chem. Soc. Rev.**, v. 41, n. 24, p. 8075–8098, 2012.

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

ALONSO, D. M.; WETTSTEIN, S. G.; MELLMER, M. A.; GURBUZ, E. I.; DUMESIC, J. A. Integrated conversion of hemicellulose and cellulose from lignocellulosic biomass. **Energy & Environmental Science**, v. 6, n. 1, p. 76–80, 2013.

AL-SHAAL, M. G.; WRIGHT, W. R. H.; PALKOVITS, R. Exploring the ruthenium catalysed synthesis of γ-valerolactone in alcohols and utilisation of mild solvent-free reaction conditions. **Green Chemistry**, v. 14, n. 5, p. 1260, 2012.

API. **Technical Data Book- Petroleum Refining**. 1997.

ARGYLE, M. D.; BARTHOLOMEW, C. H. Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: A Review. **Catalysts**, p. 145–269, 2015.

AZADI, P.; CARRASQUILLO-FLORES, R.; PAGÁN-TORRES, Y. J.; GÜRBÜZ, E. I.; FARNOOD, R.; DUMESIC, J. A. Catalytic conversion of biomass using solvents derived from lignin. **Green Chemistry**, v. 14, n. 6, p. 1573, 2012.

BOND, J. Q.; ALONSO, D. M.; WANG, D.; WEST, R. M.; DUMESIC, J. A. for Transportation Fuels. **Science**, n. February, p. 1110–1114, 2010.

BOURNE, R. A.; STEVENS, J. G.; KE, J.; POLIAKOFF, M. Maximising opportunities in supercritical chemistry : the continuous conversion of levulinic acid to c -valerolactone in CO_2**. The Royal Society of Chemistry**, v. 2, p. 4632–4634, 2007.

BOZELL, J. J.; MOENS, L.; ELLIOTT, D. .; WANG, Y.; NEUENSCWANDER, G. .;

FITZPATRICK, S. .; BILSKI, R. .; JARNEFELD, J. . Production of levulinic acid and use as a platform chemical for derived products. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 28, n. 3–4, p. 227–239, Fev. 2000.

BRUNNER, E. Solubility of Hydrogen in 10 Organic Solvents at 298.15, 323.15, and 373.15 K. , v. 30, p. 269–273, 1985.

CGEE E BNDES. **Bioetanol de cana-de-açúcar**. 2008.

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

CHRISTIAN, R. V.; BROWN, H. D.; HIXON, R. . M. Derivatives of γ-Valerolactone, 1,4-Pentanediol and 1,4-Di-(β-cyanoethoxy)-pentane 1. **Journal of the American Chemical Society**, v. 69, n. 8, p. 1961–1963, 1947.

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

DAM, H. E. VAN; KIEBOOM, A. P. G.; BEKKUM, H. VAN. The Conversion of Fructose and Glucose in Acidic Media: Formation of Hydroxymethylfurfural. **Starch - Stärke**, v. 38, n. 3, p. 95–101, 1986.

DELPORTE, P.; MEUNIER, F.; PHAM-HUU, C.; VENNEGUES, P.; LEDOUX, M. J.; GUILLE, J. Physical characterization of molybdenum oxycarbide catalyst ; **Catalysis Today**, v. 23, p. 251–267, 1995.

DOMINGUEZ, J. M.; TORRE, A. I. R. DE LA; MELO-BANDA, J. A.; G., C. E. R.; SANDOVAL, G.; ANGELES, R. C.; RODRIGUEZ, M. T. Synthesis of hybrid (Ni-Mo) carbides / carbon-coated mesoporous materials and their catalytic properties for hydrocracking of intermediate paraffins (n-C 8). **Catalysis Today**, v. 148, p. 55–62, 2009.

DU, X.; HE, L.; ZHAO, S.; LIU, Y.; CAO, Y.; HE, H.; FAN, K. Hydrogen-Independent Reductive Transformation of Carbohydrate Biomass into g -Valerolactone and Pyrrolidone Derivatives with Supported Gold Catalysts. **Angewandte Chemie - International Edition**, p. 7815–7819, 2011.

DUSSAN, K.; GIRISUTA, B.; HAVERTY, D.; LEAHY, J. J.; HAYES, M. H. B. Kinetics of levulinic acid and furfural production from Miscanthus×giganteus. **Bioresource Technology**, v. 149, p. 216–224, 2013.

E. HILLEROVA, H. MORISHIGE, K. INAMURA, M. Z. Formation of monolayer of molybdena over alumina by unconventional slurry impregnation or solvent assisted spreading method. **Applied Catalysis A: General**, v. 156, p. 1–17, 1997.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. Balanço Energético Nacional 2014.

Relatório Síntese: Ano base 2013. **Empresa de Pesquisa Energética (EPE)**, p. 54, 2014.

FAHD, S.; FIORENTINO, G.; MELLINO, S.; ULGIATI, S. Cropping bioenergy and biomaterials in marginal land: The added value of the biorefinery concept. **Energy**, v. 37, n. 1, p. 79–93, 2012.

FRESCO, L. O. Biomass for food or fuel : Is there a dilemma ? , 2006.

GALLETTI, A. M. R.; ANTONETTI, C.; LUISE, V. DE; MARTINELLI, M. A sustainable process for the production of γ-valerolactone by hydrogenation of biomass-derived levulinic acid. **Green Chemistry**, v. 14, n. 3, p. 688, 2012.

GALLEZOT, P. Conversion of biomass to selected chemical products. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 4, p. 1538, 2012.

GARY, J. H. **Petroleum Refining**. 2001.

GIRISUTA, B. **Levulinic acid from lignocellulosic biomass**. Thesis., 2007.

GIRISUTA, B.; KALOGIANNIS, K. G.; DUSSAN, K.; LEAHY, J. J.; HAYES, M. H. B.; STEFANIDIS, S. D.; MICHAILOF, C. M.; LAPPAS, A. A. An integrated process for the production of platform chemicals and diesel miscible fuels by acid-catalyzed hydrolysis and downstream upgrading of the acid hydrolysis residues with thermal and catalytic pyrolysis. **Bioresource Technology**, v. 126, p. 92–100, 2012.

GONÇALVES, V. L. DA C. **NOVA ROTA PARA OBTENÇÃO DE PROPRENO A PARTIR DA GLICERINA VIA CATALISADORES BIFUNCIONAIS**. 2012., 2012.

HAYES, D. J.; ROSS, J.; HAYES, M. H. B.; FITZPATRICK, S. The Biofine process: production of levulinic acid, furfural and formic acid from lignocellulosic feedstocks. **Biorefineries-Industrial Processes and Products**, v. 1, 2005.

HENGST, K. **Sustainable Synthesis of γ -Valerolactone**. Thesis, 2015.

HOEVEN, M. VAN DER. CO 2 EMISSIONS FROM FUEL COMBUSTION Highlights. **International Energy Agency**, p. 1–134, 2014.

HORVÁTH, I. T. Solvents from nature. **Green Chemistry**, v. 10, n. 10, p. 1024, 2008.

IEA. CO2 EMISSIONS FROM FUEL COMBUSTION Highlights. **Oecd/Iea**, v. S/V, n. IEA-STATISTICS, p. 1–139, 2015.

ISMALAJ, E.; STRAPPAVECCIA, G.; BALLERINI, E.; ELISEI, F.; PIERMATTI, O.; GELMAN, D.; VACCARO, L. γ-Valerolactone as a Renewable Dipolar Aprotic Solvent Deriving from Biomass Degradation for the Hiyama Reaction. **ACS Catalysis**, 2014.

JAROSLAV HORVAT, BRANIMIR KLAID, B. M. AND V. S. MECHANISM OF LEVULINIC ACID FORMATION. **Tetrahedron Letters**, v. 26, p. 2111–2114, 1985.

KAMM, B.; KAMM, M. Principles of biorefineries. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 64, n. 2, p. 137–145, 2004.

LAINE, J.; SEVERINO, F.; LABADY, M.; GALLARDO, J. The synergistic participation of the support in sulfided Ni-Mo/C hydrodesulfurization catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 138, n. 1, p. 145–149, 1992.

LANGE, J. P.; PRICE, R.; AYOUB, P. M.; LOUIS, J.; PETRUS, L.; CLARKE, L.; GOSSELINK, H. Valeric biofuels: A platform of cellulosic transportation fuels. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 49, n. 26, p. 4479–4483, 2010.

LECLERCQ, L.; IMURA, K.; YOSHIDA, S.; BARBEE, T.; BOUDART, M. **Synthesis of New Catalytic Materials: Metal Carbides of the Group VI B Elements**. Elsevier Scientific Publishing Company, 1979.

LEDERHOS, C. R.; L'ARGENTIÈRE, P. C.; COLOMA-PASCUAL, F.; FÍGOLI, N. S. A study about the effect of the temperature of hydrogen treatment on the properties of Ru/Al2O3 and Ru/C and their catalytic behavior during 1-heptyne semi-hydrogenation. **Catalysis Letters**, v. 110, n. 1–2, p. 23–28, 2006.

LEDERHOS, C. R.; L'ARGENTIÈRE, P. C.; FÍGOLI, N. S. 1-Heptyne selective hydrogenation over Pd supported catalysts. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 6, p. 1752–1756, 2005.

LUO, W.; SANKAR, M.; BEALE, A. M.; HE, Q.; KIELY, C. J.; BRUIJNINCX, P. C. A.; WECKHUYSEN, B. M. High performing and stable supported nano-alloys for the catalytic hydrogenation of levulinic acid to γ-valerolactone. **Nature communications**, v. 6, p. 6540, 2015.

LV, J.; RONG, Z.; WANG, Y.; XIU, J.; WANG, Y.; QU, J. Highly efficient conversion of biomass-derived levulinic acid into γ-valerolactone over Ni/MgO catalyst. **RSC Advances**, v. 5, n. 88, p. 72037–72045, 2015.

MA, W.; KUGLER, E. L.; WRIGHT, J.; DADYBURJOR, D. B.; ENGINEERING, C.; VIRGINIA, W.; UNI, V.; VIRGINIA, W. Mo - Fe Catalysts Supported on Activated Carbon for Synthesis of Liquid Fuels by the Fischer - Tropsch Process : Effect of Mo Addition on Reducibility , Activity , and Hydrocarbon Selectivity. **Energy & Fuels**, n. 20, p. 2299–2307, 2006.

MAI, E. F. Hidrogenação do ácido levulínico a gama-valerolactona empregando carbeto de molibdênio suportado. Tese de Doutorado, 2015.

MARIANO, J. B. Impactos Ambientais do Refino de Petróleo. , p. 289, 2001.

MOHAN, V.; RAGHAVENDRA, C.; PRAMOD, C. V.; RAJU, B. D.; RAMA RAO, K. S. Ni/H-ZSM-5 as a promising catalyst for vapour phase hydrogenation of levulinic acid

at atmospheric pressure. **RSC Advances**, v. 4, n. 19, p. 9660–9668, 2014.

MURAMATSU, K.; TAGAYA, H.; SABER, O. Preparation of new layered double hydroxide , Zn-Mo LDH. **Journal Porous Mater**, n. May 2006, p. 481–484, 2007.

NARESH, D.; KUMAR, V. P.; HARISEKHAR, M.; NAGARAJU, N.; PUTRAKUMAR, B.; CHARY, K. V. R. Applied Surface Science Characterization and functionalities of Pd / hydrotalcite catalysts. **Applied Surface Science**, v. 314, p. 199–207, 2014.

OBREGÓN, I.; CORRO, E.; IZQUIERDO, U.; REQUIES, J.; ARIAS, P. L. Levulinic acid hydrogenolysis on Al2O3 based Ni/Cu bimetallic catalysts. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 35, n. 5, p. 656–662, 2014.

PIECHOCKI, W.; GRYGLEWICZ, G.; GRYGLEWICZ, S. Hydrodechlorination of DDT and chloroalkanes over carbon-supported Ni-Mo catalyst. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, n. 2–3, p. 1397–1402, 2009.

PRAY, H. A.; SCHWEICKERT, C. E.; MINNICH, B. H. Solubility of Hydrogen, Oxygen, Nitrogen, and Helium in Water at Elevated Temperatures. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 44, n. 5, p. 1146–1151, 1952.

PRITCHARD, J.; FILONENKO, G. A.; PUTTEN, R. VAN; HENSEN, E. J. M.; PIDKO, E. A.; PRITCHARD, J. Chem Soc Rev Heterogeneous and homogeneous catalysis for the hydrogenation of carboxylic acid derivatives : history , advances and future directions. **Chemical Society Reviews**, v. 44, p. 3808–3833, 2015.

PUELLO-POLO, E.; BRITO, L. Effect of the type of precursor and the synthesis method on thiophene hydrodesulfurization activity of activated carbon supported Fe-Mo , Co-Mo and Ni-Mo carbides. **journal of molecular catalysis A: Chemical**, v. 281, p. 85–92, 2008.

REE, R. VAN; ANNEVELINK, B. **Status Report Biorefinery 2007**. 2007.

RICHEL, A.; PAQUOT, M. Conversion of Carbohydrates Under Microwave Heating. , 2012.

RÍPOLI, T. C. C.; MOLINA JR., W. F.; RÍPOLI, M. L. C. Energy potential of sugar cane biomass in Brazil. **Scientia Agricola**, v. 57, n. 4, p. 677–681, 2000.

RODRIGUEZ, J. A.; KIM, J. Y.; HANSON, J. C.; BRITO, J. L. Reduction of CoMoO 4 and NiMoO 4 : in situ time-resolved XRD studies. **Catalysis Letters**, v. 82, n. 1, p. 103–109, 2002.

SANTOS, F. A; QUEIRÓZ, J. H. DE; COLODETTE, J. L.; FERNANDES, S. A; GUIMARÃES, V. M. Potemcial da palha de cana-de-aucar para produção de etanol. **Quimica nova**, v. 35, n. 5, p. 1004–1010, 2012.

SERRANO-RUIZ, J. C.; BRADEN, D. J.; WEST, R. M.; DUMESIC, J. A. Conversion

of cellulose to hydrocarbon fuels by progressive removal of oxygen. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 100, n. 1–2, p. 184–189, 2010.

SERRANO-RUIZ, J. C.; PINEDA, A.; BALU, A. M.; LUQUE, R.; CAMPELO, J. M.; ROMERO, A. A.; RAMOS-FERN??NDEZ, J. M. Catalytic transformations of biomass-derived acids into advanced biofuels. **Catalysis Today**, v. 195, n. 1, p. 162–168, 2012.

SHIMIZU, K.; KANNO, S.; KON, K. Hydrogenation of levulinic acid to γ-valerolactone by Ni and MoOx co-loaded carbon catalysts. **Green Chemistry**, v. 16, n. 8, p. 3899, 2014.

TANG, X.; CHEN, H.; HU, L.; HAO, W.; SUN, Y.; ZENG, X.; LIN, L.; LIU, S. Conversion of biomass to γ-valerolactone by catalytic transfer hydrogenation of ethyl levulinate over metal hydroxides. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 147, p. 827–834, 2014.

TUKACS, J. M.; NOVÁK, M.; DIBÓ, G.; MIKA, L. T. An improved catalytic system for the reduction of levulinic acid to \upgamma-valerolactone. **Catal. Sci. Technol.**, v. 4, n. 9, p. 2908, 2014.

UPARE, P. P.; LEE, J.; WON, D.; HALLIGUDI, S. B.; KYU, Y.; CHANG, J. Selective hydrogenation of levulinic acid to g -valerolactone over carbon-supported noble metal catalysts. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 17, n. 2, p. 287–292, 2011.

VAZ JR., S. As biorrefinarias como oportunidade de agregar valor à biomassa. **Agroenergia em Revista**, p. 11–12, 2012.

WANG, J.; JAENICKE, S.; CHUAH, G.-K. Zirconium-Beta zeolite as a robust catalyst for the transformation of levulinic acid to [gamma]-valerolactone via Meerwein-Ponndorf-Verley reduction. **RSC Advances**, v. 4, n. Scheme 2, p. 13481–13489, 2014.

WERPY, T. AND PETERSEN, G.; WERPY, T.; PETERSEN, G. Top Value Added Chemicals from Biomass Volume I — Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas Top Value Added Chemicals From Biomass Volume I : Results of Screening for Potential Candidates. **Other Information: PBD: 1 Aug 2004**, p. Medium: ED; Size: 76 pp. pages, 2004.

WETTSTEIN, S. G.; BOND, J. Q.; ALONSO, D. M.; PHAM, H. N.; DATYE, A. K.; DUMESIC, J. A. RuSn bimetallic catalysts for selective hydrogenation of levulinic acid to ??-valerolactone. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 117–118, p. 321–329, 2012.

YAN, K.; LIAO, J.; WU, X.; XIE, X. Supplementary Information. **The Royal Society of Chemistry**, n. 1, p. 1–15, 2013a.

YAN, K.; LIAO, J.; WU, X.; XIE, X. A noble-metal free Cu-catalyst derived from hydrotalcite for highly efficient hydrogenation of biomass-derived furfural and levulinic acid. **RSC Advances**, v. 3, n. 12, p. 3853, 2013b.

YAN, Z.; LIN, L.; LIU, S. Synthesis of gamma -Valerolactone by Hydrogenation of Biomass-derived Levulinic Acid over Ru/C Catalyst. **Energy & Fuels**, v. 23, n. 8, p. 3853–3858, 2009.

YANG, Z.; HUANG, Y.-B.; GUO, Q.-X.; FU, Y.; MATERIAL, E. S.; THIS, C. C.; SOCIETY, T. R. RANEY® Ni catalyzed transfer hydrogenation of levulinate esters to γ-valerolactone at room temperature. **Chemical communications (Cambridge, England)**, v. 49, n. 46, p. 5328–30, 2013.

ZDRAZIL, M. Preparation of molybdenum-based catalysts by new slurry impregnation method : active carbon supported molybdenum sulfide hydrodesulfurization catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 115, n. 94, p. 285–293, 1994.

ZDRAZIL, M. Effect of loading on hydrodesulfurization activity of Mo/Al203 and Mo/C sulfide catalysts prepared by slurry impregnation with molybdic acid. **Applied Catalysis A: General**, v. 138, p. 13–26, 1996.

ZHAO, L.; FANG, K.; JIANG, D.; LI, D.; SUN, Y. Sol-gel derived Ni-Mo bimetallic carbide catalysts and their performance for CO hydrogenation. **Catalysis Today**, v. 158, n. 3–4, p. 490–495, 2010.

APÊNDICE A

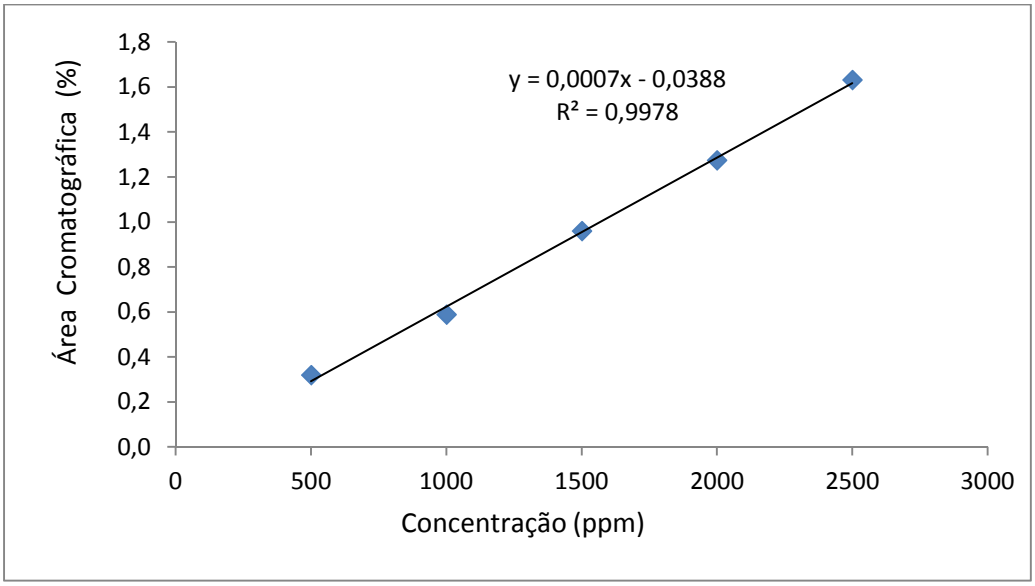


Figura 46 - Descrição dos valores de concentração obtidos para o preparo da curva analítica.

APÊNDICE B

Tabela 21 - Comparação em ordem cronológica de resultados obtidos na redução do AL a GVL

Catalisador	Condições reacionais	Conversão (%)	Rendimento (%)	Referencia
5 wt% Ru/C	150 °C, 5,5 Mpa H_2, 2 h, solvente 1,4-dioxano	80	72	MANZER *et al*., 2004
5% Ru/SiO_2	$ScCO_2$, 200 °C, H_2 (3 equivalentes)	>99	>99	BOURNE *et al*. 2007
Ru(acac)$_3$	140 ºC, 69 bar, 12h, solvente água	37	40	MEHDI *et al*., 2008
‘5 wt% Ru/C	130 °C, 1,2 Mpa H_2, 2h, Solvente metanol	92,9	91,1	YAN *et al*., 2009
1wt% Pt/TiO_2	200 ºC, 40 bar]	~95	>95	LANGE *et al*., 2010
5 wt% Ru/C	150 ºC, 35 bar, 2h, meio ácido	~100	~100	SERRANO-RUIZ *et al*., 2010
Ru/C	150 °C, 6 h, quant. equimolar de AL e AF	<2	<2	Du *et al*., 2011
5 wt% Pt/C	265 °C, 0,1 Mpa H_2, 160 min, Solvente metanol	100	30	UPARE *et al*. 2011
5 wt% Pd/C	265 °C, 0,1 Mpa H_2, 160 min, Solvente metanol	100	90	UPARE *et al*. 2011
15 wt% RuRe (3 : 4)/C	150 ºC, 35 bar, meio ácido		>95	BRADEN *et al*., 2011
1 mol %	150 °C, 6 h, quant.	>99	>99	DU *et al*., 2011

Au/ZrO_2	equimolar de AL e AF			
Ru/ZrO_2	150 °C, 6 h, quant. equimolar de AL e AF	<2	<2	DU *et al*., 2011
15 5 wt% Cu/SiO_2	265 °C, 1 Mpa H_2	>99	>99	UPARE *et al*. 2011
Cu-Cr	200 ºC, 70 bar H_2, 10 h, solvente Água	>99	90,7	YAN *et al*., 2011
5% Ru/C	130 °C, 1,2 Mpa H_2, 160 min, Solvente metanol	92,36	91,3	GONG *et al*, 2011
Raney Ni	130 °C, 1,2 Mpa H_2, 160 min, Solvente metanol	18,88	6,0	GONG *et al*, 2011
5% Ru/Al_2O_3 + A70	70 °C, 3,0 Mpa H_2, meio ácido, Solvente H_2O	57	56,2	GALLETTI *et al*., 2012
5% Ru/C + A70	70 °C, 3,0 Mpa H_2, meio ácido, Solvente H_2O	100	~100	GALLETTI *et al*., 2012
5 wt% Ru/C	180 °C, WHSV=1,2, solvente propil guaiacol , ácido fórmico	100	93	AZADI *et al*. 2012
Cu-Al	200 ºC, 7 MPa H_2, 10h	98,3	87,3	YAN *et al*., 2013
Cu-Fe	200 ºC, 7 MPa H_2, 10h	99	81,5	YAN *et al*., 2013
1 wt% Ru/TiO	200 ºC, 40 bar,4 h, solvente Dioxano	100	92,3	LUA *et al*., 2013
1 wt% Ru/TiO_2	200 ºC, 40 bar,4 h, sem solvente	98,8	97,7	LUA *et al*., 2013
1 % RU/TiO_2	50 bar, 70 °C, H_2O, 1h	97	>90	(RUPPERT *et*

					al., 2014)
Ni-Ranei	12 bar, 125 °C, etanol,	>99		100	(MOLINARI *et al*., 2014)
1 % RU/TiO_2	40 bar, 70 °C, H_2O, 4 h		100	99.9	(TAN *et al*., 2014)
1 % Ru/ZrO_2	40 bar, 70 °C, H2O, 6 h	92.1		99.9	(TAN *et al*., 2014)
Ni-MoOx/C	50 bar, 250 °C, Sem solvente, 24	>99		>99	(SHIMIZU *et al*., 2014)
2 % Ru/SPES	30 bar, 70 °C, H_2O, 2h	>95		>80	(YAO *et al*., 2014a)
PdAu/Ti10HMS	150 bar, 160 °C, H_2O, 10h		100	100	(TESTA *et al*., 2014)
RQ-Ni (RQ= rapidly quenched)	15 bar, 100 °C, isopropanol, 4h	99.3		98.1	(RONG *et al*., 2014)
5 % Pd/MCM-41	60 bar, 240 °C, H_2O, 10 h	>99		>95	(YAN *et al*., 2014)
Ru/C + Amberlist 15	50 °C, H_2O,		92	88	(ABDELRAHMAN *et al*., 2014)
RU/SiO_2 esférica mesoporosa	5 bar, 70 °C, H_2O, 4h	99.2		95.6	(KUWAHARA *et al*., 2015)
NiSn(1.4)/AlOH	120 ºC, 120 min, solvente água	>99		>99	RODIANSONO *et al*., 2016
Ru/C	190 ºC, 10 bar, 2h, solvente água	87		75	RUPPERT *et al*., 2016

ANEXO A

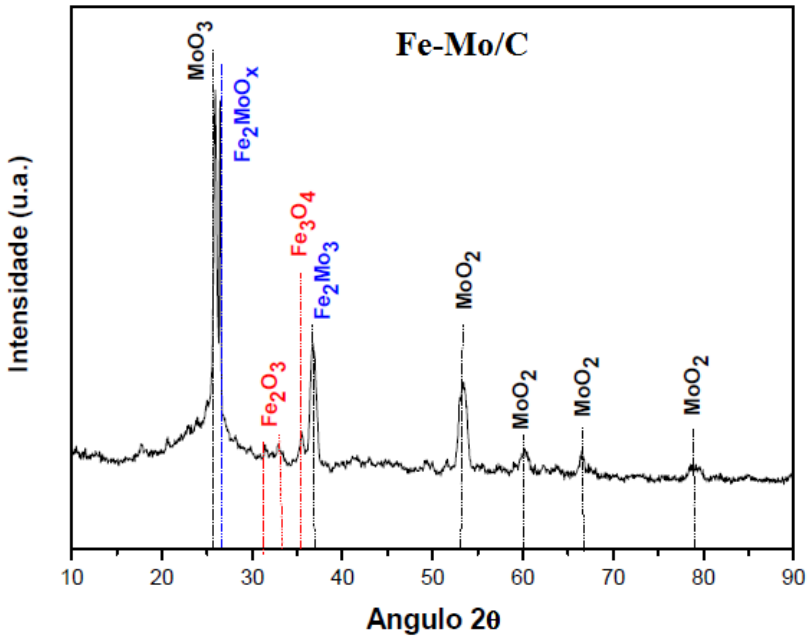


Figura 47 - Difração de raios X do catalisador Fe-Mo/C. Fonte: GONÇALVES, 2012.

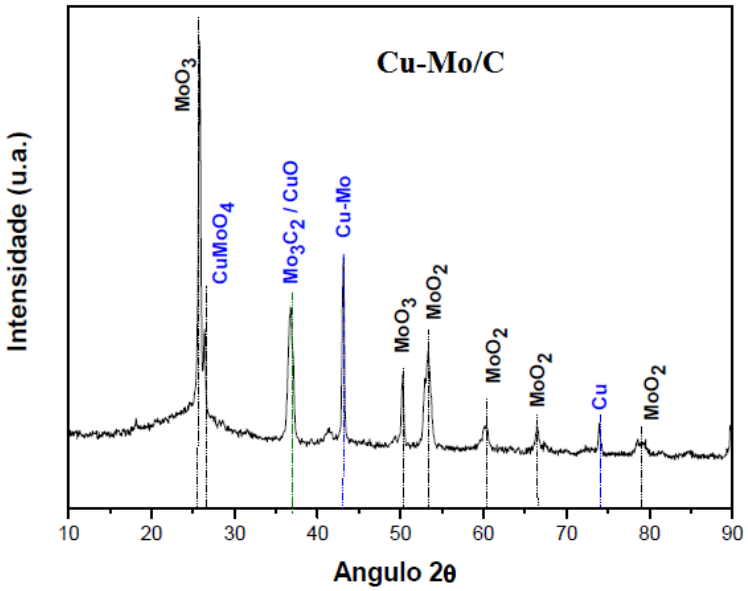


Figura 48 - Difração de raios X do catalisador Cu-Mo/C. Fonte: GONÇALVES, 2012.

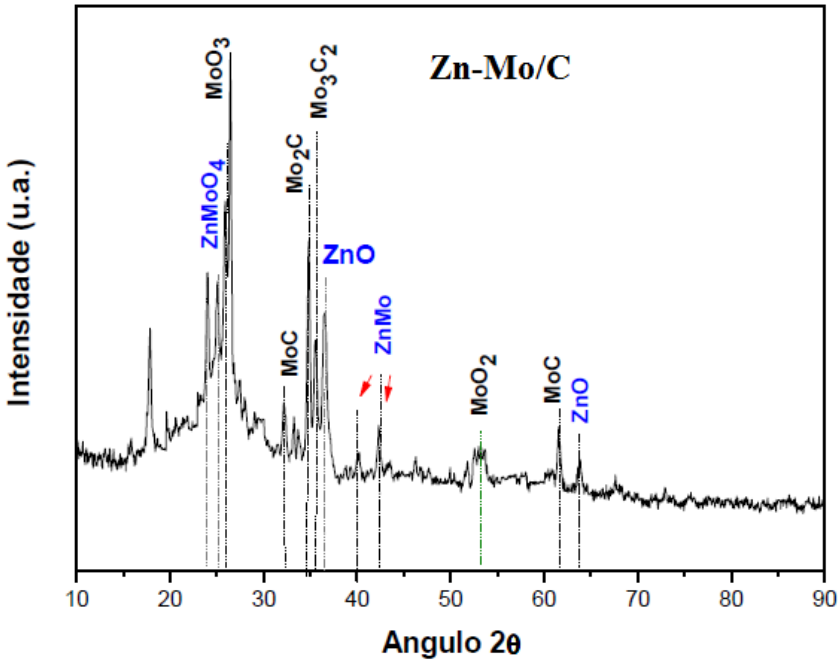


Figura 49 - Difração de raios X do catalisador Zn-Mo/C. Fonte: GONÇALVES, 2012.

ANEXO B

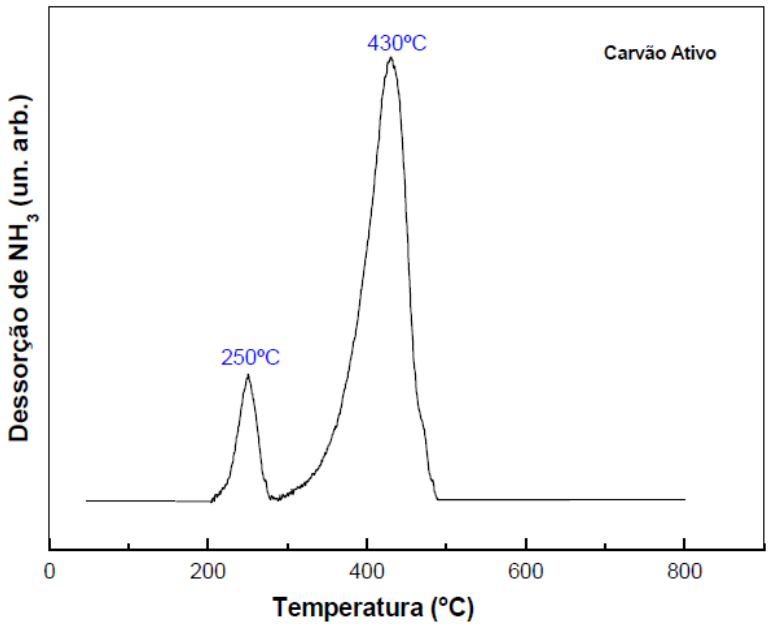


Figura 50 - Perfil de dessorção de NBA do carvão ativo. Fonte: GONÇALVES, 2012.

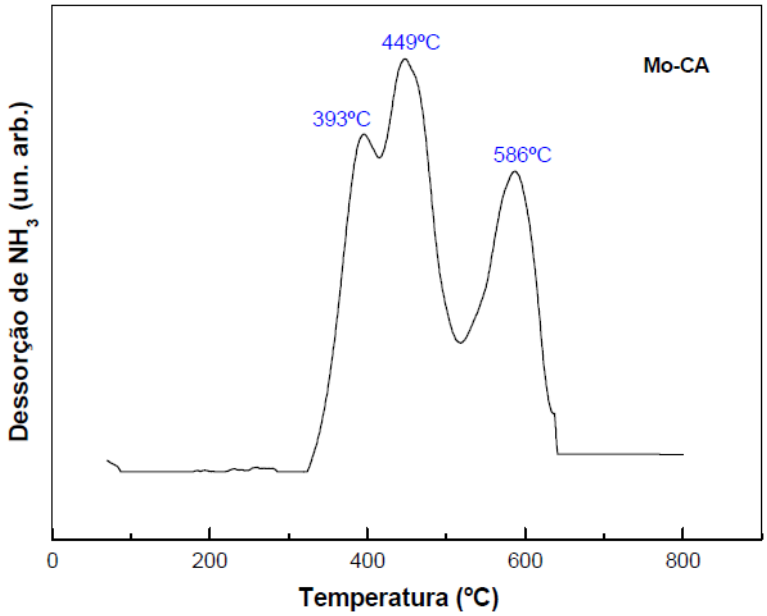


Figura 51 - Perfil de dessorção de NBA do catalisador Mo/C. Fonte: GONÇALVES, 2012.

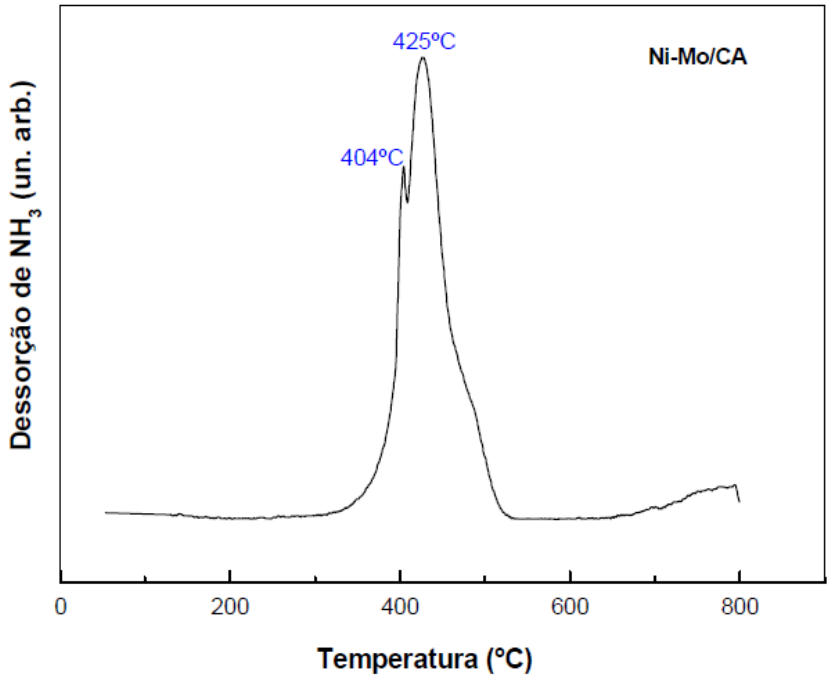


Figura 52 - Perfil de dessorção de NBA do catalisador Ni-Mo/C. Fonte: GONÇALVES, 2012.

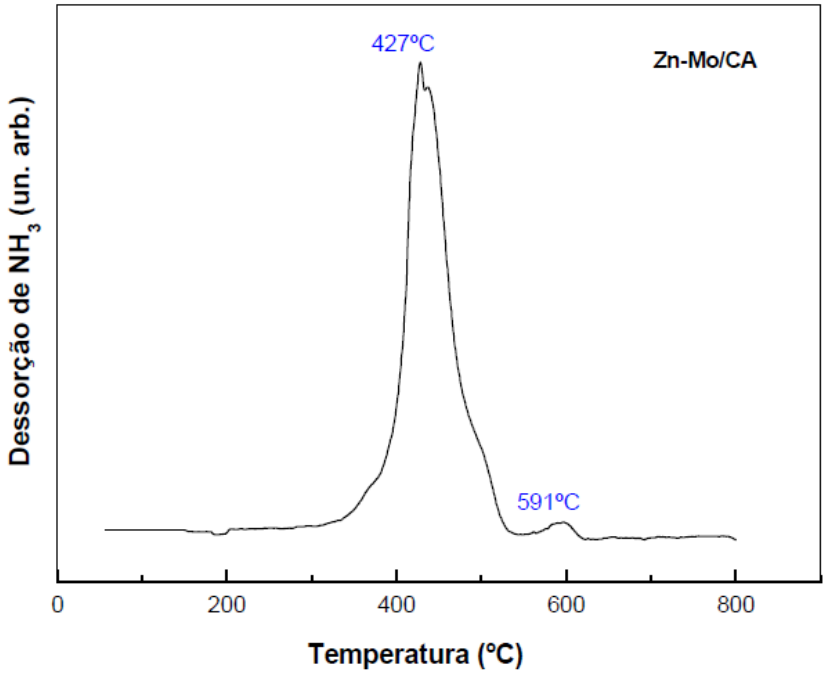


Figura 53 - Perfil de dessorção de NBA do catalisador Zn-Mo/C. Fonte: GONÇALVES, 2012.

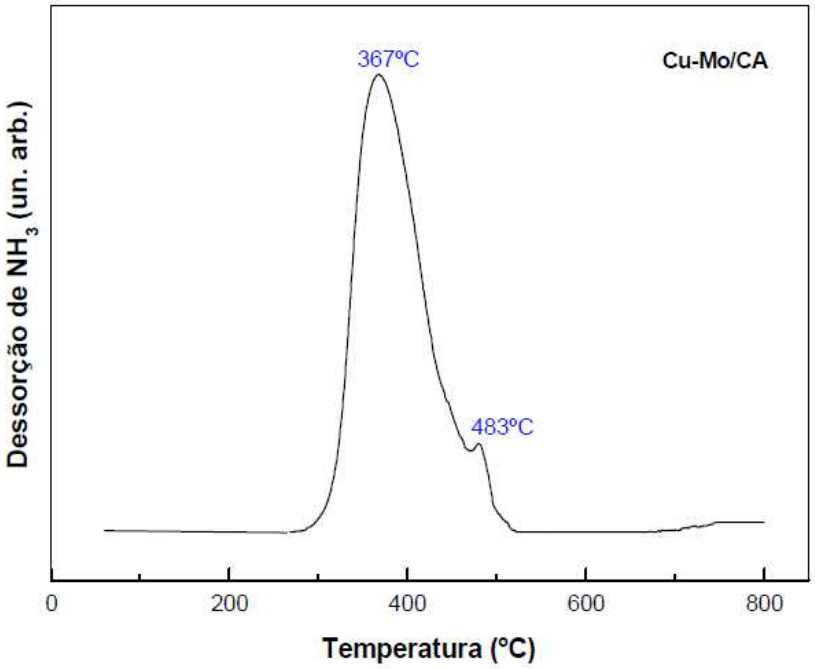


Figura 54 - Perfil de dessorção de NBA do catalisador Cu-Mo/C. Fonte: GONÇALVES, 2012.

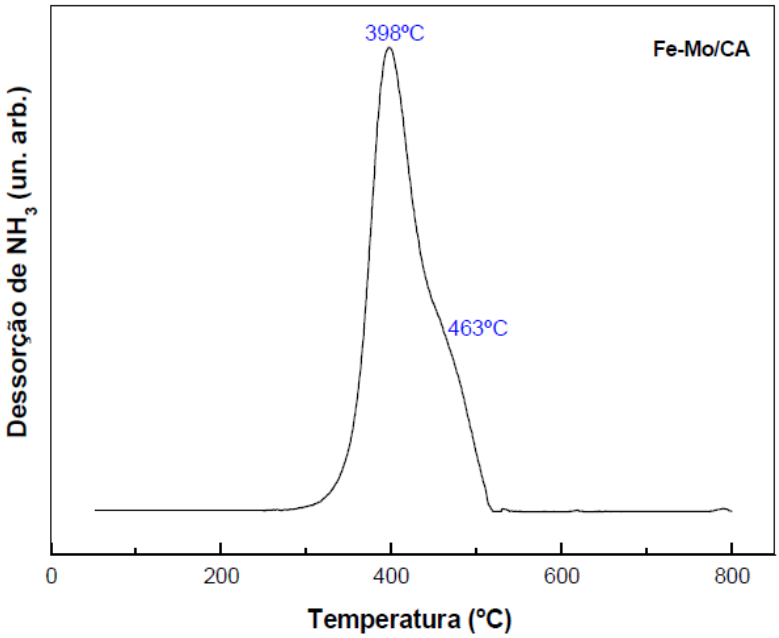


Figura 55 - Perfil de dessorção de NBA do catalisador Fe-Mo/C. Fonte: GONÇALVES, 2012.