

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

LEANDRO DUARTE DE ALMEIDA

**Aplicação de catalisadores à base de rutênio na valorização de
derivados da biomassa**

Belo Horizonte

2018

UFMG / ICEX / DQ. 1261^a

D. 692

LEANDRO DUARTE DE ALMEIDA

Aplicação de catalisadores à base de rutênio na valorização de derivados da biomassa

Dissertação apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química – Química Inorgânica.

BELO HORIZONTE

2018

A447a Almeida, Leandro Duarte de
2018 Aplicação de catalisadores à base de rutênio na
D valorização de derivados da biomassa [manuscrito] /
Leandro Duarte de Almeida. 2018.
[xi], 87 f. : il.

Orientadora: Patrícia Alejandra Robles-Azocar.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Minas Gerais - Departamento de Química.

Inclui bibliografia.

1. Química inorgânica - Teses 2. Catalisadores -
Teses 3. Ácidos orgânicos - Teses 4. Furaldeído -
Teses 5. Química da biomassa - Teses 6. Rutênio -
Teses 7. Moléculas - Modelos - Teses I. Robles-Azocar,
Patrícia Alejandra, Orientadora II. Título.

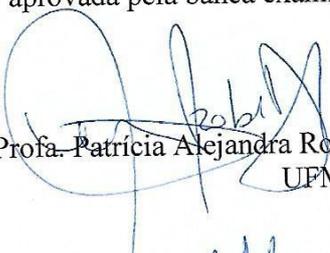
CDU 043

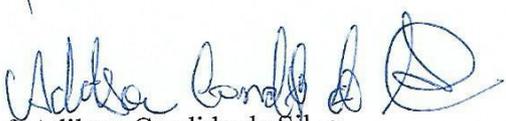


"Aplicação de Catalisadores à Base de Rutênio na Valorização de Derivados da Biomassa"

Leandro Duarte de Almeida

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:


Prof. Patrícia Alejandra Robles -Azocar - Orientadora
UFMG


Prof. Adilson Candido da Silva
UFOP


Prof. Ana Paula de Carvalho Teixeira
UFMG

Belo Horizonte, 21 de fevereiro de 2018.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer em primeiro lugar aos meus pais que sempre me apoiaram ao longo desses anos de graduação e mestrado, sem esse apoio esse trabalho não teria acontecido. Agradeço também aos meus avós maternos e paternos, que sempre participaram ativamente durante minha criação.

Em relação ao pessoal da UFMG gostaria de agradecer primeiramente à minha orientadora professora Patricia Robles que me aguentou ao longo desse trabalho (sei que isso não é uma tarefa fácil). Minha aluna de iniciação científica Ana Luíza pela ajuda durante a realização desse trabalho. Aos meus colegas de laboratório pelos momentos de diversão e também de ciência. Alguns amigos que não estão mais na UFMG mas mesmo de longe me ajudaram muito: João e Igor.

Gostaria também de agradecer ao pessoal do grupo Mössbauer que mesmo após minha saída continuaram sendo meus amigos e me dando café: Soneca, Poli, Vítinho, Ana e professor Luiz.

Aos meus colegas de apartamento Fábio e Lucca que sempre ajudaram em tudo que eu precisei ao longo desse tempo.

“O importante é ganhar. Tudo e sempre. Essa história de que o importante é competir não passa de pura demagogia.”

Ayrton Senna

RESUMO

Estudou-se a hidrogenação seletiva do ácido levulínico e furfural, moléculas advindas da biomassa. Para essas reações foram utilizados catalisadores heterogêneos à base de rutênio. A obtenção de catalisadores seletivos e que possam operar em condições mais brandas de temperatura e pressão é de grande relevância para a indústria química. Um dos desafios na hidrogenação do ácido levulínico é o preparo de matrizes sólidas contendo o metal rutênio para a obtenção de catalisadores heterogêneos com alta atividade catalítica e que operem em condições brandas. Dessa maneira, preparou-se um suporte híbrido de titânia e sílica ($\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$), no qual suportou-se rutênio em sua superfície e sua atividade catalítica foi avaliada na reação de hidrogenação do ácido levulínico para γ -valerolactona. Os resultados obtidos mostraram que o catalisador no suporte híbrido (89% de rendimento para γ -valerolactona) apresenta uma atividade catalítica maior que o catalisador de TiO_2 puro como suporte (84% de rendimento para γ -valerolactona). O catalisador $\text{Ru/TiO}_2\text{-SiO}_2$ é capaz de ser reutilizado por um maior número de ciclos que o catalisador Ru/TiO_2 . A hidrogenação seletiva do furfural à álcool furfurílico utilizando um catalisador heterogêneo monometálico é um dos maiores desafios para esta reação. Os catalisadores dopados de rutênio preparados neste trabalho foram aplicados na hidrogenação do furfural e foram obtidos elevados rendimentos para o álcool furfurílico – 91% para o catalisador de titânia sílica utilizando o surfactante CTAB. Também foram realizados testes de reuso e de reativação desses catalisadores com resultados satisfatórios. Ao se realizar o teste de reuso pôde-se compreender o papel que a titânia superficial exerceu na hidrogenação catalítica do furfural.

Palavras-chave: Hidrogenação seletiva. Ácido levulínico. Furfural. Catalisadores de rutênio. Moléculas plataforma.

ABSTRACT

The selective hydrogenation of levulinic acid and furfural were studied, molecules obtained from biomass. For these reactions were used heterogeneous based ruthenium catalysts. The obtaining of selective catalysts that can operate in milder conditions of pressure and temperature is a relevant topic for chemical industry. One of the challenges in the levulinic acid hydrogenation is the prepare of solid matrices containing ruthenium heterogeneous catalysts to achieve high catalytic activity and operate in milder conditions. This way, was prepared a hybrid support of titania and silica ($\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$), in which ruthenium was supported in catalyst surface and the catalytic activity was evaluated for the levulinic acid hydrogenation to γ -valerolactone. The obtained results showed that the catalyst using the hybrid support (89% of yield for γ -valerolactone) presented a higher catalytic activity than the pure TiO_2 as support (84% of yield for γ -valerolactone). The catalyst $\text{Ru/TiO}_2\text{-SiO}_2$ is capable to be reutilized for a major number of cycles than the catalyst Ru/TiO_2 . The selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol using a monometallic catalyst is one main challenges for this reaction. The ruthenium doped catalysts prepared in this work were applied in the furfural hydrogenation and were obtained high yields of furfuryl alcohol – 91% for the titanium-silica catalyst using CTAB as surfactant. Also the reuse and catalyst reactivation tests presented satisfactory results. During the reuse test was possible to understand the role of titania in the catalyst surface exerted in the catalytic hydrogenation of furfural.

Key-words: Selective hydrogenation. Levulinic acid. Furfural. Ruthenium catalysts. Building block molecules.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura dos álcoois presentes na lignina	15
Figura 2. Esquema da quebra da lignina da biomassa lignocelulósica.....	15
Figura 3. Esquema da produção da glicose e xilose a partir da celulose e hemicelulose	17
Figura 4. Estrutura dos produtos obtidos a partir dos carboidratos glicose e xilose	18
Figura 5. Catalisador impregnado e catalisador dopado	21
Figura 6. Rota de obtenção do ácido levulínico a partir de sacarídeos	23
Figura 7. Artigos científicos publicados e número de citações por ano	24
Figura 8. Rotas de hidrogenação do ácido levulínico para a γ -valerolactona	25
Figura 9. Estrutura dos produtos obtidos diretamente do furfural.....	27
Figura 10. Artigos científicos publicados e número de citações por ano	29
Figura 11. Autoclave para reações de hidrogenação	37
Figura 12. Espectro na região do IV do suporte TS	41
Figura 13. Padrão de difração de raios X dos catalisadores à base de rutênio e do suporte TS	42
Figura 14. Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão dos catalisadores Ru-TS e Ru-TiO ₂	44
Figura 15. Distribuição de tamanho de partículas dos catalisadores Ru-TS e Ru-TiO ₂	45
Figura 16. Mapa químico de Si e Ti no catalisador Ru-TS	45
Figura 17. Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ e distribuição de poros BJH dos catalisadores.....	46
Figura 18. Redução à temperatura programada dos catalisadores de rutênio	47
Figura 19. Influência do solvente na hidrogenação do ácido levulínico	49
Figura 20. Cinética da hidrogenação do ácido levulínico em diferentes álcoois	50
Figura 21. Reação homogênea de hidrogenação do ácido levulínico	51
Figura 22. Reuso dos catalisadores de Ru na hidrogenação do ácido levulínico	56
Figura 23. Análise de RTP para os catalisadores de rutênio dopados	58
Figura 24. Espectros no infravermelho para os catalisadores dopados	59
Figura 25. Difractogramas de raios X dos catalisadores de rutênio antes e após o tratamento de redução	60
Figura 26. Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ dos catalisadores dopados com rutênio.....	61
Figura 27. Distribuição de poros pelo método BJH dos catalisadores dopados de rutênio.....	63
Figura 28. Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão dos catalisadores Ru-TSdc, Ru-TSdp, Ru-Sdc e Ru-Sdp	64

Figura 29. Micrografia e mapa químico de rutênio, titânio e silício para o catalisador Ru-TSdc.....	66
Figura 30. Micrografia e mapa químico de rutênio, titânio e silício para o catalisador Ru-TSdp	67
Figura 31. Micrografia e mapa químico de rutênio e silício para o catalisador Ru-Sdp	68
Figura 32. Micrografia e mapa químico de rutênio e silício para o catalisador Ru-Sdc	68
Figura 33. Conversão de furfural utilizando diferentes catalisadores dopados com rutênio.....	71
Figura 34. Cinética do catalisador Ru-TSdc na hidrogenação do furfural.....	72
Figura 35. Reuso dos catalisadores Ru-TSdc e Ru-Sdc na conversão do furfural à álcool furfurílico	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição de diferentes fontes de biomassa lignocelulósica	14
Tabela 2. Produtos obtidos a partir do BTX e seus respectivos valores comerciais	16
Tabela 3. Processos industriais catalisados.....	20
Tabela 4. Denominação dos catalisadores dopados com rutênio	35
Tabela 5. Área superficial, volume e diâmetro de poros dos catalisadores de rutênio.....	46
Tabela 6. Variação da pressão e temperatura na hidrogenação do ácido levulínico.....	51
Tabela 7. Hidrogenação do ácido levulínico à γ -valerolactona utilizando catalisador homogêneo de rutênio	53
Tabela 8. Comparação de diferentes catalisadores na produção da γ -valerolactona.....	54
Tabela 9. Área superficial BET, volume de poros e diâmetro médio de poros dos catalisadores de rutênio dopados.....	62
Tabela 10. Influência do solvente na hidrogenação para álcool furfurílico.....	69
Tabela 11. Efeito da pressão de H ₂ na hidrogenação do furfural	70

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
1.1	CATALISADORES HETEROGÊNEOS.....	19
1.2	ÁCIDO LEVULÍNICO: IMPORTÂNCIA E APLICAÇÕES	22
1.2.1	Relevância da γ -valerolactona (GVL).....	24
1.3	FURFURAL: IMPORTÂNCIA E APLICAÇÕES	26
1.3.1	Relevância do álcool furfurílico	28
2	OBJETIVOS	31
3	PARTE EXPERIMENTAL	32
3.1	REAGENTES UTILIZADOS.....	32
3.2	SÍNTESE DOS CATALISADORES IMPREGNADOS	32
3.2.1	Síntese dos suportes	32
3.2.2	Impregnação do rutênio nos suportes.....	33
3.3	SÍNTESE DOS CATALISADORES DOPADOS	34
3.4	CARACTERIZAÇÕES DOS CATALISADORES	35
3.5	REAÇÕES CATALÍTICAS.....	36
3.5.1	Hidrogenação do ácido levulínico	37
3.5.2	Hidrogenação do furfural.....	38
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
4.1	HIDROGENAÇÃO DO ÁCIDO LEVULÍNICO.....	40
4.1.1	Caracterizações dos catalisadores impregnados – Ru-TS e Ru-TiO ₂	40
4.1.2	Testes catalíticos: hidrogenação do ácido levulínico	48
4.2	HIDROGENAÇÃO DO FURFURAL	57
4.2.1	Caracterizações dos catalisadores dopados – Ru-TSdc, Ru-Sdc, Ru-TSdp e Ru-Sdp.....	57
4.2.2	Hidrogenação do furfural catalisada pelos materiais dopados com rutênio	68
5	CONCLUSÕES	75
	REFERÊNCIAS	77

APÊNDICE.....	81
A.1 DADOS ESPECTROSCÓPICOS DA γ -VALEROLACTONA.....	81
A.2 DADOS ESPECTROSCÓPICOS DO ÁLCOOL FURFURÍLICO ...	84
A.3 LISTA DE PUBLICAÇÕES.....	87

1 INTRODUÇÃO

Uma das questões mais relevantes do século XXI é a do cenário energético, pois a utilização de combustíveis fósseis é prejudicial para a atmosfera, uma vez que a liberação dos gases provenientes da queima desses combustíveis fósseis tem causado ao planeta sérias alterações ao meio ambiente.

A emissão dos gases poluentes tem atingido níveis preocupantes, como por exemplo: o nível de CO₂ aumentou 311% nos últimos 200 anos; o nível de CH₄ mais do que dobrou desde 1800; geleiras diminuíram e a área coberta por gelo diminuiu 10% desde os anos 1960, entre outras consequências [1].

Segundo a National Aeronautics and Space Administration (NASA) e National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA), 2016 foi considerado o ano mais quente desde 1880, batendo o recorde de maior média de temperatura registrada pelo terceiro ano seguido [2].

Entre os problemas causados pela emissão dos gases poluentes estão a acidificação de rios e florestas, corrosão de materiais, aumento de problemas respiratórios na população e a intensificação do aquecimento global [3].

Devido a todos esses problemas resultantes da queima de combustíveis fósseis há uma necessidade imediata da substituição dos mesmos por combustíveis advindos de fontes renováveis.

As fontes de energia renováveis mais usuais são a biomassa, solar, eólica, hídrica e geotérmica [4]. Cada uma delas apresenta suas vantagens e desvantagens, e sua utilização depende de muitas questões como localidade, clima, política, ambiental e segurança.

O Brasil está numa situação bem favorável no quesito de produção de energia limpa, de acordo com U.S. Energy Information Administration ocupa a 3ª posição mundial de país produtor de energia renovável, sendo que as principais fontes são a hídrica (65,2%), biomassa (7,3%) e eólica (2,0%) [5].

Entre as fontes de energia renováveis, a biomassa merece uma atenção especial nessa discussão sobre sustentabilidade devido aos seus inúmeros potenciais de aplicação, e também por ser muito importante para a geração de energia em vários países [6]. Entre as suas vantagens estão:

- Advinda de fontes sustentáveis;
- Sua queima gera 90% menos de gases poluentes que as fontes não renováveis;
- Uma gama de produtos químicos podem ser obtidos diretamente da biomassa;
- Substituição de combustíveis de fontes não renováveis;
- Biocombustíveis apresentam um teor de enxofre desprezível em relação aos combustíveis fósseis;
- A quantidade de cinzas na sua combustão é muito inferior à do carvão mineral.

Inúmeros países utilizam a biomassa como fonte primária de geração de energia, principalmente os países subdesenvolvidos. Na Etiópia e Tanzânia, por exemplo, 90% da energia utilizada é advinda da biomassa [7].

O consumo do Brasil em biomassa em 2014 foi de 68.820.000 tep¹, sendo que o setor industrial utiliza 49,2% de toda biomassa consumida [5].

A biomassa é todo tipo de material orgânico como plantas, árvores e resíduos. Sua energia é advinda da absorção de energia solar feita pelas plantas, por isso sua queima pode gerar energia [6,8]. Através do processo de fotossíntese as plantas podem produzir carboidratos, que constituem os blocos construtores da biomassa [8].

Existem três principais formas de utilizar a biomassa: queima para geração de energia ou aquecimento, produção de biocombustíveis e matéria prima para produção de outros produtos químicos [8]. Neste texto será abordado com mais detalhes a valorização da biomassa como matéria prima na produção de outros produtos químicos.

¹ Tonelada equivalente de petróleo (1 tep = 41,85 GJ)

Por se tratar de uma mistura complexa de matéria orgânica, inúmeros compostos estão presentes na sua composição tais como lignina, celulose, hemicelulose, lipídeos, proteínas, açúcares, água, hidrocarbonetos e cinzas [6].

A biomassa lignocelulósica é aquela advinda de resíduos agrícolas (palha de trigo, bagaço da cana-de-açúcar, farelo de milho), madeira e plantas [9]. Essa é composta por celulose (30 – 50%), hemicelulose (15 – 30%) e lignina (15 – 30%) [10–12]. A proporção de celulose, hemicelulose e lignina varia conforme a fonte de biomassa utilizada, na Tabela 1 são mostradas as proporções dos principais componentes da biomassa lignocelulósica de acordo com a matéria prima.

Tabela 1. Composição de diferentes fontes de biomassa lignocelulósica (Adaptada de [13])

Fonte	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)
Bagaço de cana-de-açúcar	40	24	25
Espiga de milho	40	25	17
Caule de algodão	31	11	30
Palha de arroz	35	25	12
Palha de soja	25	12	18
Gramma	25 – 40	35 – 50	10 – 30
Resíduo de papel	76	13	11
Madeira (pinho)	45	22	28

A lignina é um polímero orgânico constituído de monômeros aromáticos, tais como os álcoois cumarílico, coniferílico e sinapílico (Figura 1). A função da lignina é servir como uma proteção para a planta [10,12].

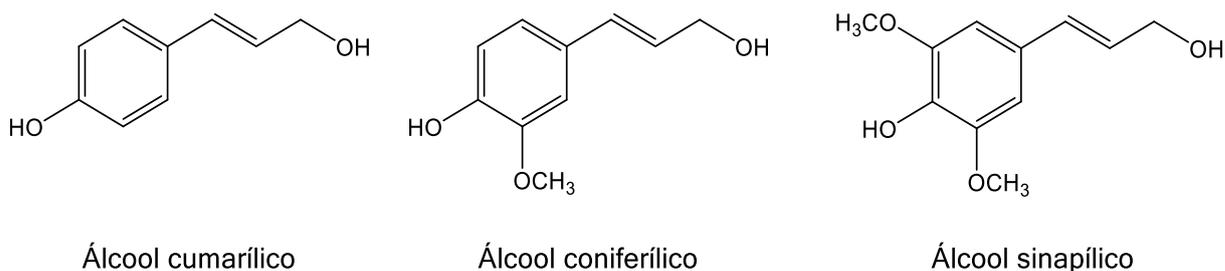


Figura 1. Estrutura dos álcoois presentes na lignina

A formação de uma barreira preventiva impede que fungos e/ou bactérias destruam as células da planta, por isso para a utilização da biomassa lignocelulósica é necessária a realização de um pré-tratamento para destruir essa barreira de lignina (Figura 2) [9].

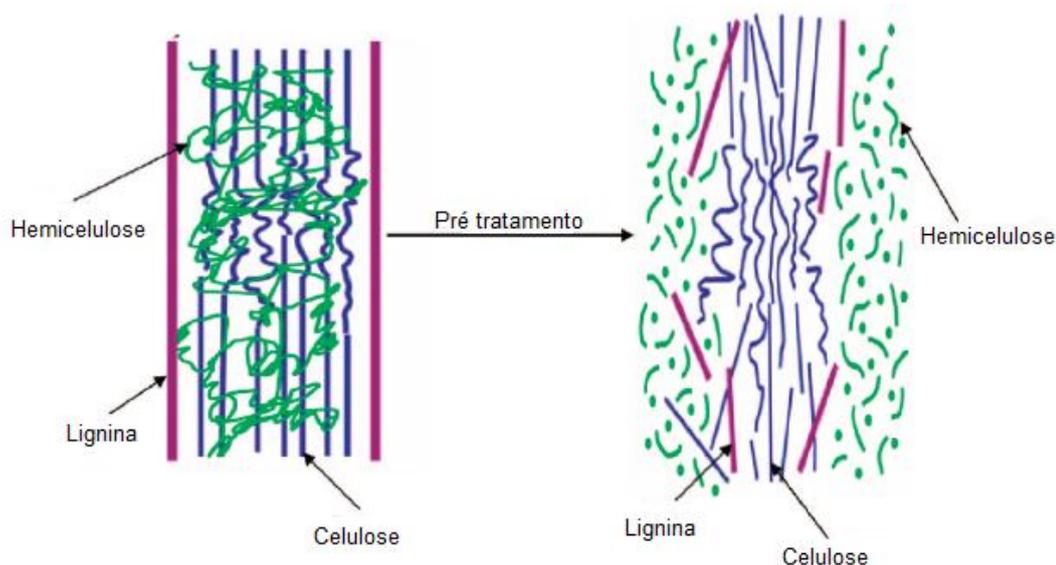


Figura 2. Esquema da quebra da lignina da biomassa lignocelulósica (adaptado de [9])

A quebra desse biopolímero pode ser realizada de diversas formas, e os produtos obtidos variam de acordo com o método de fragmentação da lignina [14]. Abaixo são mostrados alguns dos métodos de fragmentação da lignina e seus respectivos produtos:

- Hidrogenação: Fenóis e cresóis
- Oxidação: Vanilina, dimetilformamida, metil mercaptano e dimetilsulfóxido
- Gaseificação: Gás de síntese (CO e H₂)

- Conversão microbiológica: Ácido ferúlico, ácido vanílico e ácido cumárico
- Pirólise: Ácido acético, fenol, compostos aromáticos, CO e metano

Outras substâncias de grande importância que podem ser obtidas através da fragmentação da lignina são o benzeno, tolueno e xileno (BTX). Os compostos BTX representam cerca de 60% de todo o mercado mundial de aromáticos e 24% do mercado petroquímico no mundo [14]. A importância desses compostos é devido à sua aplicação como matéria prima na produção de diversas moléculas com aplicação na indústria e com maior valor agregado, tal qual mostrado na Tabela 2.

Tabela 2. Produtos obtidos a partir do BTX e seus respectivos valores comerciais (adaptado de [14])

Composto / preço (USD/MT)	Derivado	Preço (USD/MT)
Benzeno / 800 – 1.200	Cumeno	1.000 – 1.500
	Estireno	1.300 – 1.700
	Ácido adípico	1.300 – 1.700
	Caprolactama	1.500 – 2.000
	Ciclohexanona	1.500 – 2.200
	Ciclohexano	1.500 – 3.000
Tolueno / 700 – 1.200	Ácido benzoico	1.000 – 1.500
	Diisocianato de tolueno	2.000 – 2.700
Xileno / 800 – 1.500	Ácido isoftálico	1.600 – 2.200
	Ácido tereftálico	500 – 1.100

No entanto, o problema ao se processar a lignina é a sua não uniformidade estrutural, uma vez que sua composição e suas unidades monoméricas são bastante

influenciadas pelo tipo de matéria prima utilizada [12]. Por essa razão a valorização da celulose e hemicelulose tem recebido uma maior atenção industrial e acadêmica.

A celulose e a hemicelulose são também polímeros orgânicos, porém seus monômeros são constituídos por unidades de carboidratos (glicose e xilose) unidas por uma ligação glicosídica [10,12].

Esses polímeros podem ser quebrados via catálise ácida dando origem aos monômeros xilose e glicose, comumente encontrados na hemicelulose e celulose, respectivamente [12]. A hemicelulose pode ser convertida no seu respectivo açúcar mediante a um tratamento com ácido diluído sob condições moderadas (160 – 230°C; 10 atm), mas a hidrólise da celulose requer o uso de ácido concentrado (<50°C, pressão atmosférica) [9].

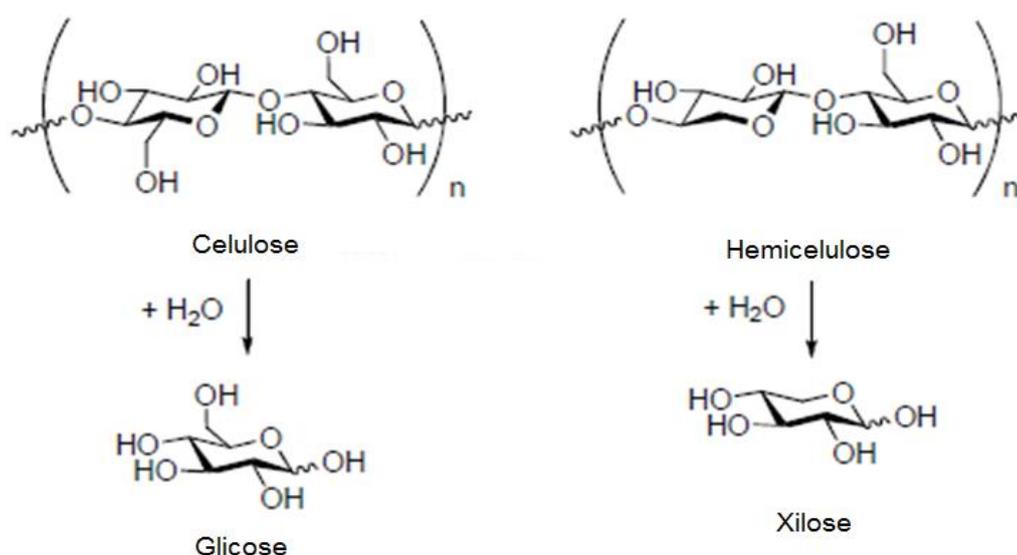


Figura 3. Esquema da produção da glicose e xilose a partir da celulose e hemicelulose (adaptado de [10])

Em 2004, o departamento de energia dos Estados Unidos (US – DOE) publicou um relatório sobre os produtos que podem ser obtidos das biorefinarias a partir dos carboidratos da biomassa [15]. As estruturas desses produtos podem ser vistas na Figura 4.

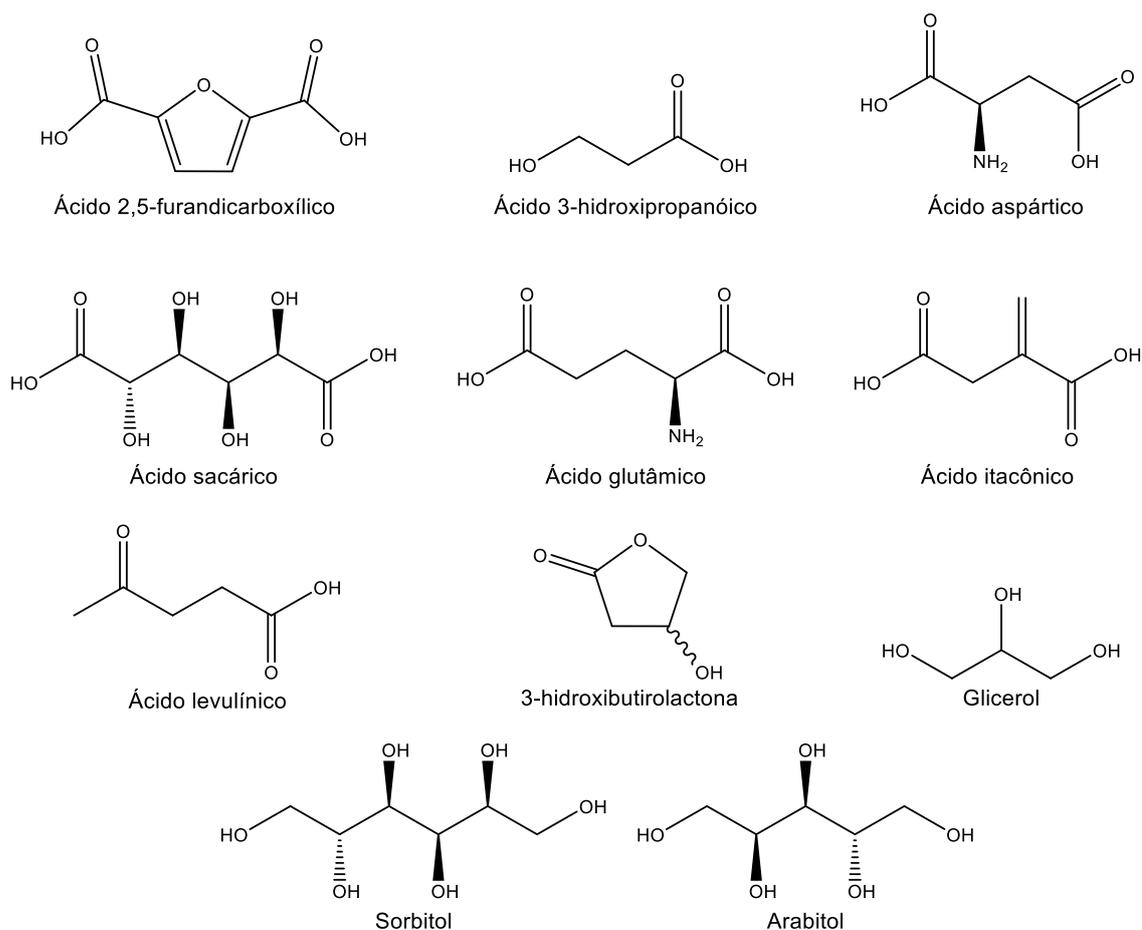


Figura 4. Estrutura dos produtos obtidos a partir dos carboidratos glicose e xilose

Foram utilizados vários critérios para a seleção das moléculas mostradas na Figura 4, entre esses critérios estão a sua relevância na literatura, a capacidade da molécula substituir um petroquímico semelhante, volume de produção, potencial de servir como molécula plataforma para outros derivados, entre outros [15].

A catálise mostra-se como uma ferramenta útil na valorização da biomassa podendo transformar essas moléculas plataformas em produtos de maior valor agregado.

Os processos catalisados apresentam inúmeras vantagens em relação aos não catalisados, uma vez que a partir deles é possível fazer uma reação química acontecer por uma rota na qual irá haver menor gasto energético e/ou menor tempo de preparo, representando uma economia de tempo e dinheiro em um processo industrial [16].

Todavia a utilização de um catalisador em um processo industrial necessita de todo um estudo de base envolvido na escolha do catalisador apropriado.

A escolha de um catalisador ideal para um processo não é algo trivial, cada reação comporta-se de modo diferente em contato com um determinado catalisador, por isso é necessário ter conhecimento de como esse catalisador vai atuar na sua reação.

Existem diferentes tipos de catálise, como a enzimática, a homogênea e a heterogênea. A catálise heterogênea apresenta algumas vantagens frente às outras, por essa razão será discutido no tópico seguinte alguns aspectos relevantes sobre a catálise heterogênea.

1.1 Catalisadores heterogêneos

Catalisadores heterogêneos são compostos ou materiais insolúveis no meio reacional. Comumente são sólidos inorgânicos aplicados em reações tanto em fase líquida quanto em fase gasosa.

A catálise está amplamente aplicada na indústria química, uma vez que os catalisadores podem representar uma economia significativa em um determinado processo químico, ou então ser capaz de tornar um processo rápido. Vale ressaltar que um catalisador não altera o equilíbrio de uma reação química (termodinâmica), o catalisador influencia apenas na velocidade na qual o equilíbrio será atingido (cinética) [16].

Em termos de reações químicas, alguns catalisadores apresentam uma certa tendência na atividade catalítica. As hidrogenações geralmente são feitas com catalisadores metálicos; o craqueamento do petróleo é realizado com zeólitas; oxidações são feitas com óxidos metálicos; a hidrogenólise utiliza catalisadores metálicos de metais nobres como Pt, Pd e Rh [17].

Existem inúmeros processos de grande relevância industrial bem estabelecidos que utilizam catalisadores heterogêneos, tais como mostrados na Tabela 3.

Tabela 3. Processos industriais catalisados (Adaptado de [18])

Processo	Catalisador	Reação química
Síntese da amônia	Ferro	$\text{N}_{2(g)} + 3 \text{H}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{NH}_{3(g)}$
Produção de gás de síntese	Níquel	$\text{CH}_{4(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_{(g)} + 3 \text{H}_{2(g)}$
Reforma da nafta	Platina e rênio em alumina	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3(g) \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}(g) + \text{H}_2(g)$
Produção do óxido de etileno	Prata em alumina	$\text{C}_2\text{H}_4(g) + 1/2 \text{O}_2(g) \rightarrow \text{H}_2\text{C}=\text{O} + \text{H}_2$
Produção do ácido sulfúrico	Óxido de vanádio em sílica	$\text{H}_2\text{O}_{(l)} + \text{SO}_{2(g)} + 1/2 \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_{4(aq)}$

O preparo de catalisadores heterogêneos requer uma série de cuidados e conhecimentos prévios na etapa de preparo. Schmal M. definiu algumas das seguintes variáveis como as que mais influenciam no preparo de um catalisador: Tamanho do grão, tamanho dos poros, área superficial, localização da fase ativa, interação da fase ativa com o suporte, tamanho das partículas, propriedades mecânicas e estabilidade térmica [17].

Existem dois tipos de catalisadores heterogêneos muito utilizados, os de “*bulk*” (mássicos) e os suportados, no entanto existem inúmeras formas de se preparar esses dois tipos de catalisadores [17].

Nos catalisadores suportados a fase ativa é uma espécie depositada sobre a superfície de um sólido inorgânico, esse tipo de preparo é comumente denominado impregnação (Figura 5a).

Os catalisadores de *bulk* ou mássicos são aqueles onde a fase ativa do catalisador está presente na estrutura cristalina do material, por consequência em sua superfície também. Muitas vezes no preparo desses catalisadores o metal é inserido durante a formação do sólido inorgânico, esse tipo de procedimento é denominado dopagem (Figura 5b).

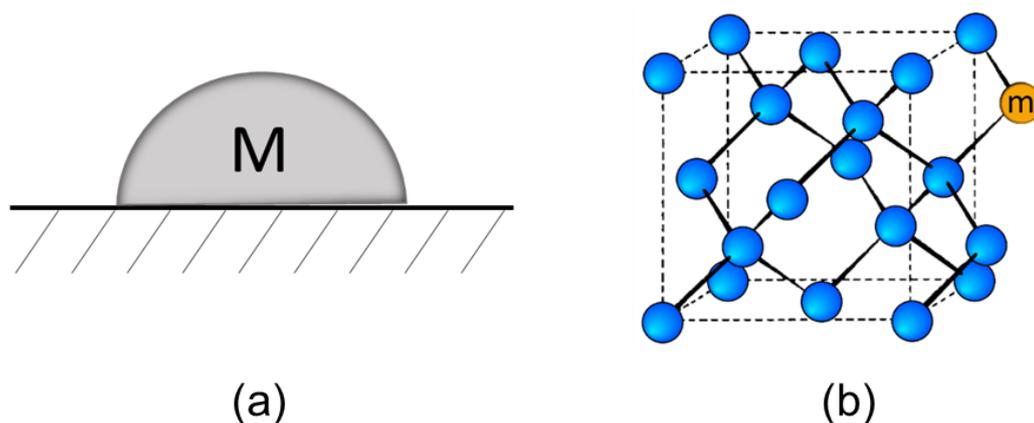


Figura 5. Catalisador impregnado (a) e catalisador dopado (b)

Os sítios ativos nos catalisadores heterogêneos têm um papel fundamental na catálise, pois são nesses sítios onde vão ocorrer as reações catalíticas. Os sítios ativos são muito importantes na reação de hidrogenação, pois eles são responsáveis por adsorver as moléculas de hidrogênio e ativá-las de tal maneira que a molécula se dissocie na superfície do catalisador [19].

Essa dissociação ocorre porque a fase metálica ativa, que é rica em elétrons, doa densidade eletrônica para o H_2 , esses elétrons recebidos pela superfície do catalisador são inseridos nos orbitais moleculares antiligantes (orbitais LUMO), dessa maneira a ordem de ligação da molécula de H_2 diminui resultando na sua dissociação.

Existem dois mecanismos superficiais que podem representar essa interação, o de Langmuir-Hinshelwood e o de Eley-Rideal. No primeiro mecanismo tanto o hidrogênio quanto o substrato orgânico são adsorvidos na superfície do catalisador, ao se colidirem na superfície eles formam o complexo adsorvido do produto resultante, em seguida o produto final é dessorvido. Já no mecanismo de Eley-Rideal, a molécula orgânica não adsorvida reage diretamente com o hidrogênio adsorvido na superfície do catalisador sem que ela fosse adsorvida pelo catalisador [20].

A hidrogenação da biomassa é uma reação de grande interesse industrial. Inúmeros exemplos de aldeídos e cetonas α,β -insaturadas (ligações duplas C=C e C=O conjugadas) derivadas da biomassa apresentam relevância econômica como o crotonaldeído, citral, furfural, cinamaldeído, isoforona, entre outros [21].

A hidrogenação do furfural para álcool furfurílico vem apresentando grande interesse da indústria devido às suas aplicações, nos tópicos a seguir serão apresentadas maiores informações sobre essa reação [22].

Também deve ser destacada a importância da hidrogenação de ácidos orgânicos e ésteres, uma vez que a pirólise de óleos sem um tratamento prévio pode apresentar sérios problemas de corrosão devido ao alto teor de ácidos orgânicos presentes na mistura, por isso a hidrogenação desses ácidos carboxílicos além de resolver o problema da corrosão iria gerar um produto ao invés de um resíduo [21].

Um dos ácidos orgânicos mais importantes da biomassa é o ácido levulínico, um cetoácido que devido à presença dos grupos funcionais ácido carboxílico e cetona, é considerado uma molécula plataforma, sendo assim capaz de servir como substrato na síntese de inúmeros compostos [23].

Nos tópicos a seguir serão discutidos com maiores detalhes a hidrogenação do ácido levulínico e do furfural que são o objeto de estudo dessa dissertação.

1.2 Ácido levulínico: importância e aplicações

O ácido levulínico (AL) é um dos compostos mais importantes da biomassa, sua importância é tanta que foi considerada uma das 12 moléculas mais importantes da biomassa pelo Departamento de Energia dos Estados Unidos (US-DOE) [24].

Diversas rotas para a síntese do AL são possíveis [25], no entanto a mais viável para produção industrial é a partir da xilose e glicose (Figura 6), na qual um ácido catalisa a reação de desidratação gerando o furfural e o 5-hidroximetilfurfural (5-HMF),

respectivamente. Numa etapa posterior, ambas as moléculas podem ser transformadas em AL na presença de ácido [12].

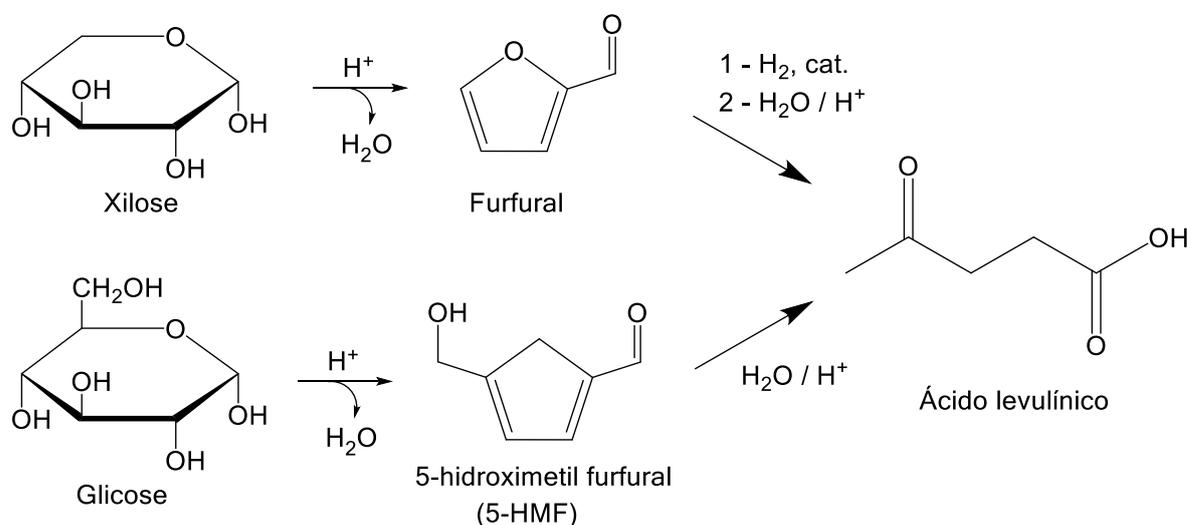


Figura 6. Rota de obtenção do ácido levulínico a partir de sacarídeos

Devido ao grande número de segmentos industriais no qual o AL pode ser inserido, tais como cuidados pessoais, lubrificantes, adsorventes, eletrônicos, fotografia, baterias e sistemas de entrega de fármacos, esse composto se mostra muito versátil para a indústria química [25].

Outro fator relevante para a utilização do AL na indústria é seu valor econômico, uma vez que sua utilização só se torna economicamente viável quando os derivados do petróleo apresentam um preço mais elevado que o AL. O preço de mercado do AL no início dos anos 2000 era de 8,8 – 13,2 \$/kg, já em 2013 seu custo chegava a 5 – 8 \$/kg, a projeção é que seu valor atinja 0,09 – 0,22 \$/kg nos próximos anos, isso torna o AL economicamente atrativo para a indústria química [25].

Entre os produtos obtidos a partir do ácido levulínico destaca-se a γ -valerolactona (GVL) (Figura 8). A GVL é o produto da hidrogenação do AL, e devido as suas inúmeras aplicações e seu elevado valor agregado, neste projeto estudou-se a obtenção da GVL a partir do AL.

1.2.1 Relevância da γ -valerolactona (GVL)

Além da vantagem econômica (preço da GVL é US\$ 556,00 / kg enquanto do AL é US\$ 96,00 / kg²), há também o interesse da indústria já que a GVL pode ser utilizada para diversas aplicações tais como solvente, inseticida, adesivos, aditivo de combustível, aditivo de alimentos, intermediário na produção de outros compostos, intermediário do nylon, etc [11,26,27]. Devido a esses atrativos econômicos, a hidrogenação do AL a GVL tem sido publicado um crescente número de publicações anualmente (Figura 7).

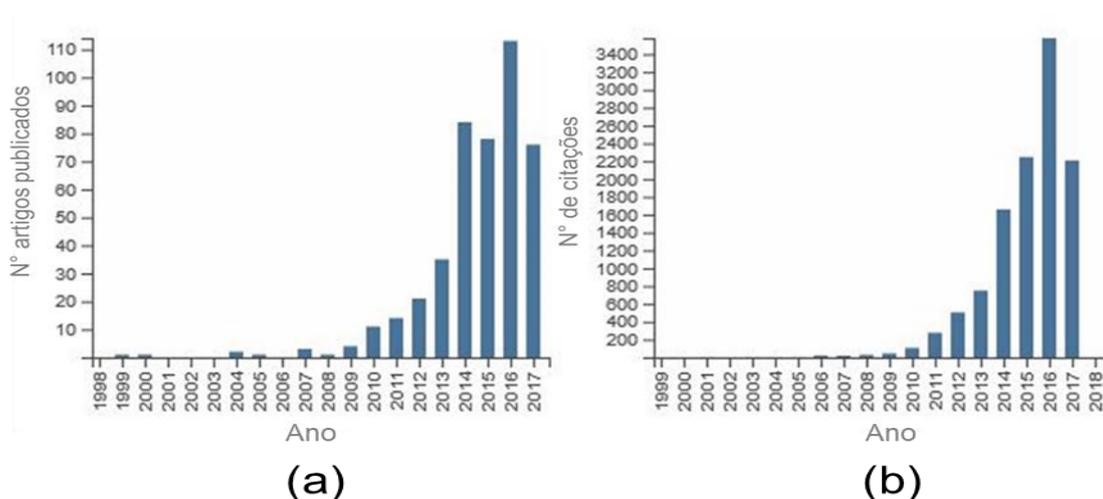


Figura 7. Artigos científicos publicados (a) e número de citações por ano(b) (Palavra-chave: *Levulinic acid hydrogenation*; Base de dados: Web of Science)

Na literatura, são conhecidas duas rotas possíveis para a sua hidrogenação (Figura 8), utilizando hidrogênio molecular ou decomposição do ácido fórmico para geração de hidrogênio [26].

² Preço obtido da empresa Tokyo Chemical Industry Co. LTDA

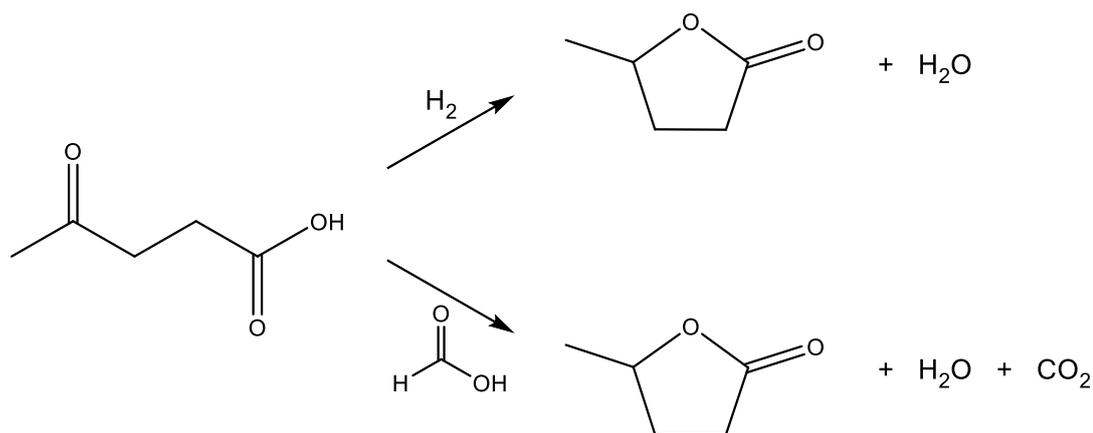


Figura 8. Rotas de hidrogenação do ácido levulínico para a γ -valerolactona

A hidrogenação do AL costuma apresentar alta seletividade para a GVL, no entanto a conversão é sensível ao metal utilizado como catalisador. Entre os inúmeros metais já testados estão o irídio, ródio, paládio, platina, rênio, níquel, entre outros, no entanto o rutênio é o que apresenta maior rendimento para a produção da GVL [28,29].

Outros parâmetros estudados na hidrogenação do AL mostraram que em alguns casos, reações na presença de determinados solventes como etanol podem apresentar altas conversões de AL utilizando rutênio em carvão ativado como suporte, e nenhuma conversão para rutênio em TiO_2 comercial, porém a adição de 10% de volume de água aumenta significativamente o rendimento para GVL [30].

Em um trabalho de Dumesic e colaboradores, foi utilizado um catalisador bimetalico de rutênio e estanho na hidrogenação do AL. Foi constatado que a taxa inicial da reação utilizando o catalisador de rutênio era superior à do catalisador bimetalico para a conversão do AL, porém o catalisador contendo estanho mostrou-se mais estável após certo tempo de reação em um reator de fluxo contínuo [31].

Catalisadores bimetalicos de óxido de molibdênio e diferentes metais (Ni, Fe, Cu e Co) foram suportados em carvão ativado, no entanto apenas o níquel foi capaz de apresentar um efeito sinérgico com o MoO_3 , esse foi o primeiro trabalho da literatura no qual pôde-se realizar a hidrogenação do ácido levulínico com um catalisador preparado sem utilizar um metal nobre que possuísse atividade semelhante aos catalisadores de rutênio [32].

O uso de catalisadores de rutênio suportados em zeólitas como a H-ZSM5 e H- β mostraram que a acidez das mesmas leva à altas conversões do AL, no entanto a seletividade para GVL diminui devido à formação de subprodutos como os ésteres derivados, uma vez que a elevada acidez dessas zeólitas é capaz de realizar a abertura do anel da GVL [33].

A acidez na hidrogenação do AL foi estudada utilizando co-catalisadores ácidos como as resinas de troca iônica Amberlyst A15 e A70, fosfato e óxido de nióbio. A adição de pequenas quantidades desses co-catalisadores foi capaz de promover um aumento na atividade da reação, uma vez que esses co-catalisadores auxiliam na ativação da carbonila, e os mesmos não são capazes de promoverem a quebra do anel da GVL. Também foi mostrado que esses co-catalisadores podem ser reutilizados por 5 ciclos sem perda de atividade catalítica [26].

Além da hidrogenação utilizando hidrogênio molecular existe a possibilidade de se obter a GVL através da decomposição de moléculas orgânicas como álcoois ou ácido fórmico [34,35]. A vantagem desse processo é que não é necessária a pressurização inicial do reator já que a pressão do sistema será gerada pela decomposição das moléculas. No entanto a temperatura necessária para tal processo é mais elevada se comparada com a utilização de hidrogênio [34,35].

1.3 Furfural: importância e aplicações

O furfural (FU) é um dos produtos que pode ser obtido a partir da biomassa. Produzido a partir da hidrólise ácida da hemicelulose, principalmente da xilose [36,37].

Um dos maiores problemas na produção do furfural via hidrólise ácida são as reações paralelas (condensação e decomposição), essas podem diminuir drasticamente o rendimento de furfural [38]. As matérias-primas que apresentam um maior rendimento para a formação de furfural são as espigas de milho (10 ~ 12%) e bagaço de cana-de-açúcar (8 ~ 11%) [39].

O maior produtor mundial de furfural é a China com cerca de 70% de toda produção mundial, destacam-se também a República Dominicana com 11% e a África do Sul com 7% [38]. A Europa é o maior consumidor mundial de furfural (12.000 t em 2005) seguida pelos Estados Unidos (8.000 t em 2005) [39]. A produção em larga escala dessa molécula deve-se às suas inúmeras possibilidades de reação.

Devido à presença da carbonila e a aromaticidade do anel, o furfural apresenta inúmeras possibilidades de reação, tais como acetalização, condensação aldólica, redução para álcoois, oxidação para ácido carboxílico e reação de Grignard para o grupo carbonila, e alquilação, hidrogenação, oxidação, halogenação e nitração para o anel aromático. Já foram reportados mais de 80 produtos obtidos direta ou indiretamente a partir do FU [38].

Entre os produtos mais relevantes que podem ser obtidos a partir do furfural estão o álcool furfurílico, 1,5-pentanodiol, furfurilamina, ciclopentanona, 2-metilfurano e 2-metiltetraidrofurano (Figura 9) [36]. Além de ser um precursor para a produção de outros compostos o furfural também é utilizado como fertilizante, plástico, fungicida, adesivo e aromatizante [39].

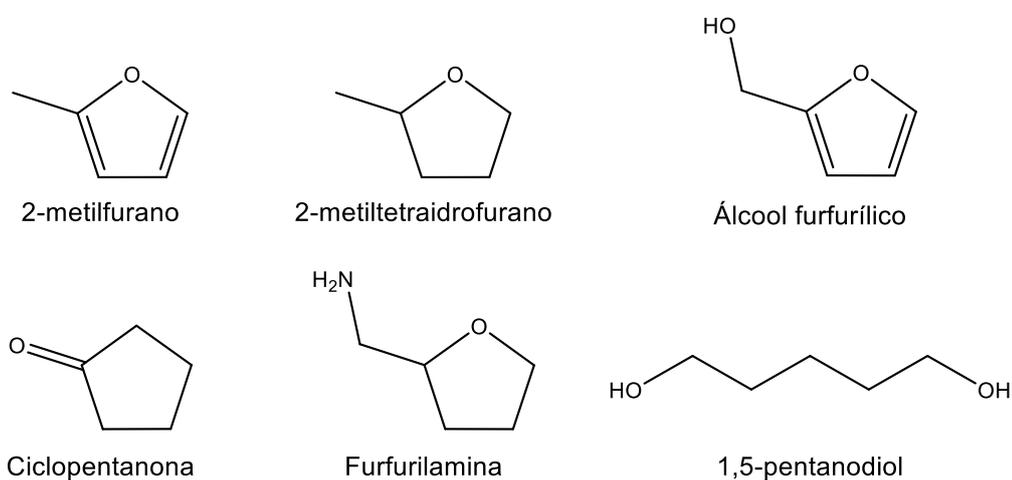


Figura 9. Estrutura dos produtos obtidos diretamente do furfural

O álcool furfurílico (FAL) é o produto mais importante obtido a partir do furfural, cerca de 65% de toda produção de furfural é destinada à produção de álcool furfurílico [38].

1.3.1 Relevância do álcool furfurílico

O álcool furfurílico como mencionado anteriormente representa 65% da utilização de todo FU em virtude de suas inúmeras aplicações industriais, como: a produção de resinas, fibras sintéticas, lubrificantes, adesivos entre outros [36,40].

Na síntese orgânica o FAL também apresenta grande importância como intermediário da síntese da lisina, da vitamina C, do ácido ascórbico, do álcool tetrahydro furfurílico, dentre outros [36,37,41]. Estima-se que em 2015, 85 – 90% da produção de FAL foi utilizada para a síntese de resinas furânicas (IHS Markit, 2016).

A China é a maior produtora mundial de FAL (80 – 85%) e também o maior consumidor (60%) (IHS Markit, 2016). A hidrogenação do furfural para o álcool furfurílico mostra-se economicamente viável já que o preço desses compostos são US\$ 1,00/kg e US\$ 1,76/kg, respectivamente [39].

Industrialmente o FAL é produzido através da hidrogenação do FU entre 130 – 200 °C e 30 – 60 bar de pressão de hidrogênio, como catalisador é utilizado um óxido misto de cobre e cromo [36,37]. No entanto, esse catalisador tem como aspecto negativo a utilização de cromo que é um metal tóxico, além de sua baixa estabilidade resultando na sua desativação [43].

Por se tratar de um produto estabelecido em diversos segmentos da indústria e fazer parte de um mercado crescente, a busca por catalisadores que operem em condições mais brandas, reduzindo o custo da produção do FAL, é de grande interesse, além da substituição do cromo como catalisador uma vez que este é tóxico para o ambiente [36]. Essa necessidade de um novo catalisador para o processo é refletida no número de artigos científicos publicados nos últimos anos referentes à hidrogenação do FU (Figura 10).

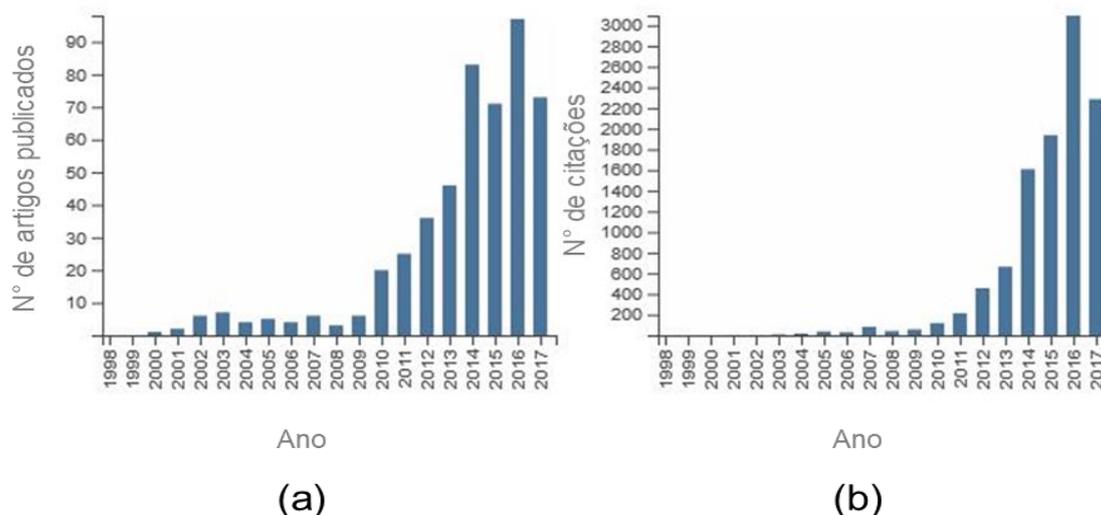


Figura 10. Artigos científicos publicados (a) e número de citações por ano(b) (Palavra-chave: *Furfural hydrogenation*; Base de dados: Web of Science)

Diversos metais e suportes já foram testados para avaliar a atividade catalítica na hidrogenação do furfural.

Um dos metais que apresenta boa atividade é o cobre. Catalisadores de cobre suportados em SBA15 [43], MgO e carvão ativado [44] mostraram-se eficientes na obtenção do álcool furfurílico.

O catalisador Cu-SBA15 manteve sua estabilidade ao longo do tempo em um reator de fluxo contínuo. Também foi observado que o aumento da temperatura favorece à formação do metilfurano [43].

Fulajtárova e colaboradores relataram que a adição de paládio ao catalisador de cobre promove efeitos sinérgicos na produção de FAL utilizando água como solvente. Foi observado que o método de redução dos sítios ativos (formaldeído, borohidreto de sódio, hidrogênio) influencia na obtenção de FAL [44].

Metais nobres como rutênio e platina também apresentam grande eficiência catalítica para essa reação [45–47].

Foi observado que ao se utilizar platina metálica como sítio ativo, o tamanho da partícula apresenta grande influência na seletividade dos produtos. Partículas com

tamanhos menores que 2 nm favorecem a produção do furano, enquanto nanopartículas entre 2 e 7 nm tem como produto majoritário o FAL [45].

Entre os suportes testados para catalisadores de platina estão Al_2O_3 , TiO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 e ZnO . Entre esses suportes o TiO_2 mostrou-se o mais seletivo para o FAL [45], enquanto o ZnO favorece a descarboxilação do furfural [46]. Os sítios de platina metálica foram pouco afetados durante os testes de reuso, independente do suporte utilizado [46].

O uso de álcoois como fonte de transferência de hidrogênio também já foi realizado na presença de catalisador de rutênio suportado em carvão ativado (Ru/C). Porém como é necessário o uso de temperaturas mais elevadas o produto favorecido foi o furano. Foi observado que o papel do catalisador no sistema é a ativação do hidrogênio gerado no processo [48].

Outro trabalho envolvendo catalisador de rutênio utilizou MOFs (*Metal Organic Frameworks*) como suportes catalíticos, as reações foram feitas em água e em temperatura ambiente [47]. No entanto a síntese de MOFs tornam este um suporte inviável de ser utilizado em larga escala.

Pode-se observar pela literatura que a síntese de catalisadores estáveis, com alta seletividade e com baixo custo, bem como a busca por um solvente verde são desafios na hidrogenação do furfural. Por essa razão um dos objetivos deste trabalho será a produção de catalisadores à base de rutênio com alta performance na produção do álcool furfurílico.

2 OBJETIVOS

O objetivo desta dissertação está focado no preparo de catalisadores heterogêneos à base de um suporte híbrido de titânia-sílica ($\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$) e TiO_2 (para efeitos comparativos) utilizando rutênio como metal ativo. A atividade catalítica dos materiais preparados foi estudada em reações de hidrogenação de substratos oriundos da biomassa.

Especificamente, os objetivos desta dissertação foram:

- a) Preparar os suportes de titânia (TiO_2) e o suporte híbrido titânia-sílica ($\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$) utilizando o surfactante brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) como agente direcionador de estrutura
- b) Preparar os catalisadores heterogêneos via inserção do metal ativo durante o preparo dos suportes obtendo os catalisadores dopados
- c) Preparar os catalisadores heterogêneos via impregnação do metal ativo rutênio nos suportes preparados
- d) Caracterizar os catalisadores preparados por difração de raios X, espectroscopia na região do infravermelho, adsorção-dessorção de N_2 , redução à temperatura programada e microscopia eletrônica de transmissão
- e) Avaliar a atividade catalítica dos catalisadores de rutênio em reações de hidrogenação do ácido levulínico à gama-valerolactona
- f) Avaliar a atividade catalítica dos catalisadores de rutênio em reações de hidrogenação do furfural à álcool furfurílico
- g) Estudar a influência de vários parâmetros reacionais: temperatura de reação, solvente, pressão de hidrogênio
- h) Correlacionar os resultados catalíticos com as propriedades texturais e estruturais dos catalisadores heterogêneos
- i) Avaliar a lixiviação do metal ativo a partir do suporte e testes de reuso os catalisadores

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes utilizados

Para a síntese dos catalisadores e reações catalíticas foram utilizados os seguintes reagentes: Ácido levulínico >97% (Aldrich), Furfural 99% (Sigma Aldrich), 1-metóxi octano (CHEMOS), brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) (Sigma Aldrich), poli(etilenoglicol)-block-poli(propilenoglicol)-block-poli(etilenoglicol) $M_n \sim 5800$ (P123) (Aldrich), tetraetil ortosilicato (TEOS) >99% (Aldrich), isopropóxido de titânio (IV) 97% (TIOT) (Aldrich), cloreto de rutênio (III) (Aldrich), etanol absoluto >99,8% (Sigma-Aldrich), etanol P.A. (Synth), acetona P.A. (Synth), metanol P.A. (Synth), n-butanol P.A. (Synth), tetrahidrofurano P.A. (Synth), 1,4-dioxano P.A. (Vetec), isopropanol P.A. (Synth), acetato de etila P.A. (Vetec), hexano P.A. (Neon), hidrogênio (Air products – grau UHP).

3.2 Síntese dos catalisadores impregnados

3.2.1 Síntese dos suportes

Foram preparados suportes de titânia (TiO_2) e um híbrido de titânia e sílica (TiO_2-SiO_2).

O procedimento descrito abaixo refere-se à síntese do híbrido TiO_2-SiO_2 , e no caso da titânia a quantidade molar de TEOS foi substituída por TIOT. Para todos os outros reagentes as proporções permaneceram inalteradas.

Em um béquer foram adicionados 4 g de CTAB (11 mmol) e 20 mL de etanol absoluto, a mistura foi agitada por 10 minutos. Em outro béquer foi preparada uma solução contendo 5,6 mL de TEOS (25 mmol), 2 mL de TIOT (6,75 mmol) e 1,5 mL de etanol absoluto, essa mistura foi agitada por 10 minutos.

A mistura contendo CTAB foi gotejada lentamente na solução contendo TEOS e TIO2 sob agitação vigorosa, após completa adição do CTAB a mistura permaneceu sob agitação por 24 horas. Em seguida, o béquer foi mantido em repouso para a formação do gel.

Após a formação do gel o material foi tratado termicamente em um forno tubular a 550 °C por 3 horas com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

3.2.2 Impregnação do rutênio nos suportes

Todos os suportes foram impregnados de modo a se obter um teor de rutênio teórico de 5% m/m.

Inicialmente foi pesado 1 g de suporte (TiO₂ e TiO₂-SiO₂) e foi preparada uma suspensão com uma pequena quantidade de água destilada. Em um outro recipiente foi adicionado 0,1080 g de RuCl₃ e água destilada, a água foi adicionada lentamente de modo a utilizar a menor quantidade possível capaz de solubilizar todo o sal de rutênio.

A solução de cloreto de rutênio foi adicionada à suspensão do suporte sob agitação vigorosa. A mistura foi aquecida a 70 °C sob agitação constante até evaporação completa da água. O catalisador foi seco a 110 °C por 4 horas em estufa.

Os catalisadores resultantes da impregnação foram tratados termicamente sob atmosfera redutora (mistura H₂/N₂ 8%) a 300 °C por 2 horas com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Os catalisadores foram armazenados em um dessecador.

Os materiais daqui por diante serão denominados Ru-TS (rutênio em TiO₂-SiO₂) e Ru-TiO₂.

3.3 Síntese dos catalisadores dopados

O procedimento descrito abaixo se refere à síntese do catalisador com o suporte de titânia e sílica, utilizando CTAB como surfactante. Para os catalisadores contendo somente sílica a quantidade molar de TIOT foi substituída por TEOS. Também foi preparado um catalisador utilizando P123 como surfactante, a quantidade em massa do surfactante foi a mesma que na síntese utilizando CTAB.

Em uma autoclave de teflon foram adicionados 2,5 g de CTAB e 10 mL de etanol absoluto, a mistura permaneceu sob agitação por 60 minutos.

Uma solução contendo 0,1069 g de RuCl_3 e 13,25 mL de água deionizada foi preparada em um segundo recipiente. Essa mistura foi adicionada à solução de CTAB e mantida sob agitação por 10 minutos.

Uma solução de 0,025 g de NaBH_4 e 1 mL de água deionizada foi adicionada à mistura obtida acima, em seguida ficou sob agitação por 10 minutos.

Uma solução contendo 5,6 mL de TEOS (25 mmol), 1 mL de TIOT (3,37 mmol) e 1,5 mL de etanol absoluto foi previamente preparada e, em seguida, adicionada lentamente à autoclave, a mistura foi agitada por 30 minutos.

A autoclave foi selada e mantida por 24 horas a 40 °C sob agitação constante. Após isso a autoclave foi colocada a 90 °C na estufa por 48 horas.

Após 48 horas na estufa a autoclave foi aberta e era possível observar um sólido colorido (verde escuro) e pequena quantidade de solvente. O solvente restante foi seco a 110 °C com a autoclave aberta. Em seguida, o material foi calcinado a 550 °C por 3 horas com aquecimento de 10 °C min^{-1} .

Os catalisadores foram reduzidos a 300 °C sob atmosfera de H_2/N_2 8% por 2 horas com taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} e fluxo de 50 mL min^{-1} . Todos os materiais foram armazenados em dessecador.

Os materiais daqui por diante serão denominados de acordo com a Tabela 4.

Tabela 4. Denominação dos catalisadores dopados com rutênio

Nome	Matriz inorgânica	Surfactante
Ru-TSdc	TiO ₂ -SiO ₂	CTAB
Ru-TSdp	TiO ₂ -SiO ₂	P123
Ru-Sdc	SiO ₂	CTAB
Ru-Sdp	SiO ₂	P123

3.4 Caracterizações dos catalisadores

Os catalisadores preparados foram caracterizados por diversas técnicas físico-químicas, espectroscópicas e microscopia com o intuito de relacionar as propriedades desses materiais com a sua atividade catalítica na hidrogenação de compostos da biomassa. Abaixo serão descritas as especificações técnicas dos equipamentos utilizados para tal finalidade.

A análise de redução à temperatura programada foi realizada antes do tratamento de redução descrito no preparo dos materiais, visando avaliar as fases redutíveis dos catalisadores, foi realizada em um equipamento Quantachrome – Chembet 3000. Foi utilizado um fluxo constante de 22 mL min⁻¹ de uma mistura 8% H₂/N₂, taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, atenuação do sinal: 32 e corrente de 150 A.

Medidas de difração de raios X dos catalisadores foram realizadas em um equipamento Shimadzu XRD-7000. Para tal foi utilizado um ânodo de cobre (CuKα1), a velocidade de varredura foi de 4θ min⁻¹. Os padrões de difração foram identificados com o auxílio do software Search-Match da Crystallographica utilizando o banco de dados PDF (Powder Diffraction File).

Para a espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier, as medidas foram realizadas em um equipamento da Perkin Elmer FTIR RXI. Todas

as amostras foram diluídas em KBr, e em seguida, preparadas pastilhas da mistura. O KBr foi previamente seco a 110 °C.

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão, obtidas no Centro de Microscopia da UFMG, foram obtidas em um microscópio de elétrons Tecnai-G2-20 (FEI) utilizando uma aceleração de 200 kV. As amostras foram preparadas através de uma dispersão de amostra em água que foi gotejada no porta amostras, a amostra foi seca à temperatura ambiente.

Medidas de adsorção/dessorção de N₂ dos catalisadores impregnados foram realizadas em um equipamento Quantachrome NOVA operando a -196 °C. Os catalisadores foram desgaseificados por 2 horas a 120 °C. A área específica dos catalisadores foi determinado pelo método multi pontos pela equação Brunauer-Emmett-Teller (BET), a distribuição de poros foi examinada pelo método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) através da isoterma de dessorção de N₂.

Para os catalisadores dopados utilizados na hidrogenação do furfural as medidas de adsorção/dessorção de N₂ foram realizadas em um equipamento Quantachrome Autosorb iQ2 operando a -196 °C. As amostras foram desgaseificadas a 120 °C durante 8 horas. Os modelos matemáticos para a área específica bem como para distribuição de poros foram de BET e BJH, respectivamente.

3.5 Reações catalíticas

Todas as reações de hidrogenação (ácido levulínico e furfural) foram realizadas em uma autoclave de aço inox com capacidade de volume de 100 mL (Figura 11).

As reações foram conduzidas sob agitação constante de 700 rpm sob aquecimento em banho de óleo de silicone previamente aquecido na temperatura desejada.

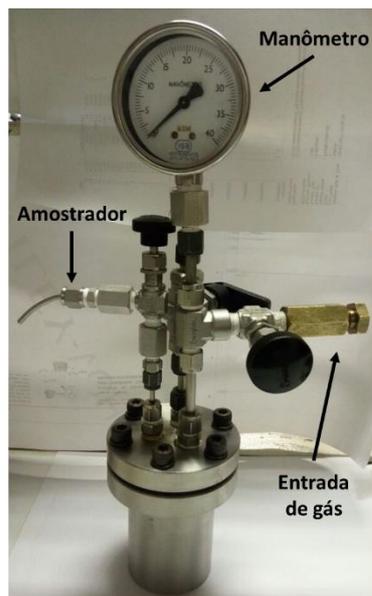


Figura 11. Autoclave para reações de hidrogenação

3.5.1 Hidrogenação do ácido levulínico

Para as reações de hidrogenação do ácido levulínico foram utilizadas 30 mL de uma solução em diferentes solventes com concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ desse composto. Em todas as reações foram utilizados 0,05 g de catalisador. O reator foi pressurizado com gás hidrogênio e colocado sob aquecimento e agitação constante. Foram retiradas alíquotas periodicamente através do amostrador (Figura 11) para acompanhar o andamento da reação, as alíquotas foram analisadas por cromatografia gasosa (CG). A conversão dos substratos e respectivas seletividades foram quantificadas por CG.

As análises de CG dos produtos foram realizadas em um equipamento SHIMADZU modelo GC-2010 Plus, temperatura do injetor de $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e hidrogênio como gás de arraste, foi utilizada uma coluna polar Rtw®-wax (30 metros de comprimento e diâmetro interno de $0,25 \text{ mm}$). O detector utilizado foi do tipo FID (Flame Ionization Detector) operando a $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$. A rampa de aquecimento utilizada foi: $60 - 95 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ($20 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ por 3 minutos), $95 - 125 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ($2 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$), $125 - 230 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ($15 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ por 5 minutos).

Os produtos foram identificados através da técnica de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM) utilizando um equipamento SHIMADZU modelo GC2010/QP2010-GC/MS com uma coluna Rtx-5MS de 30 m de comprimento e diâmetro interno de 0,25 mm, taxa de *split* de 50:1, foi utilizado um detector de impacto de elétrons operando a 70 eV, o gás de arraste utilizado foi hélio (He). A rampa de aquecimento utilizada foi: 50 °C (2 minutos), 50 – 160 °C (10 °C min⁻¹), 160 – 310 °C (20 °C min⁻¹ por 10 minutos) – as análises de CG-EM dos produtos podem ser encontradas no apêndice desse trabalho.

O produto principal obtido a partir da hidrogenação do ácido levulínico para gama-valerolactona (GVL) foi isolado por destilação à vácuo e analisado por ressonância magnética nuclear de próton (¹H-RMN) e de carbono (¹³C-RMN e DEPT-RMN). Foi utilizado um espectrômetro da Bruker de 200 MHz modelo AVANCE DPX 200, o solvente utilizado foi acetona-d₆ – os espectros de RMN da GVL podem ser encontrados no apêndice desse trabalho.

3.5.2 Hidrogenação do furfural

O furfural utilizado nas reações foi previamente destilado à vácuo e armazenado refrigerado e na ausência de luz para evitar a oligomerização do mesmo.

Nas reações de hidrogenação do furfural foram colocados na autoclave furfural (0,5 mL), 1-metóxi octano como padrão interno (0,25 mL) e diferentes solventes orgânicos (29,45 mL), Foram utilizados 0,05 g de catalisador nas reações. O reator foi pressurizado com hidrogênio e colocado sob aquecimento e agitação. Foram retiradas alíquotas periodicamente para acompanhar o andamento das reações do mesmo modo descrito para a hidrogenação do ácido levulínico. A conversão do substrato e respectivas seletividades foram quantificadas por CG.

As alíquotas foram analisadas por um CG da SHIMADZU modelo GC-2010 Plus, utilizando uma taxa de *split* 50:1, temperatura do injetor de 320 °C e hidrogênio como gás de arraste, foi utilizada uma coluna apolar RTx-RMS com comprimento de 30 metros e diâmetro interno de 0,25 mm. O detector utilizado foi do tipo FID operando a

320 °C. A rampa de aquecimento utilizada foi: 50 °C (5 minutos), 50 – 100 °C (10 °C min⁻¹), 100 – 300 °C (25 °C min⁻¹ por 2 minutos).

Os produtos foram identificados por CG-EM utilizando o mesmo equipamento e mesmas condições de análise descritas na hidrogenação do ácido levulínico. A rampa de aquecimento utilizada foi: 50 °C (5 minutos), 50 – 100 °C (10 °C min⁻¹), 100 – 300 °C (25 °C min⁻¹ por 2 minutos), 300 – 310 °C (10 °C min⁻¹ por 10 minutos) – as análises de CG-EM dos produtos podem ser encontradas no apêndice deste trabalho.

O produto majoritário (álcool furfurílico) foi isolado através de separação em coluna de sílica utilizando um gradiente de solventes e analisado por ressonância magnética nuclear de próton (¹H-RMN) e carbono (¹³C-RMN e DEPT-RMN). Foi utilizado um equipamento da Bruker de 200 MHz modelo AVANCE DPX 200, o solvente utilizado foi clorofórmio-d – os espectros de RMN do álcool furfurílico estão presentes no apêndice deste trabalho.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir serão apresentados os dados de caracterizações físico químicas e espectroscópicas dos catalisadores e os resultados catalíticos da hidrogenação do ácido levulínico e furfural.

4.1 Hidrogenação do ácido levulínico

4.1.1 Caracterizações dos catalisadores impregnados – Ru-TS e Ru-TiO₂

Por se tratar de um suporte híbrido, o TS (TiO₂-SiO₂) foi caracterizado por espectroscopia na região do IV, uma vez que essa análise é uma das poucas capazes de comprovar que houve a entrada de átomos de titânio na estrutura de sílica [49,50].

No espectro mostrado na Figura 12 é possível observar bandas de vibração importantes, centradas em 1210, 960, 801 e 466 cm⁻¹. A banda centrada em 960 cm⁻¹, é uma banda característica referente à vibração assimétrica da ligação Ti – O – Si, essa banda indica que os átomos de titânio foram capazes de se ligar à rede cristalina da sílica [49,51].

As bandas em 1210, 801 e 466 cm⁻¹, são atribuídas como sendo os modos de vibração da ligação Si – O – Si estiramento assimétrico, estiramento simétrico e deformação angular, respectivamente [52,53].

O modo de vibração característico da banda em 960 cm⁻¹ é tido como sendo uma perturbação na estrutura tetraédrica da estrutura do silicato [50].

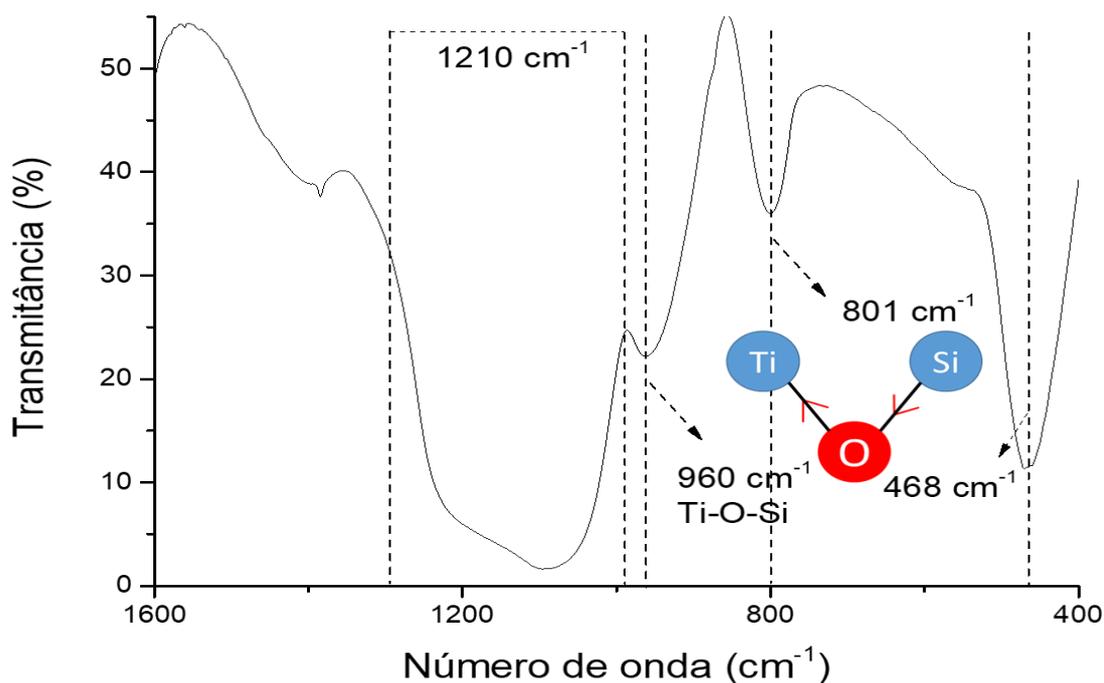


Figura 12. Espectro na região do IV do suporte TS

Os difratogramas tanto do suporte TS quanto dos catalisadores impregnados com rutênio estão apresentados na Figura 13. O suporte TS não apresentou nenhum padrão de difração referente à fase da titânia. A presença de reflexões alargadas por volta de $2\theta = 23^\circ$ nos materiais TS e Ru-TS é característica da estrutura de sílica amorfa, ou seja, estrutura pouco cristalina e/ou de partículas de tamanho muito pequeno [54].

Não foi possível observar nenhuma reflexão referente à presença de partículas de rutênio em nenhum dos catalisadores, indicando possivelmente uma boa dispersão do metal sobre a superfície do catalisador, o que resultaria em um pequeno tamanho de partículas [55].

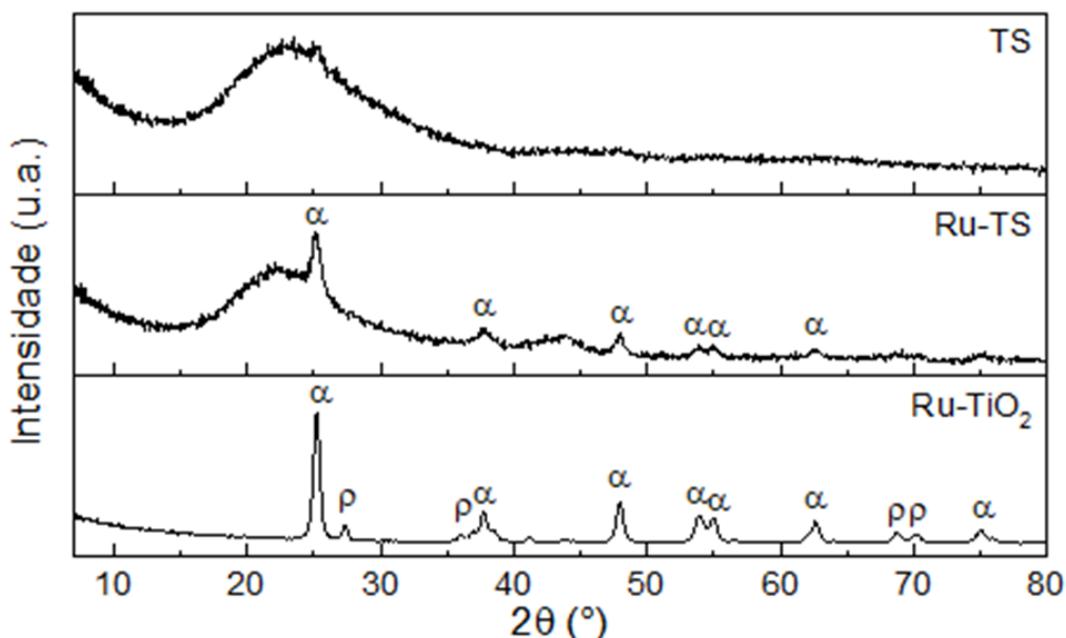


Figura 13. Padrão de difração de raios X dos catalisadores à base de rutênio e do suporte TS (α – anatásio, ρ – rútilo)

O difratograma do material Ru-TiO₂ tem um perfil típico de materiais cristalinos, caracterizado pela presença de picos finos e intensos. Foi possível identificar a presença das fases anatásio e rútilo da titânia, Figura 13. A proporção das reflexões da fase anatásio é predominante em relação à do rútilo.

A fase de anatásio da titânia é considerada uma fase metaestável (estado diferente do equilíbrio termodinâmico), essa fase é obtida em temperaturas de calcinação mais baixas, a transformação da fase anatásio para rútilo é obtida em temperaturas próximas a 600 °C em atmosfera de ar [56]. Outra característica importante da fase anatásio é que esta comumente apresenta tamanho de cristalito menor que a fase rútilo [57].

Ao utilizar a técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET), pôde-se confirmar a hipótese do pequeno tamanho de partículas de rutênio na superfície do catalisador (Figura 14), resultado em acordo com o DRX. Tanto o catalisador suportado em TS quanto o suportado em TiO₂ apresentaram tamanho médio de partículas de rutênio entre 1 – 4 nm (Figura 15). É possível observar pelas imagens obtidas por MET da Figura 14 que as partículas metálicas apresentam-se bem

dispersas sobre a superfície dos suportes, essa é uma característica relevante do ponto de vista da catálise, pois pode resultar em uma elevada atividade catalítica.

Através das imagens de microscopia (Figura 14) observa-se uma estrutura desorganizada da estrutura do catalisador Ru-TS (Figura 14 a – d), o que está de acordo com os resultados de difração de raios X, já no catalisador Ru-TiO₂ é possível observar planos cristalinos de TiO₂ (Figura 14 e – h).

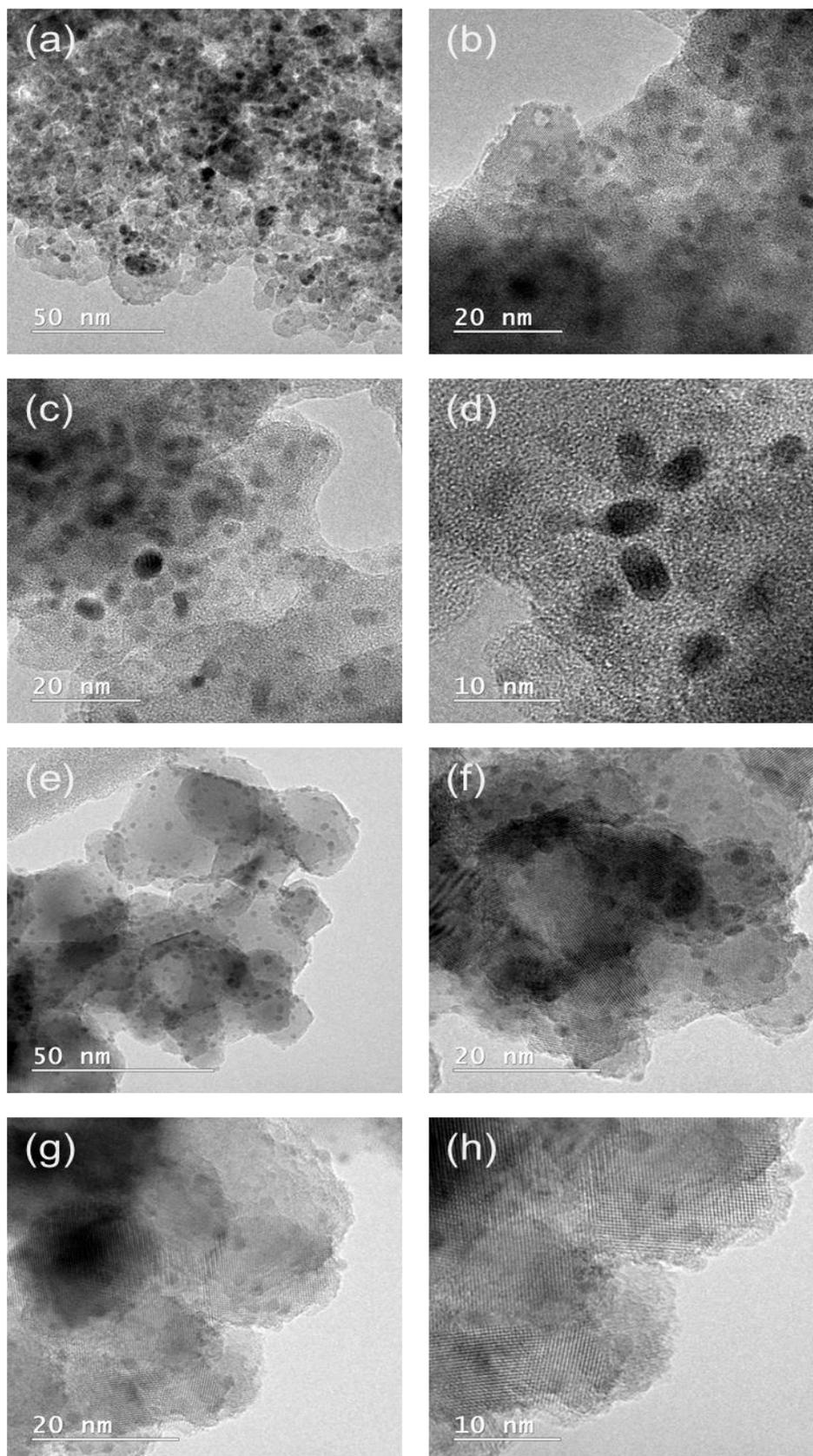


Figura 14. Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão dos catalisadores (a – d) Ru-TS e (e – h) Ru-TiO₂

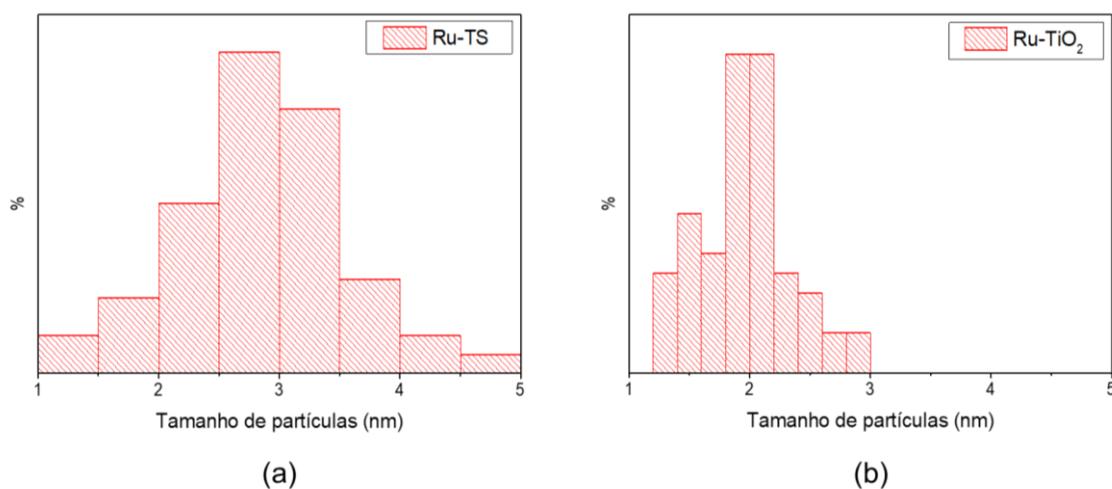


Figura 15. Distribuição de tamanho de partículas dos catalisadores Ru-TS (a) e Ru-TiO₂ (b)

A Figura 16 apresenta o mapa químico para os elementos Ti e Si do catalisador Ru-TS no qual é possível observar a dispersão de titânia sobre a sílica.

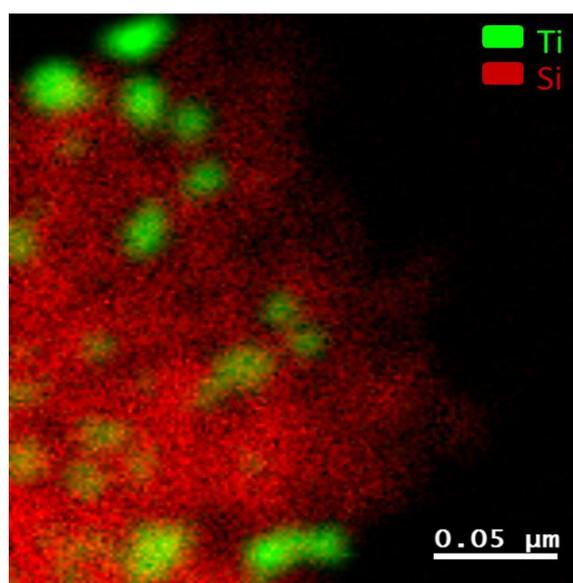


Figura 16. Mapa químico de Si e Ti no catalisador Ru-TS

A análise de adsorção/dessorção de N₂ mostrou que o catalisador Ru-TS apresenta maior área específica que o Ru-TiO₂ (Tabela 5), ou seja, o catalisador contendo titânia inserida em sílica apresenta uma área específica 7 vezes maior (289 m² g⁻¹) que o catalisador suportado em titânia (40 m² g⁻¹).

Pôde-se observar que tanto o suporte híbrido TS quanto o catalisador Ru-TS apresentam uma elevada área específica. A sílica é conhecida por apresentar um

elevado valor de área específica [58], e mesmo com a adição de titânia essa propriedade intrínseca da sílica foi mantida nesse material híbrido.

Obter um catalisador suportado com elevada área específica que apresente propriedades semelhantes à titânia é extremamente desejável, uma vez que a titânia é conhecida na literatura por possuir um baixo valor de área superficial específica [57].

Tabela 5. Área específica BET, volume e diâmetro de poros dos catalisadores de rutênio

Catalisador	Área específica BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Volume de poros ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Diâmetro médio de poros BJH (nm)
TS	389	0,7	3
Ru-TS	289	0,9	9
Ru-TiO ₂	40	0,1	-

As isotermas de adsorção dos materiais (Figura 17a) TS e Ru-TS são do tipo IV segundo classificação da IUPAC, características devido à presença da histerese [55]. O catalisador Ru-TiO₂ apresenta uma histerese pequena, mas ao considerar o volume de poros (Tabela 5) pode-se inferir que se trata de um sólido não poroso, logo sua isoterma deve ser do tipo II, o que estaria de acordo para esse tipo de suporte inorgânico [57].

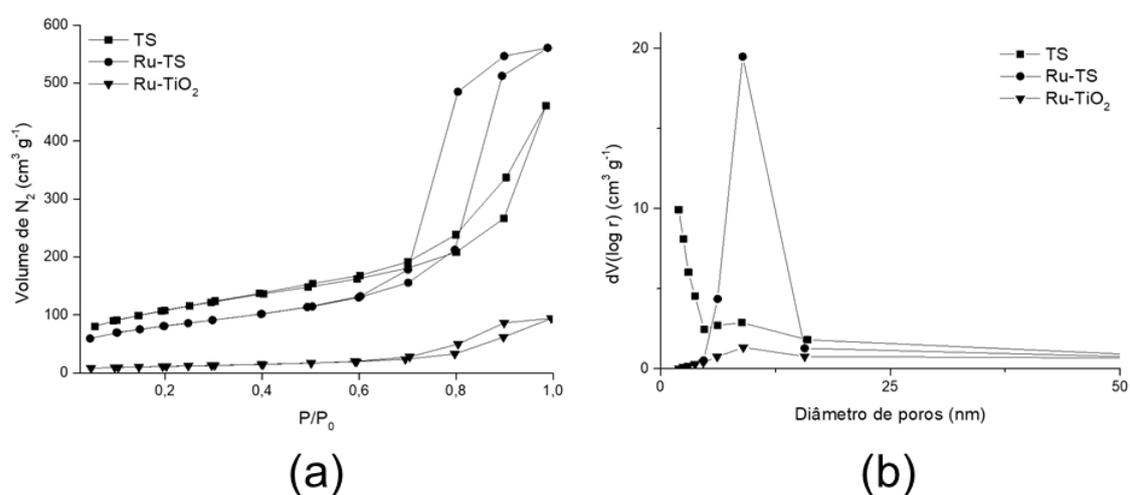


Figura 17. Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ (a) e distribuição de poros BJH (b) dos catalisadores

Ao adicionar rutênio, o volume e diâmetro médio dos poros para o catalisador Ru-TS apresentam um aumento nos valores em relação ao respectivo suporte (Tabela 5), isso é devido a uma provável formação de poros intra particulares, ou seja, possível aglomeração das partículas devido ao tratamento térmico de redução. A aglomeração das partículas as tornariam maiores e mais suscetíveis à formação das fases evidenciadas na análise de DRX.

Os perfis obtidos na análise de redução à temperatura programada (Figura 18) indicam que a interação das nanopartículas de rutênio com o suporte possuem a mesma força de interação, uma vez que os eventos ocorrem nas mesmas faixas de temperatura.

Os eventos observados se devem à redução das partículas de óxido de rutênio à rutênio metálico:

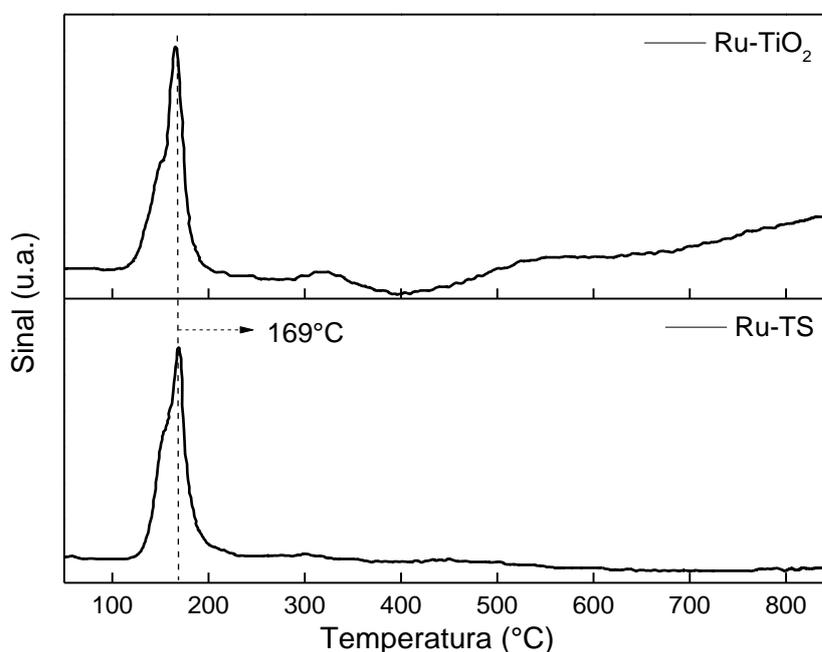
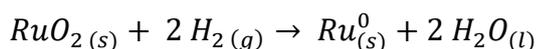


Figura 18. Redução à temperatura programada dos catalisadores de rutênio

Comparando-se os dados da literatura entre o perfil redução do Ru-TS com de outros catalisadores de rutênio suportados em TiO_2 , observa-se que o Ru-TS

apresenta um perfil semelhante ao catalisador suportado em TiO_2 e não ao de SiO_2 [59].

4.1.2 Testes catalíticos: hidrogenação do ácido levulínico

A hidrogenação do ácido levulínico (AL) foi conduzida inicialmente em diferentes solventes orgânicos para avaliar qual levaria a um maior rendimento para γ -valerolactona (Figura 19). Os solventes polares apróticos como THF e 1,4-dioxano não contribuíram com a produção da GVL, o THF apresentou uma conversão de 60% do AL no entanto foram produzidos inúmeros produtos não identificados, ou seja, baixa seletividade.

Ao se utilizar solventes próticos como álcoois, observou-se alta seletividade para a GVL. Esse aumento na produtividade de GVL, deve ocorrer devido aos álcoois serem capazes de realizar ligações de hidrogênio com o AL, essas ligações devem polarizar a molécula de AL tornando-a mais suscetível à reagir. Vale ressaltar que o álcool que resultou maior rendimento para a GVL foi o etanol, isso do ponto de vista da química verde é interessante pois este é considerado um solvente renovável [60].

As cinéticas de hidrogenação do AL ao se utilizar álcoois como solvente estão apresentadas na Figura 20. Utilizando metanol a conversão do AL foi próxima a 90% em 3 horas de reação, entretanto a seletividade para a GVL é baixa devido à competição com a reação de esterificação formando o levulinato de metila. Como o metanol apresenta uma cadeia carbônica menor era de se esperar que atuasse como um nucleófilo e atacasse o grupo ácido carboxílico do AL.

O solvente etanol é um nucleófilo mais fraco que o metanol, diminuindo portanto a possibilidade da reação de esterificação ocorrer. Além disso, também apresenta uma maior solubilidade de H_2 que outros solventes [61].

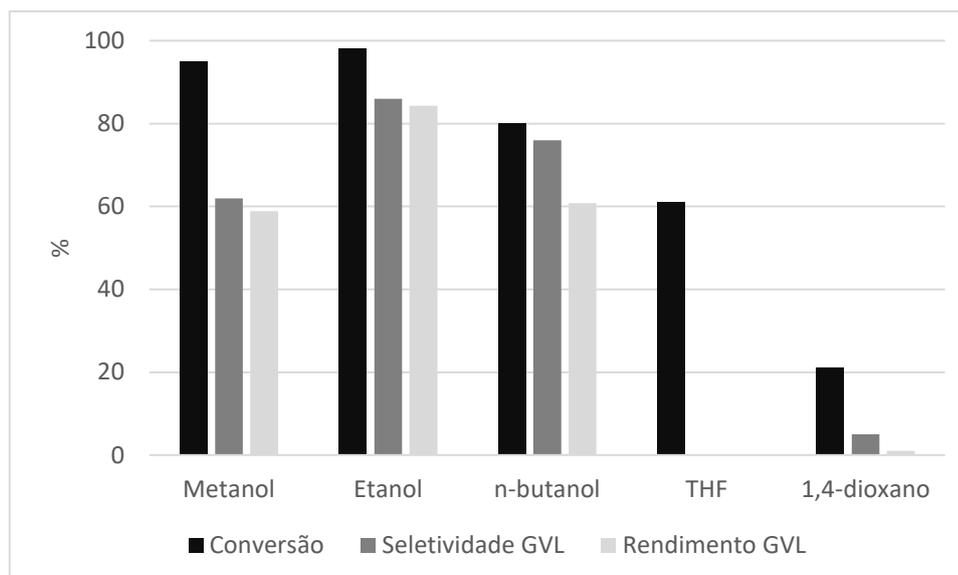


Figura 19. Influência do solvente na hidrogenação do ácido levulínico (condições: 130 °C; 0,05 g Ru-TS; 20 atm H₂; 0,5 M ácido levulínico; 8 h)

A cinética de hidrogenação do AL utilizando n-butanol como solvente (Figura 20) mostra que esse solvente apresenta a menor taxa de conversão do AL, no entanto sua seletividade para GVL é maior que a do metanol. Se comparado aos outros álcoois, o n-butanol seria o nucleófilo mais fraco, por esse motivo sua esterificação com o AL é menos favorável, e também a polarização do AL para este se tornar reativo é prejudicada pela mesma razão.

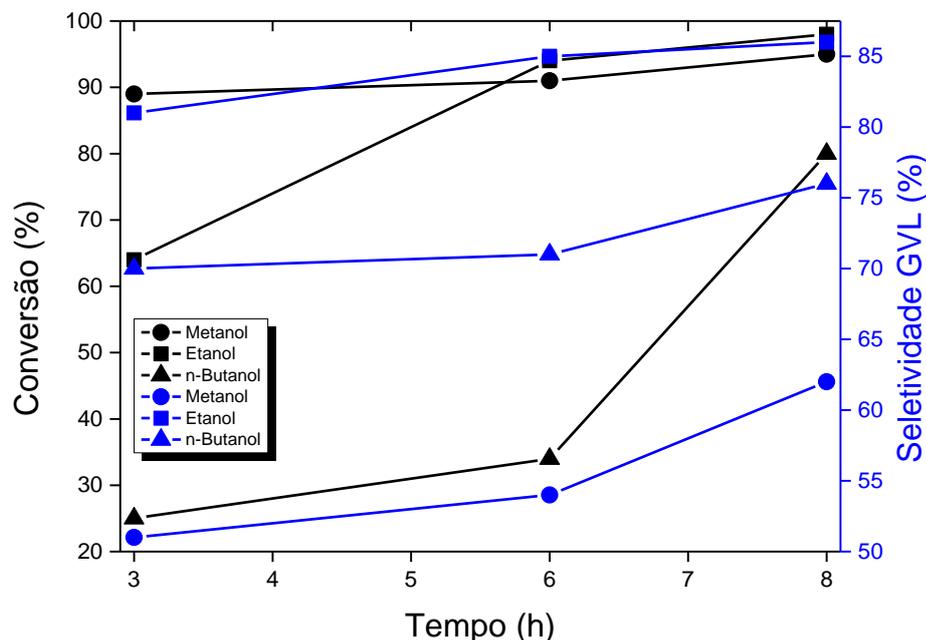


Figura 20. Cinética da hidrogenação do ácido levulínico em diferentes álcoois (condições: 130 °C; 0,05 g Ru-TS; 20 atm H₂; 0,5 M ácido levulínico)

No estudo visando a otimização da reação de hidrogenação do AL, as condições reacionais como temperatura e pressão foram avaliadas (Tabela 6). Observa-se que a reação apresenta maior seletividade a 100 °C para a GVL em todas as pressões testadas. Também é possível notar conversões superiores a 90% em temperaturas iguais ou maiores que 100 °C. Na condição mais drástica testada (40 atm de H₂ e 130 °C) houve um decaimento no rendimento de GVL, isso se deve a uma posterior hidrogenação da GVL a metiltetrahidrofurano ou abertura do ciclo formando ácido pentanóico [33].

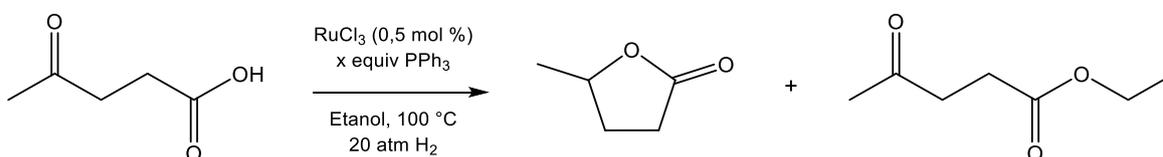
Como observação, verificou-se que a partir de 2 horas de reação a seletividade para a GVL alcança valores acima de 80% em temperaturas iguais ou maiores que 100 °C – utilizando pressão 30 atm de H₂.

Tabela 6. Variação da pressão e temperatura na hidrogenação do ácido levulínico ^a

Pressão (atm)	Temperatura (°C)	Conversão (%)	Seletividade (%)	Rendimento (%)
20	70	24	74	18
	100	96	93	89
	130	94	85	80
30	70	79	79	62
	100	90	90	81
	130	96	88	84
40	70	85	87	74
	100	>99	95	95
	130	>99	48	48

^a Etanol; 6 horas; 0,05 g Ru-TS; 0,5 M ácido levulínico

Com o objetivo de comparação entre sistemas catalíticos homogêneo e heterogêneo, avaliou-se a utilização do RuCl₃, sem e com ligante (trifenilfosfina – PPh₃). A reação foi realizada utilizando a concentração molar de 0,5 mol% em relação à concentração de ácido levulínico (Figura 21).

**Figura 21.** Reação homogênea de hidrogenação do ácido levulínico

Os resultados apresentados na Tabela 7, indicam que a utilização do sistema homogêneo leva a uma alta seletividade para o produto de esterificação (levulinato de etila). O cloreto de rutênio age como um ácido de Lewis, promovendo a reação de esterificação do AL.

Ao se utilizar o ligante trifenilfosfina, a seletividade para o produto de esterificação é favorecida, o que pode ser atribuído ao maior impedimento estérico da esfera de coordenação do RuCl₃ com o ligante. Os ligantes dificultam a coordenação do substrato ao rutênio, tornando a reação de esterificação com o etanol mais favorável.

O produto de hidrogenação GVL pôde ser obtido com seletividade moderada (41%) para o RuCl_3 apenas com 24 h de reação. Isso indica que o catalisador heterogêneo tem como uma das principais funções ativar a molécula de H_2 para que a reação de hidrogenação ocorra, o que estaria de acordo com o mecanismo de hidrogenação utilizando catalisadores heterogêneos [19].

Tabela 7. Hidrogenação do ácido levulínico à γ -valerolactona utilizando catalisador homogêneo de rutênio ^a

Catalisador	Tempo (h)	Conversão (%)	Seletividade GVL (%)	Seletividade LE (%)	Rendimento GVL (%)	Rendimento LE (%)
RuCl ₃	0,5	9	6	79	1	7
	1	14	6	83	1	12
	2	19	5	88	1	17
	4	44	4	93	2	41
	6	61	4	94	2	57
	24	92	41	49	38	45
RuCl ₃ /4PPh ₃	0,5	6	7	63	0	4
	1	17	6	87	1	15
	2	24	5	90	1	22
	4	55	6	91	3	50
	6	74	8	90	6	67
	24	89	19	76	17	68

^a Etanol; 0,5 mol% catalisador; 100 °C; 20 atm de H₂; 0,5 M ácido levulínico; GVL = γ -valerolactona, LE = levulinato de etila.

Para estudar melhor o papel desses catalisadores heterogêneos na hidrogenação do ácido levulínico foram comparados os catalisadores preparados neste trabalho com o Ru/C, um catalisador comercial amplamente utilizado em reações de hidrogenação. Também foi avaliada a importância do tratamento de redução do catalisador Ru-TS. Esses resultados podem ser encontrados na Tabela 8.

Tabela 8. Obtenção da γ -valerolactona utilizando diversos catalisadores de rutênio^a

Entrada	Catalisador	Conversão (%)	Seletividade GVL (%)	Rendimento GVL (%)
1	Ru-TS	96	93	89
2	Ru-TiO ₂	91	92	84
3	Ru-TS ^b	71	29	21
4	Ru/C	28	70	20
5	s/ catalisador	37	56	21

^a Condições: 0,5 mol L⁻¹ AL, Etanol, 6 h, 100 °C, 20 atm H₂, 0,05 g catalisador

^b Catalisador não reduzido

A reação na presença do catalisador Ru/C apresentou uma baixa conversão de AL (28%) e uma seletividade de 70% para a GVL (Entrada 4 – Tabela 8). Se comparado aos catalisadores preparados neste trabalho (Entradas 1 e 2 – Tabela 8) o rendimento de GVL ao utilizar o catalisador Ru/C é inferior.

Como os catalisadores preparados neste trabalho continham partículas de óxido redutível (TiO₂) em sua superfície, estas possivelmente promoveram uma melhor difusão de hidrogênio pela superfície dos catalisadores, fazendo com que sua eficiência na hidrogenação fosse superior a do Ru/C [62].

Na presença do catalisador Ru-TS sem tratamento de redução (Entrada 3 – Tabela 8), a reação apresentou conversão de 71% de AL porém com uma baixa seletividade de 29% – o produto majoritário foi o levulinato de etila. Esse resultado indica que o catalisador é eficiente na conversão de AL, no entanto há a necessidade que os sítios de rutênio sejam reduzidos para que a velocidade da reação de hidrogenação para GVL seja favorecida.

Os resultados dos catalisadores Ru-TS e Ru-TiO₂ para a hidrogenação do ácido levulínico para γ -valerolactona (Entrada 1 e 2 – Tabela 8) mostram atividades catalíticas semelhantes para ambos os catalisadores. No entanto o estudo de reutilização desses catalisadores demonstraram comportamentos bem distintos.

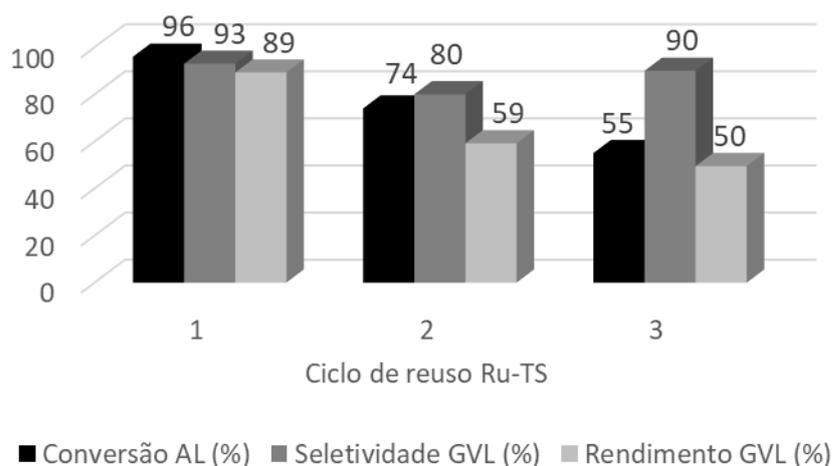
O catalisador Ru-TS (Figura 22a) pôde ser reutilizado por três ciclos sem perda considerável da sua atividade catalítica. A seletividade para a GVL permaneceu elevada mesmo após o terceiro ciclo de uso.

No entanto para o catalisador Ru-TiO₂ (Figura 22b) há uma queda acentuada da atividade catalítica após o segundo ciclo de uso, sendo que apenas 10% de GVL é formada no terceiro ciclo de uso do catalisador. Essa perda de atividade é resultado da lixiviação do catalisador no meio reacional, pois foi possível observar turbidez na solução.

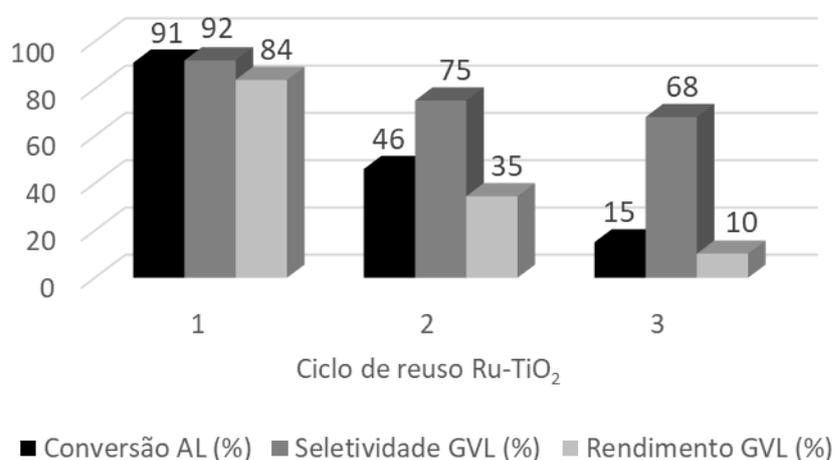
Logo pode-se concluir que a dispersão de titânio na matriz de sílica ajuda não apenas a dispersar os sítios ativos melhorando a atividade catalítica, como também auxiliando na estabilidade estrutural do catalisador resultando uma maior estabilidade catalítica durante os testes de reutilização.

Como não pôde ser constatada a mudança de coloração no meio reacional ao utilizar o catalisador Ru-TS a possibilidade de ocorrer lixiviação é baixa, portanto a perda de atividade do catalisador se deve a uma provável quimissorção de moléculas orgânicas na superfície do catalisador.

A possibilidade de que o rutênio tenha sido oxidado foi parcialmente descartada (pois o catalisador não foi caracterizado após o teste de reuso), uma vez que foi provado que a fase oxidada de rutênio no catalisador Ru-TS favorece a esterificação do AL, entretanto a seletividade para GVL é elevada mesmo após 3 ciclos de reação.



(a)



(b)

Figura 22. Reuso dos catalisadores de Ru na hidrogenação do ácido levulínico

Dessa forma, nesta etapa do trabalho, foi possível preparar catalisadores a base de rutênio que fossem capazes de hidrogenar ácido levulínico à gama-valerolactona, avaliar a atividade catalítica desses materiais em diferentes solventes, pressões e temperaturas, comparar a atividade desses catalisadores heterogêneos com catalisadores homogêneos.

Pôde-se observar que o catalisador utilizando o suporte híbrido de titânia e sílica apresenta uma maior produção de gama-valerolactona e também é capaz de realizar ciclos de reuso com maior atividade que o catalisador de TiO₂.

4.2 Hidrogenação do furfural

Para os estudos de hidrogenação do furfural, foram preparadas matrizes de sílica e titânia-sílica nas quais o metal rutênio foi inserido durante a etapa de preparação do material, passando à obtenção de catalisadores heterogêneos dopados com rutênio, esses catalisadores foram preparados utilizando dois tipos de surfactantes diferentes, P123 e CTAB. Os catalisadores foram rotulados da seguinte forma:

Ru-TSdc – Matriz de titânia-sílica utilizando CTAB como surfactante

Ru-Sdc – Matriz de sílica utilizando CTAB como surfactante

Ru-TSdp – Matriz de titânia-sílica utilizando P123 como surfactante

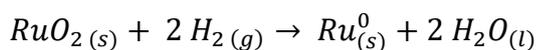
Ru-Sdp – Matriz de sílica utilizando P123 como surfactante

4.2.1 Caracterizações dos catalisadores dopados – Ru-TSdc, Ru-Sdc, Ru-TSdp e Ru-Sdp

Os perfis de redução à temperatura programada (RTP), apresentados na Figura 23 mostram eventos para os catalisadores de rutênio dopados em temperaturas muito similares entre os materiais utilizando matriz de sílica (Ru-Sdc e Ru-Sdp) e de titânia-sílica (Ru-TSdc e Ru-TSdp).

Na análise de RTP é possível observar dois eventos de redução. O primeiro evento, em menor temperatura, foi atribuído como a redução de RuO₂ bem disperso. O segundo, em temperatura mais elevada, atribuiu-se à redução do RuO₂ com maior tamanho de cristalito [63]. Os catalisadores utilizando CTAB como surfactante apresentaram uma proporção maior de rutênio bem disperso/menor tamanho de cristalito.

Os eventos de redução se referem à redução do óxido de rutênio, no catalisador antes da redução, para rutênio metálico tal qual mostrado na equação abaixo:



Os catalisadores à base de sílica apresentaram uma temperatura de redução um pouco mais elevada (230 e 257 °C para Ru-Sdp, 230 e 259 °C para Ru-Sdc), o que sugere uma maior interação do metal com o suporte de sílica (*Strong metal support interaction – SMSI*) se comparada à matriz híbrida de titânia-sílica (202 e 226 °C para Ru-TSdp, 193 e 228 °C para Ru-TSdc).

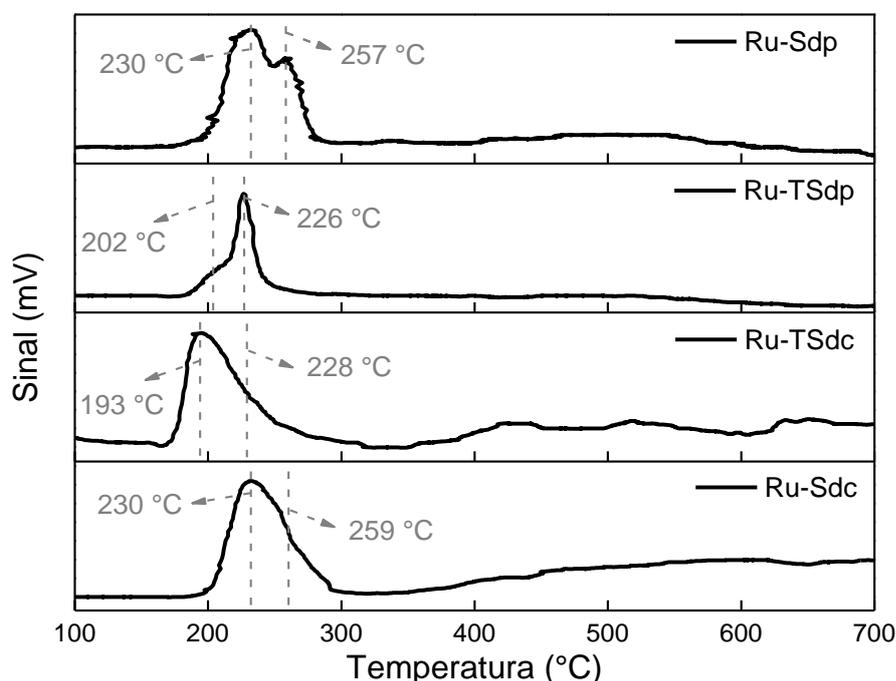


Figura 23. Análise de RTP para os catalisadores de rutênio dopados

A matriz híbrida de titânio e sílica resultou em uma menor temperatura de redução para o rutênio, provavelmente atribuído ao efeito de *spillover*. Como o TiO_2 é um óxido redutível, seus átomos espalhados na superfície do catalisador auxiliam a difusão do hidrogênio na superfície mesmo sem ocorrer a redução do TiO_2 [62].

Pôde-se observar pelos resultados que a utilização de direcionadores de poros de naturezas distintas (CTAB e P123) não causaram mudanças na interação do metal com o suporte, uma vez que a temperatura dos eventos de redução foi muito semelhante para os materiais com a mesma matriz inorgânica.

A análise por espectroscopia na região do IV dos catalisadores dopados (Figura 24) apresentou bandas características da estrutura de sílica por volta de 1087 cm^{-1} (estiramento assimétrico de Si – O – Si), 804 cm^{-1} (estiramento simétrico de Si – O – Si) e 466 cm^{-1} (deformação angular de Si – O – Si) [52,53]. Nos materiais à base de titânia-sílica foi possível identificar a banda referente ao estiramento assimétrico da ligação Ti – O – Si em 955 cm^{-1} [49,50].

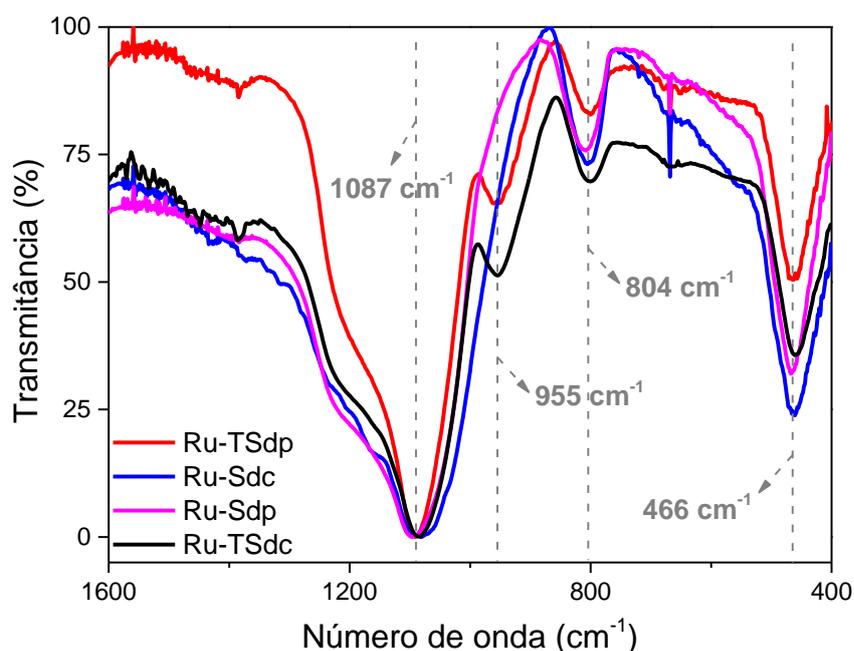


Figura 24. Espectros no infravermelho para os catalisadores dopados

Os difratogramas dos catalisadores de rutênio antes e após o tratamento de redução (atmosfera de H_2 a 300 °C por 2 horas) podem ser observados na Figura 25.

A estrutura amorfa da sílica (sem padrão de ordenação a longa distância) foi identificada como sendo a reflexão alargada por volta de $2\theta = 22^\circ$, essa reflexão alargada é característica de materiais com pequeno tamanho de cristalito [54].

As espécies de rutênio presentes nos catalisadores antes da redução (Figura 25^a) foram identificadas como sendo óxido de rutênio (PDF: 43 – 1027) em sistema tetragonal ($2\theta = 28, 35, 40, 54, 58, 67$ e 69°), e após a redução como sendo rutênio metálico (PDF: 6 – 663) em sistema hexagonal ($2\theta = 38, 42, 44, 58$ e 69°).

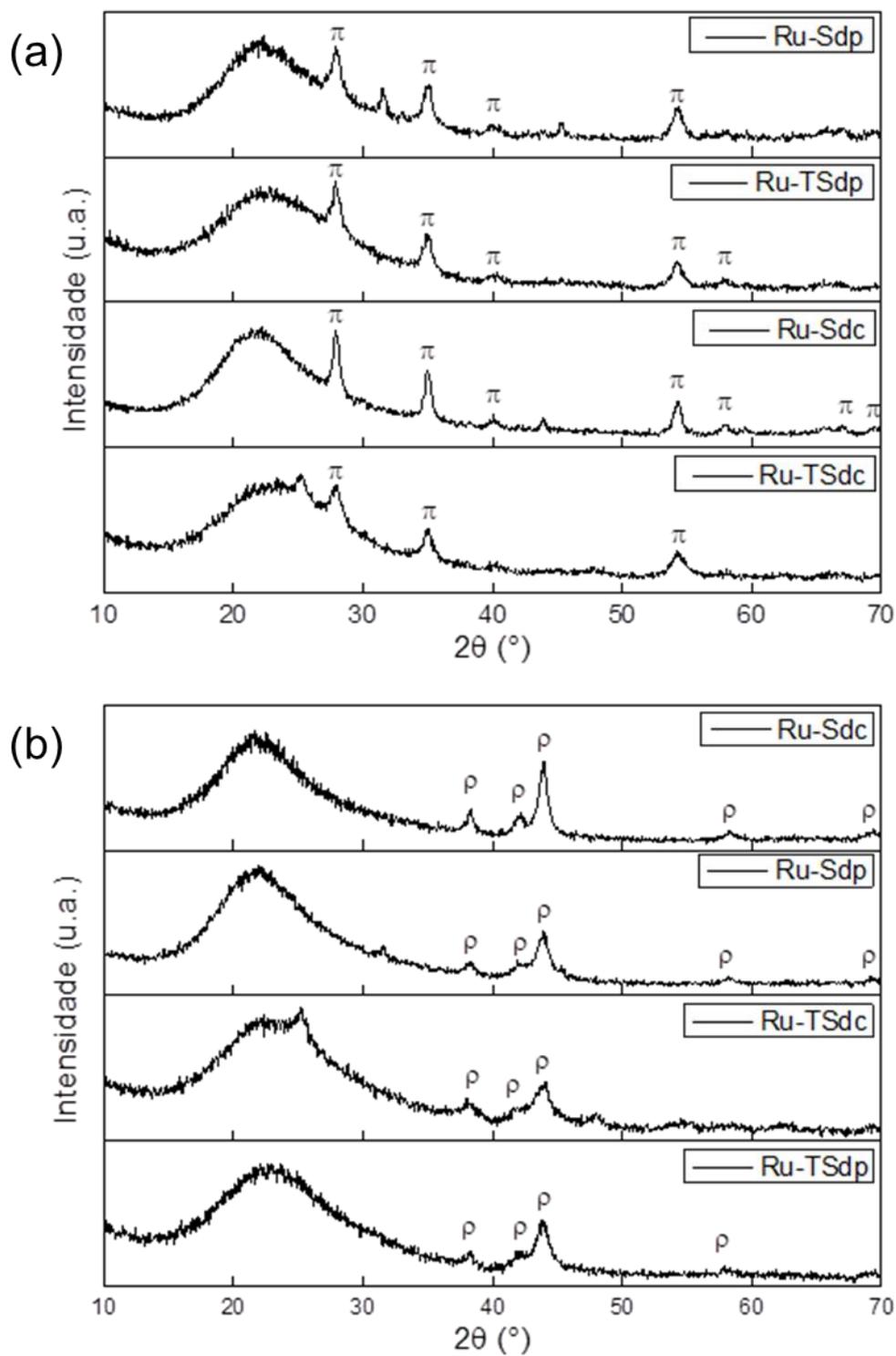


Figura 25. Difratogramas de raios X dos catalisadores de rutênio antes (a) e após (b) o tratamento de redução. π – Óxido de rutênio (PDF: 43-1027); ρ – Rutênio metálico (PDF: 6-663)

As isotermas de adsorção/dessorção de N₂ para os materiais (Figura 26) exibem perfil típico de isoterma do tipo IV segundo a classificação da IUPAC, característico de materiais mesoporosos (poros entre 2 – 50 nm) [64].

Os catalisadores Ru-TSdc, Ru-Sdc e Ru-Sdp apresentaram isotermas de adsorção de histerese do tipo H1, segundo classificação da IUPAC, típico de uma distribuição estreita de mesoporos. O catalisador Ru-TSdp apresentou uma isoterma de histerese do tipo H3 o que é característico de poros em formato de fenda [64].

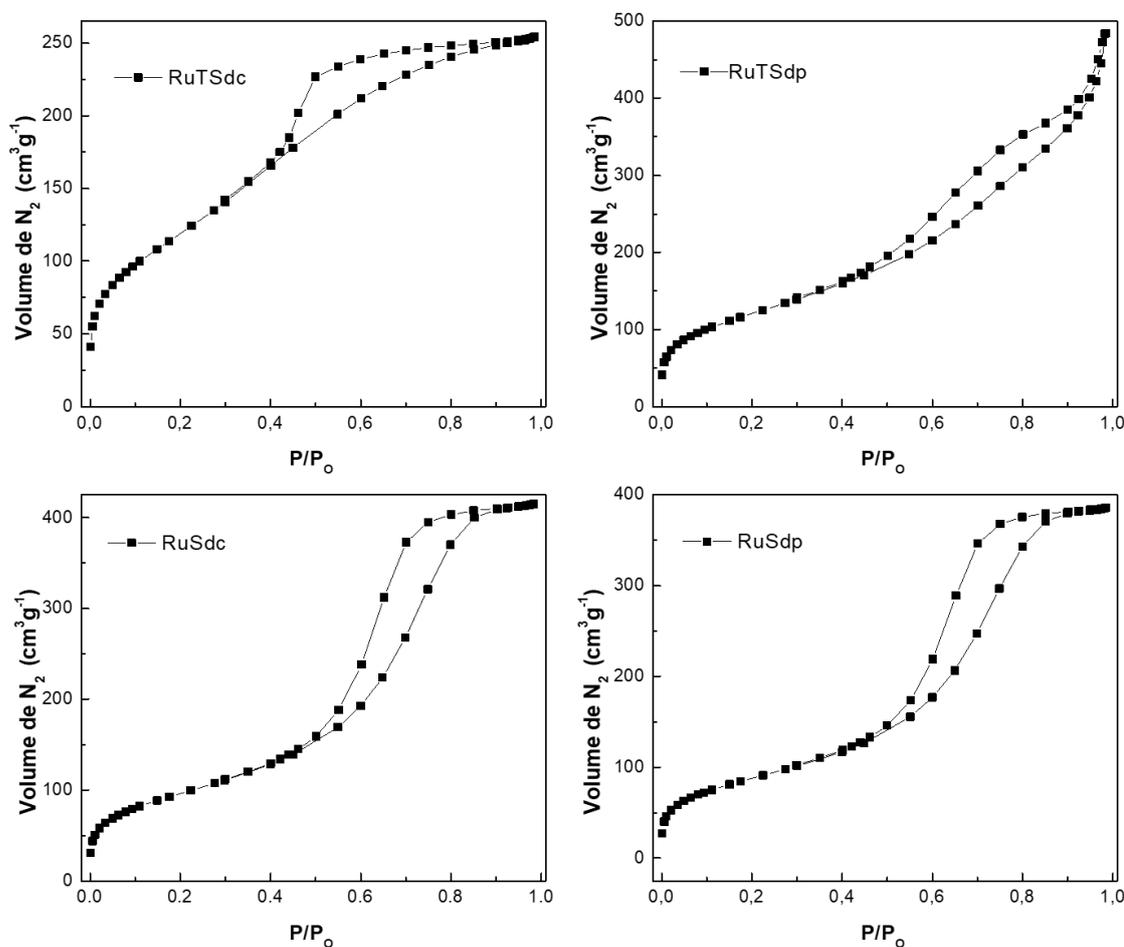


Figura 26. Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ dos catalisadores dopados com rutênio

A Tabela 9 apresenta os dados de área específica e porosidade dos catalisadores. Os catalisadores contendo titânio na estrutura apresentaram valores de área específica (430 m² g⁻¹ para Ru-TSdc e 438 m² g⁻¹ para Ru-TSdp) maiores que os apresentados pelos materiais contendo apenas sílica (350 m² g⁻¹ para Ru-Sdc e 320 m² g⁻¹ para Ru-Sdp).

Para os mesmos tipos de matriz inorgânica ($\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ e SiO_2) não houve mudanças significativas nos valores de área superficial quando utilizados os surfactantes CTAB e P123.

O diâmetro médio de poros dos catalisadores determinado pelo método BJH apresentaram valores similares para todos os catalisadores, exceto para Ru-TSdc. A distribuição de poros BJH (Figura 27) mostrou que os catalisadores apresentam uma distribuição estreita de poros, exceto para o catalisador Ru-TSdp.

Tabela 9. Área específica BET, volume de poros e diâmetro médio de poros dos catalisadores de rutênio dopados

Catalisador	Área específica BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Volume de poros ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Diâmetro médio de poros BJH (nm)
Ru-TSdc	430	0,39	1,8
Ru-TSdp	438	0,74	2,4
Ru-Sdc	350	0,64	2,8
Ru-Sdp	320	0,59	2,8

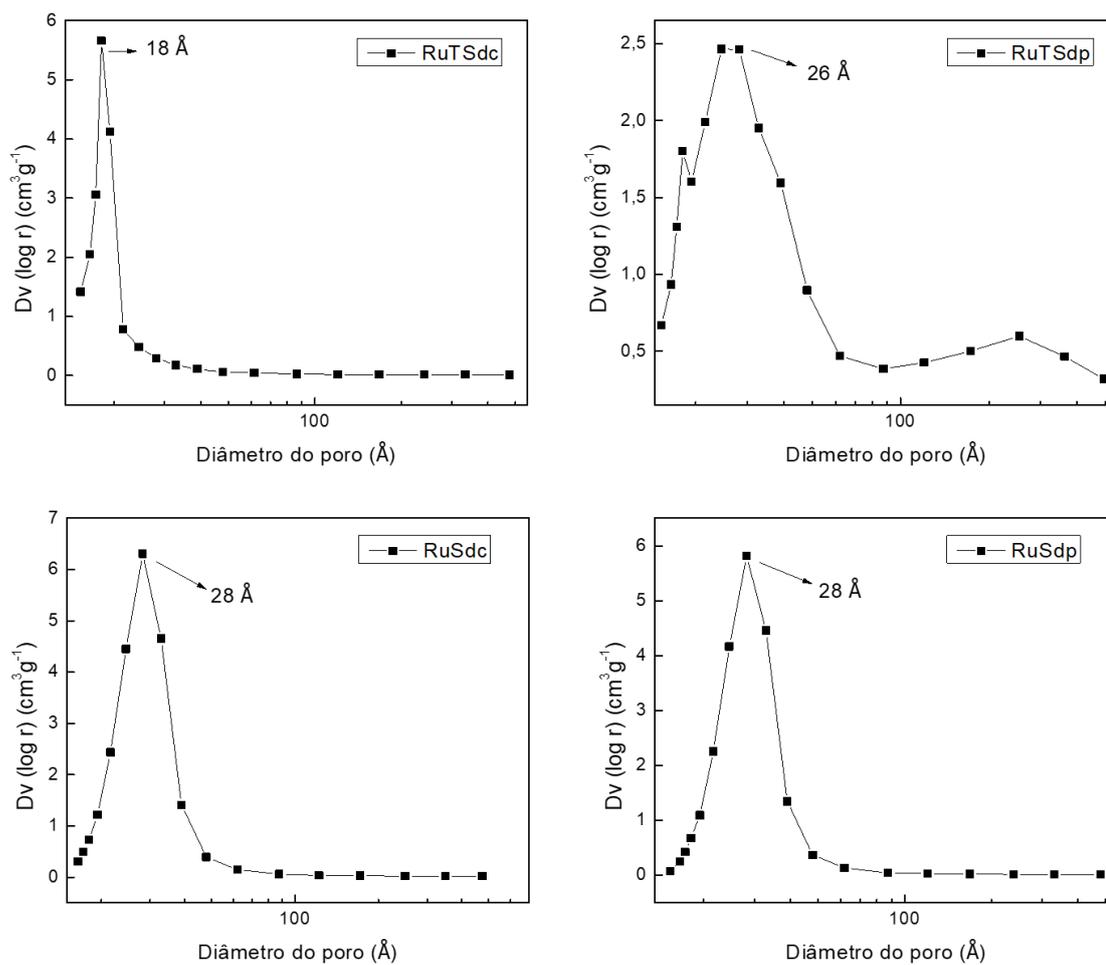


Figura 27. Distribuição de poros pelo método BJH dos catalisadores dopados de rutênio

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos catalisadores dopados podem ser vistas na Figura 28.

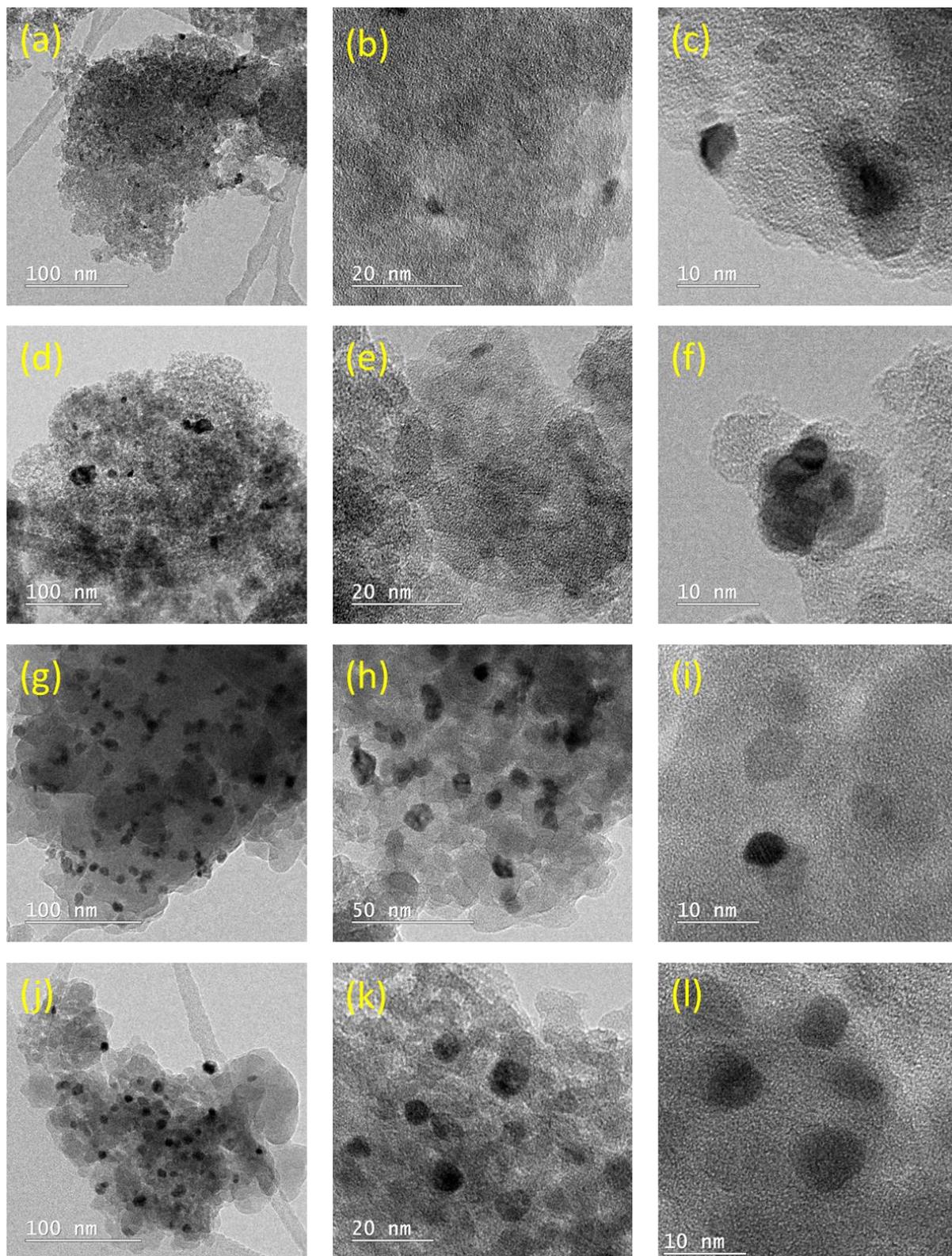


Figura 28. Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão dos catalisadores Ru-TSdc (a – c), Ru-TSdp (d – f), Ru-Sdc (g – i) e Ru-Sdp (j – l)

A partir das imagens pode-se perceber uma homogeneidade dos materiais de titânia-sílica. Essa tendência é confirmada pelos mapas químicos dos materiais Ru-TSdc (Figura 29) e Ru-TSdp (Figura 30).

Ao se comparar com os catalisadores sem titânio na estrutura, pode-se inferir que o titânio auxilia na dispersão do rutênio nos catalisadores, uma vez que nos materiais à base de sílica (Ru-Sdc e Ru-Sdp) é possível observar *clusters* (aglomerado) de rutênio através da diferença de contraste observada nas micrografias (Figura 28 – g – l).

Esses *clusters* apresentaram uma distribuição de tamanho de partículas entre 6 – 11 nm para o Ru-Sdc, e 5 – 11 nm para o Ru-Sdp.

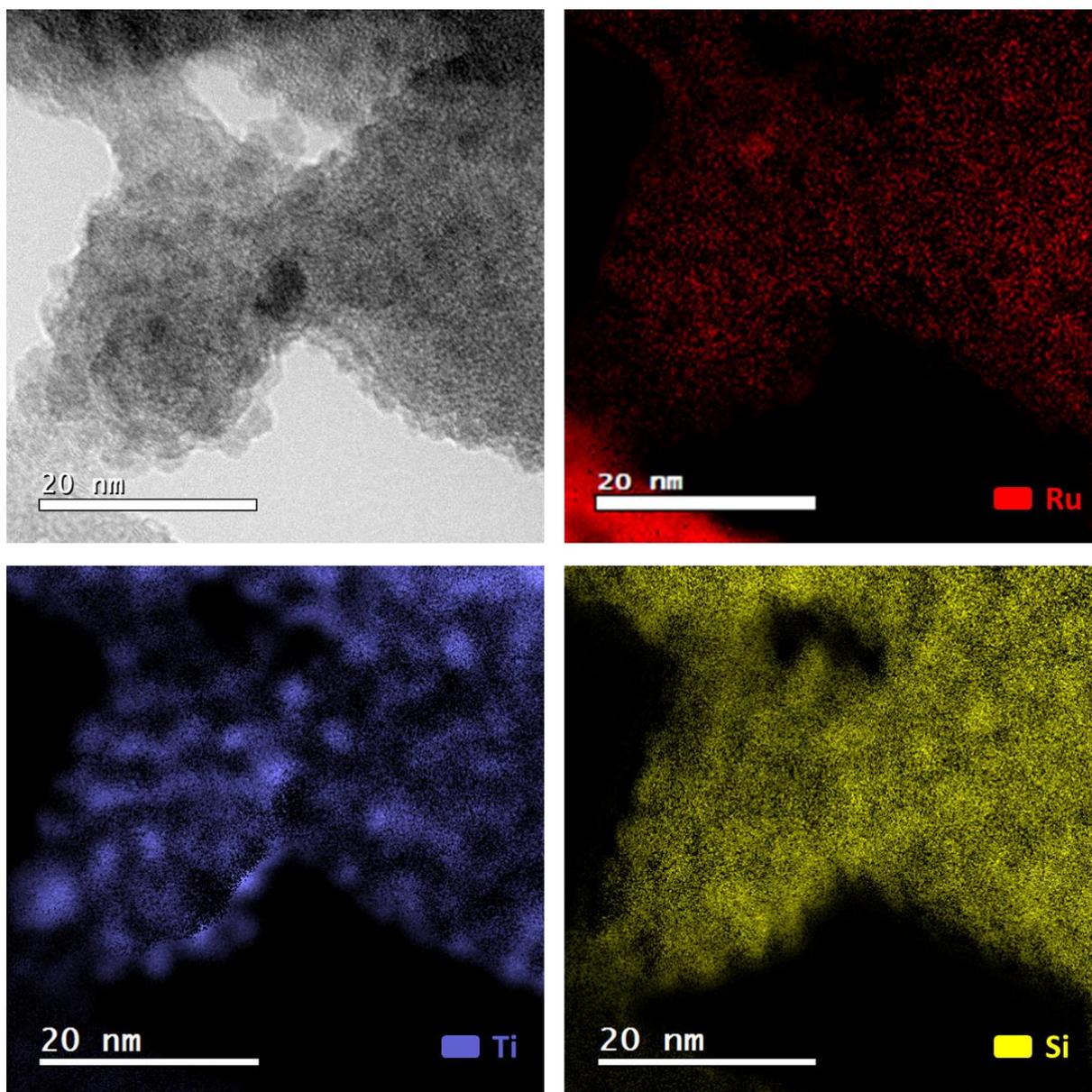


Figura 29. Micrografia e mapa químico de rutênio, titânio e silício para o catalisador Ru-TSdc

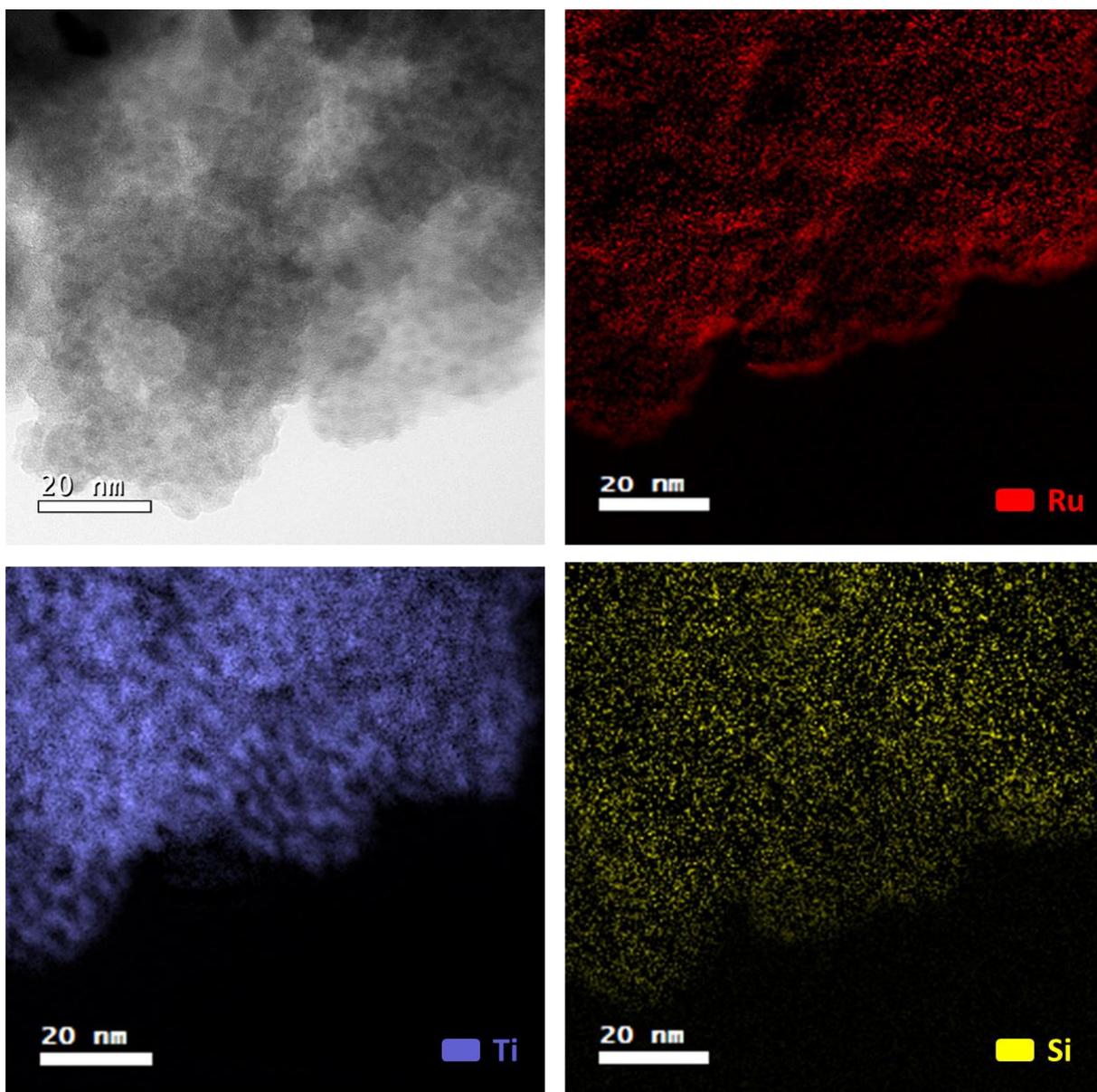


Figura 30. Micrografia e mapa químico de rutênio, titânio e silício para o catalisador Ru-TSdp

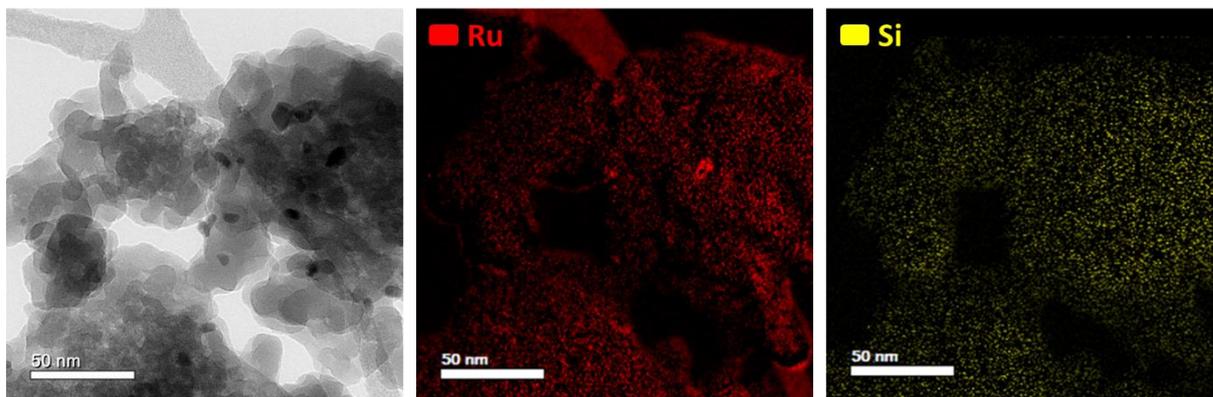


Figura 31. Micrografia e mapa químico de rutênio e silício para o catalisador Ru-Sdp

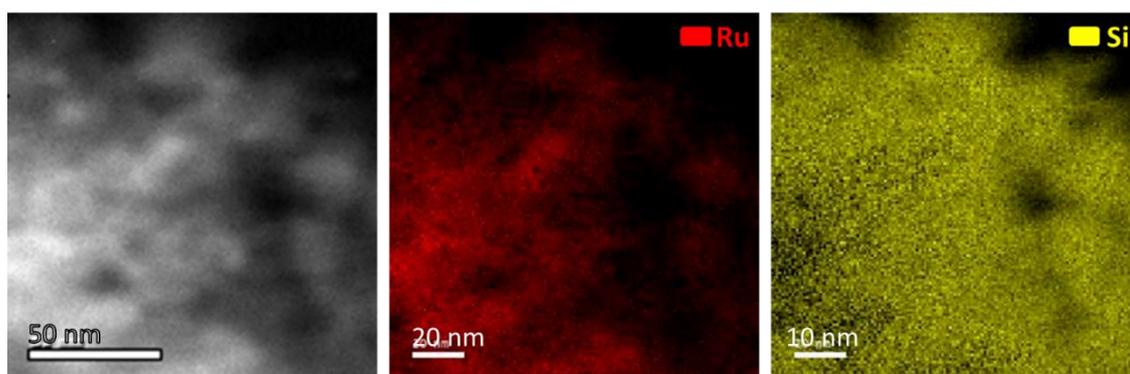


Figura 32. Micrografia e mapa químico de rutênio e silício para o catalisador Ru-Sdc

4.2.2 Hidrogenação do furfural catalisada pelos materiais dopados com rutênio

Os estudos da hidrogenação do furfural à álcool furfurílico (FAL) foram inicialmente realizados em diferentes solventes, os resultados estão apresentados na Tabela 10, na qual pode se observar que a seletividade para FAL foi próxima de 100% para todos solventes estudados com exceção do álcool isopropílico. A acetona mostrou-se como o solvente mais adequado, por apresentar maior rendimento para FAL em 6 h (65%).

Tabela 10. Influência do solvente na hidrogenação para álcool furfurílico ^a

	Tempo (h)	Conversão (%)	Seletividade FAL (%)	Rendimento FAL (%)
Etanol	1	9	0	0
	2	15	0	0
	3	28	100	28
	6	53	97	52
Álcool isopropílico	1	0	0	0
	2	4	0	0
	3	11	0	0
	6	14	51	7
Acetona	1	0	0	0
	2	28	100	28
	3	35	100	35
	6	66	98	65
Acetato de etila	1	23	100	23
	2	26	100	26
	3	35	100	35
	6	56	100	56

^a 0,2 M furfural, 100 °C, 20 atm H₂, 0,05 g Ru-TSdc

Os solventes práticos etanol e acetato de etila mostraram-se cineticamente mais rápidos que o álcool isopropílico, isso deve ocorrer pelo fato do álcool isopropílico ser um álcool secundário, logo seu maior impedimento estérico próximo a hidroxila resulta em uma diminuição da conversão e seletividade da reação.

Se comparado os solventes acetona e álcool isopropílico, a acetona resulta em um rendimento bem maior que o do álcool. Como no álcool isopropílico há a possibilidade da ligação de hidrogênio entre o solvente e o substrato, essa ligação faz com que haja um retardamento na ligação do furfural com a superfície do catalisador, fazendo com que a taxa da reação seja muito mais lenta. E a polarização da ligação C=O do furfural deve fazer com que o substrato seja adsorvido de um modo diferente na superfície do catalisador, assim diminuindo a seletividade para o álcool furfurílico.

Ao avaliar o efeito da pressão de H₂ (Tabela 11), é possível observar uma seletividade próxima a 100% para o álcool furfurílico em todas as pressões estudadas. Esse resultado é interessante pois há a presença de ligações C=C na molécula de furfural e essas ligações são termodinamicamente mais favoráveis de serem hidrogenadas que as ligações C=O [65]. No entanto foi possível hidrogenar seletivamente apenas a ligação C=O utilizando os catalisadores de rutênio preparados neste trabalho.

O aumento da pressão resultou em um acréscimo na conversão de furfural (Tabela 11), indicando que a cinética da reação deve ser de primeira ordem em relação ao hidrogênio, uma vez que o aumento na sua concentração resultou em um aumento na conversão do substrato [65]. Ao se utilizar pressão de hidrogênio de 40 atm foi possível obter um rendimento de 91% para FAL.

Tabela 11. Efeito da pressão de H₂ na hidrogenação do furfural ^a

Pressão (atm)	Tempo (h)	Conversão (%)	Seletividade FAL (%)	Rendimento FAL (%)
20	1	0	0	0
	2	28	100	28
	3	35	100	35
	6	66	98	65
30	1	17	100	17
	2	25	100	25
	3	40	100	40
	6	70	100	70
40	1	16	100	16
	2	37	100	37
	3	56	100	56
	6	91	100	91

^a 0,2 M furfural, 100 °C, acetona, 0,05 g Ru-TSdc

Ao se comparar a atividade catalítica dos diferentes catalisadores preparados, observa-se primeiramente a diferença entre os catalisadores nos quais foram utilizados diferentes surfactantes como direcionadores de estrutura (Figura 33). Os

catalisadores preparados utilizando CTAB como surfactante apresentaram conversões de 80% para o catalisador Ru-Sdc (8 h) e 100% de conversão para o Ru-TSdc (6 h).

O aumento na conversão de furfural para o catalisador Ru-TSdc pode ser atribuído ao efeito *spillover*. Os átomos de titânio presentes na superfície do catalisador auxiliam na difusão do hidrogênio, esse resultado estaria de acordo com o resultado observado na análise de RTP dos materiais.

Os catalisadores utilizando P123 (Ru-TSdp e Ru-Sdp) apresentaram uma baixa conversão de furfural, provavelmente ocorre um limite na difusão dos componentes do sistema catalítico. Possivelmente essa atividade tem relação direta com a pequena fração de partículas de rutênio bem dispersas na superfície dos catalisadores observadas na análise de RTP (Figura 23).

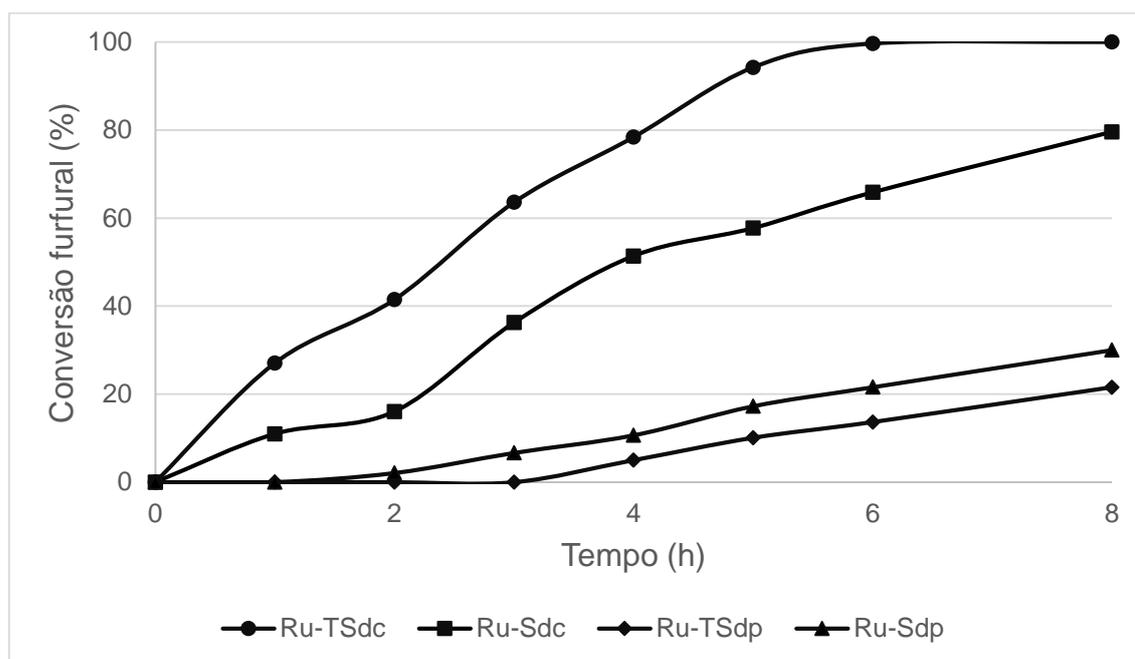


Figura 33. Conversão de furfural utilizando diferentes catalisadores dopados com rutênio. 0,4 M furfural, 0,05 g catalisador, acetona, 100 °C, 40 atm de H₂

A cinética de hidrogenação do furfural para o Ru-TSdc pode ser vista na Figura 34. A partir de 1 h de reação pode ser observada elevada seletividade para a hidrogenação da ligação C=O. A seletividade para álcool furfurílico se manteve em 100% até 4 h de reação, a partir disso reações secundárias foram observadas.

O resultado da cinética dos catalisadores mostra que ao se utilizar o surfactante P123 provavelmente os sítios catalíticos estão menos expostos na superfície sólida. Já para os catalisadores à base de CTAB, pôde-se observar conversões maiores que 80%.

Os dados indicam que a presença de titânio contribui com uma melhora na atividade catalítica, pois provavelmente ocorre uma melhor dispersão do rutênio no material, o que está de acordo com os resultados observados para as análises de MET.

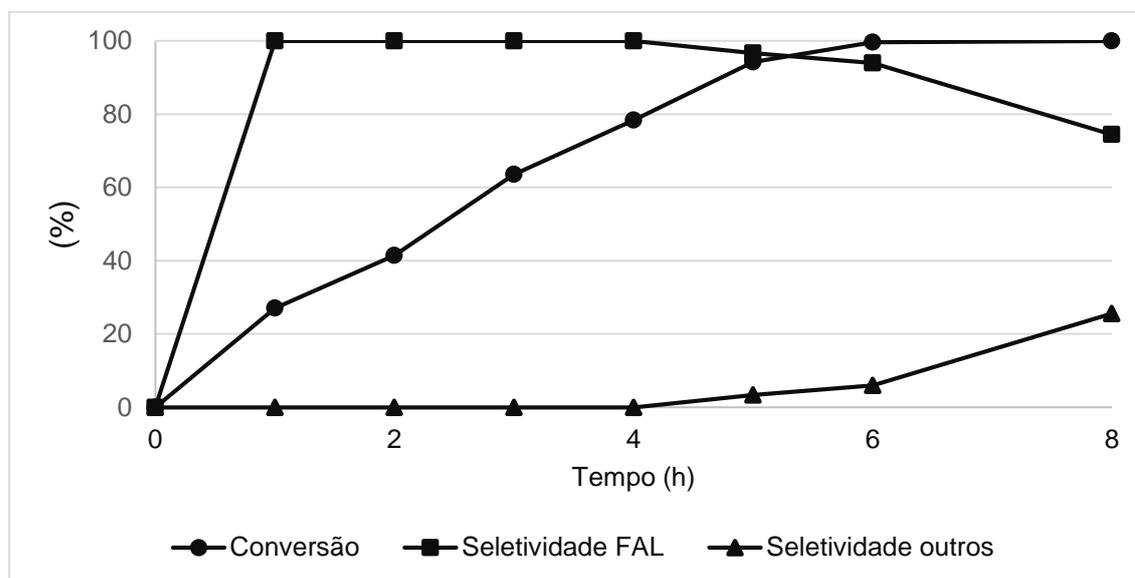
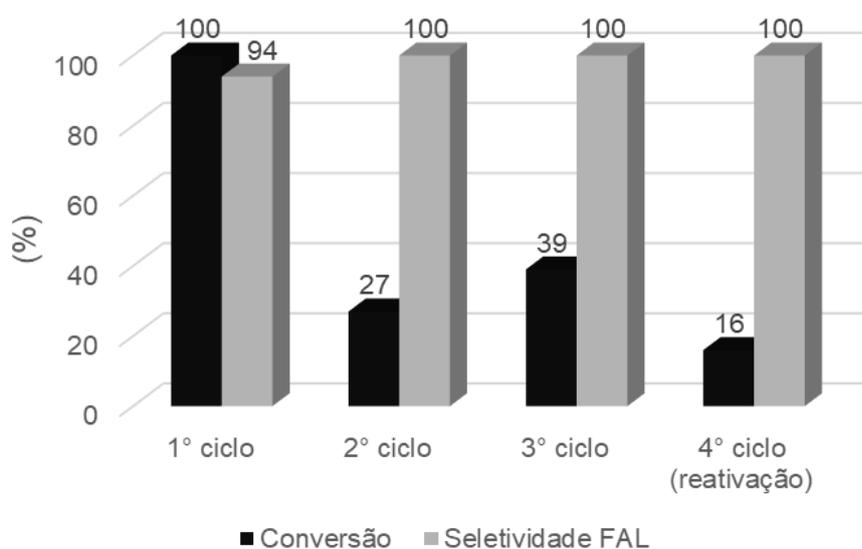


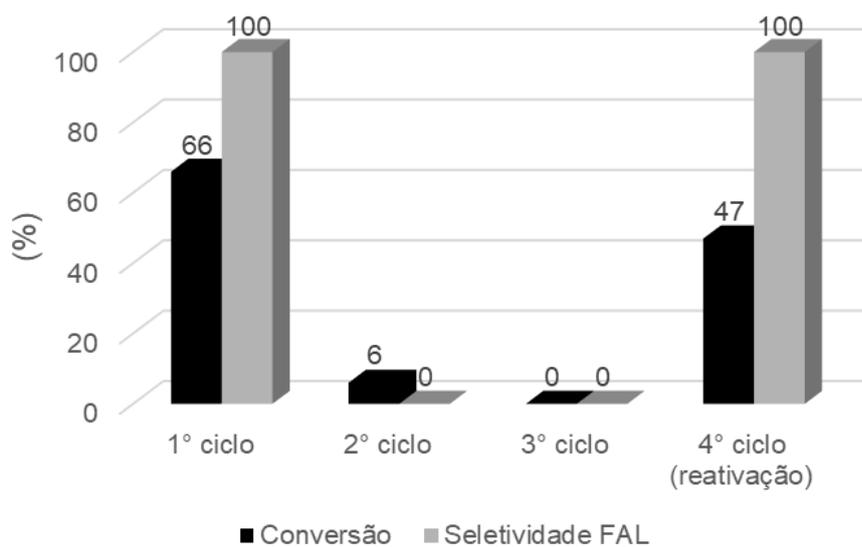
Figura 34. Cinética do catalisador Ru-TSdc na hidrogenação do furfural. 0,4 M furfural, 0,05 g Ru-TSdc, 100 °C, 40 atm de H₂, acetona

Após estudar diferentes condições reacionais como pressão, solvente e catalisadores, os materiais Ru-TSdc e Ru-Sdc foram testados para avaliar a capacidade de serem reutilizados. Os testes de reuso (Figura 35) foram realizados sem nenhum procedimento de lavagem dos catalisadores Ru-TSdc e Ru-Sdc.

O catalisador Ru-TSdc pôde ser reutilizado durante 3 ciclos sem perda de seletividade para álcool furfurílico (Figura 35 a), no entanto houve certa diminuição na conversão do furfural. O catalisador Ru-Sdc não apresentou atividade catalítica significativa durante o reuso (Figura 35 b). Isso indica que a adição de titânio na estrutura auxilia também na estabilidade dos sítios ativos de rutênio na hidrogenação do furfural.



(a)



(b)

Figura 35. Reuso dos catalisadores Ru-TSdc (a) e Ru-Sdc (b) na conversão do furfural à álcool furfurílico. 0,4 M furfural, 0,05 g catalisador, 100 °C, acetona, 6 h, 40 atm de H₂

Após 3 ciclos, os catalisadores foram submetidos novamente ao tratamento de redução, como descrito na etapa de redução dos catalisadores no preparo dos materiais dopados. O 4º ciclo de hidrogenação foi realizado com esses catalisadores reativados (Figura 35), os resultados observados mostram que a sílica pode ser reativada com o tratamento térmico, no entanto o catalisador contendo titânio não pôde ser reativado com o tratamento térmico.

Esse fenômeno deve ocorrer pois como o TiO_2 é um óxido redutível, este pode ter realizado interações fortes com as moléculas orgânicas da reação (quimissorção), e após esse catalisador ser submetido ao tratamento térmico de redução (reativação) os sítios de TiO_2 foram desativados resultando em uma baixa atividade do catalisador.

Já no catalisador Ru-Sdc, como a sílica não é considerada um óxido redutível não houve a formação de ligação química com moléculas orgânicas provenientes da reação de hidrogenação, logo o tratamento térmico de reativação não causou nenhuma modificação superficial, apenas reduziu novamente os sítios metálicos de rutênio.

5 CONCLUSÕES

Como conclusões deste trabalho foram possíveis obter produtos com altos rendimentos e seletividades, sendo esses produtos considerados moléculas plataforma pela indústria química como a γ -valerolactona e o álcool furfurílico.

Para a hidrogenação do ácido levulínico à γ -valerolactona foi preparado um catalisador de rutênio suportado em um híbrido de TiO_2 - SiO_2 . Esse catalisador foi capaz de obter altos rendimentos em condições medianas de reação utilizando um solvente verde – etanol. Em condições de 100 °C e 20 atm de H_2 foi obtido uma conversão de 96%, seletividade de 93% e rendimento de 89% para a γ -valerolactona.

O pré-tratamento do catalisador Ru-TS, processo de redução, se mostrou de grande importância na hidrogenação do ácido levulínico. Antes dos sítios ativos de rutênio serem reduzidos a reação de esterificação do ácido levulínico à levulinato de etila ocorria em grande extensão, quando reduzido a rutênio metálico o produto majoritário foi a γ -valerolactona.

Quando comparado o catalisador Ru-TS frente ao catalisador Ru/C, muito utilizado para hidrogenação em sínteses orgânicas, a reação utilizando o Ru-TS apresentou um rendimento significativamente maior em 6 horas de reação.

Ao se comparar o catalisador híbrido com o de titânia puro, observou-se que a dispersão em sílica teve um efeito promotor no reuso do catalisador.

Na hidrogenação do furfural à álcool furfurílico entre os materiais preparados, o catalisador de matriz inorgânica TiO_2 - SiO_2 utilizando CTAB como surfactante (Ru-TSdc) apresentou os melhores resultados catalíticos – rendimento de 91% e 100% de seletividade para o álcool furfurílico (100 °C, 40 atm de H_2 em acetona).

A adição de titânio na estrutura dos catalisadores Ru-TSdc e Ru-TSdp promoveu uma melhor dispersão do rutênio nos materiais, tal dispersão pôde ser observada pelas micrografias e mapas químicos com o auxílio da técnica de microscopia eletrônica de transmissão.

Os materiais preparados com o surfactante P123 não apresentaram atividade catalítica apreciável na hidrogenação do furfural. Já nos catalisadores preparados com CTAB, foram observadas conversões de 80% para Ru-Sdc e 100% para Ru-TSdc. Essa diferença na atividade catalítica foi atribuída devido a uma maior proporção de partículas de rutênio de menor tamanho de partículas para os catalisadores obtidos utilizando CTAB, como visto na análise de RTP.

O estudo cinético do catalisador Ru-TSdc mostrou que o mesmo é capaz de promover seletividade de 100% para o álcool furfurílico tanto em baixas quanto altas conversões de furfural.

Por fim, o reuso dos catalisadores preparados com CTAB mostrou que a adição de titânio auxilia na estabilização dos sítios ativos de rutênio na hidrogenação do furfural, devido essa propriedade, o catalisador Ru-TSdc foi capaz de ser reutilizado por 3 ciclos de reação com elevada seletividade para o álcool furfurílico.

REFERÊNCIAS

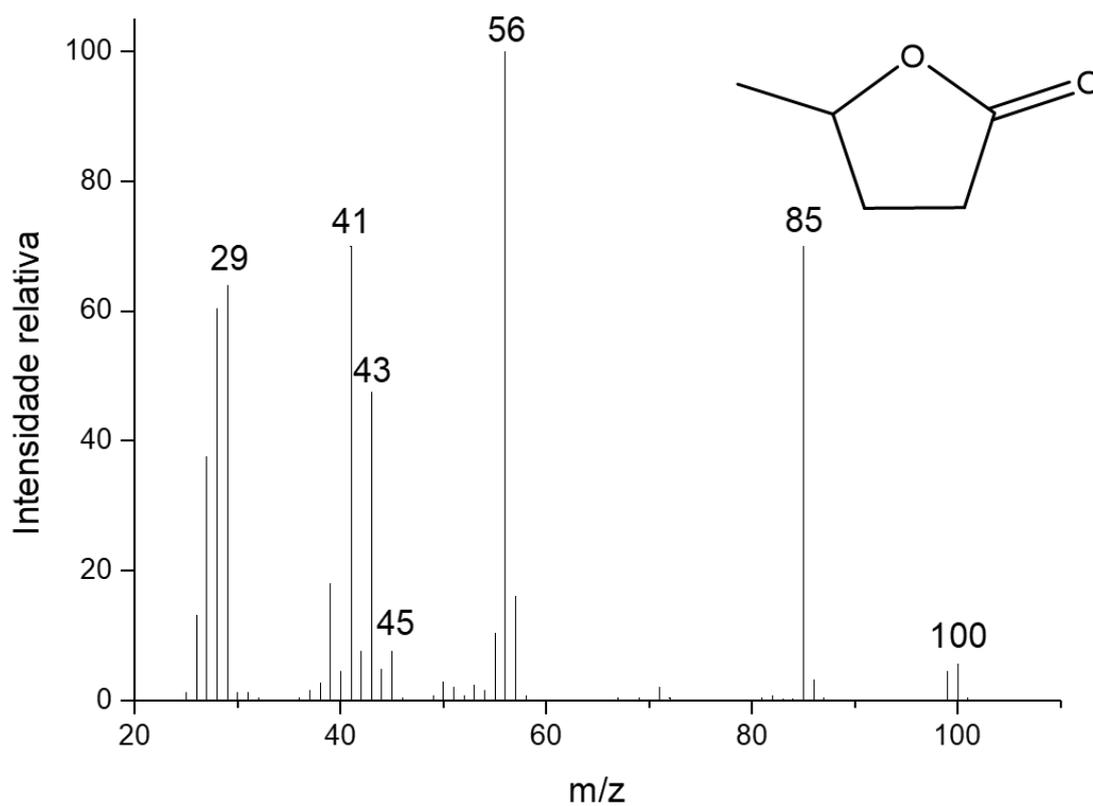
- [1] R.E.H. Sims, *Sol. Energy* 76 (2004) 9–17.
- [2] S. Potter, M. Cabbage, L. McCarthy, *Natl. Aeronaut. Sp. Adm.* (2017) 1.
- [3] D. Azuaga, *Danos Ambientais Causados Por Veículos Leves No Brasil*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2000.
- [4] F. Manzano-Agugliaro, a. Alcayde, F.G. Montoya, a. Zapata-Sierra, C. Gil, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 18 (2013) 134–143.
- [5] Empresa de Pesquisa Energética, *Balanço Energético Nac. 2015 Ano Base 2014* (2015) 16, 18.
- [6] A. Demirbas, *Prog. Energy Combust. Sci.* 31 (2005) 171–192.
- [7] T.L. Kelly-yong, K.T.L. ã, A.R. Mohamed, S. Bhatia, *Energy Police* 35 (2007) 5692–5701.
- [8] R.C.A. Saxena, D.K. Adhikari, H.B. Goyal, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 13 (2009) 167–178.
- [9] P. Kumar, P. Kumar, D.M. Barrett, D.M. Barrett, M.J. Delwiche, M.J. Delwiche, P. Stroeve, P. Stroeve, *Ind. Eng. Chem. (Analytical Ed.)* 48 (2009) 3713–3729.
- [10] F. Liguori, C. Moreno-Marrodan, P. Barbaro, *ACS Catal.* 5 (2015) 1882–1894.
- [11] W.R.H. Wright, R. Palkovits, *ChemSusChem* 5 (2012) 1657–1667.
- [12] D.M. Alonso, S.G. Wettstein, J.A. Dumesic, *Green Chem.* 15 (2013) 584.
- [13] S.-T. Yang, H. El-Ensashy, N. Thongchul, *Bioprocessing Technologies in Biorefinery for Sustainable Production of Fuels, Chemicals, and Polymers*, Wiley, New Jersey, 2013.
- [14] H.A. Hodásová Ludmila, Jablonský Michal, Škulcová Andrea, *Wood Res.* 200280301 (2015) 973–986.
- [15] J.J. Bozell, G.R. Petersen, *Green Chem.* 12 (2010) 525–728.
- [16] M. Orfei, *Am. Chem. Counc.* (2016) 1.
- [17] M. Schmal, *Catálise Heterogênea*, 1st ed., Synergia editora, Rio de Janeiro, 2011.

- [18] M. Lichtarowicz Catalysis in industry. Disponível em: <<http://www.essentialchemicalindustry.org/processes/catalysis-in-industry.html>>. Acesso em: 28 fev. 2018.
- [19] B. Mattson, W. Foster, J. Greimann, T. Hoette, N. Le, A. Mirich, S. Wankum, A. Cabri, C. Reichenbacher, E. Schwanke, *J. Chem. Educ.* 90 (2013) 613–619.
- [20] R.J. Baxter, P. Hu, *J. Chem. Phys.* 116 (2002) 4379–4381.
- [21] R. Rinaldi, *Catalytic Hydrogenation for Biomass Valorization*, 1st ed., Royal Society of Chemistry, Munique, 2015.
- [22] D.T. Win, *Assumpt. Univ. J. Technol.* 8 (2005) 185–190.
- [23] J.J. Bozell, L. Moens, D.C. Elliott, Y. Wang, G.G. Neuenschwander, S.W. Fitzpatrick, R.J. Bilski, J.L. Jarnefeld, *Resour. Conserv. Recycl.* 28 (2000) 227–239.
- [24] J. Zhang, S. Wu, B. Li, H. Zhang, *ChemCatChem* 4 (2012) 1695.
- [25] A. Mukherjee, M.J. Dumont, V. Raghavan, *Biomass and Bioenergy* 72 (2015) 143–183.
- [26] A.M.R. Galletti, C. Antonetti, V. De Luise, M. Martinelli, *Green Chem.* 14 (2012) 688–694.
- [27] V. Mohan, C. Raghavendra, C.V. Pramod, B.D. Raju, K.S. Rama Rao, *RSC Adv.* 4 (2014) 9660–9668.
- [28] L.E. Manzer, *Appl. Catal. A Gen.* 272 (2004) 249–256.
- [29] P.P. Upare, J.M. Lee, D.W. Hwang, S.B. Halligudi, Y.K. Hwang, J.S. Chang, *J. Ind. Eng. Chem.* 17 (2011) 287–292.
- [30] M.G. Al-Shaal, W.R.H. Wright, R. Palkovits, *Green Chem.* 14 (2012) 1260.
- [31] S.G. Wettstein, J.Q. Bond, D.M. Alonso, H.N. Pham, A.K. Datye, J. a. Dumesic, *Appl. Catal. B Environ.* 117–118 (2012) 321–329.
- [32] K. Shimizu, S. Kanno, K. Kon, *Green Chem.* 16 (2014) 3899.
- [33] W. Luo, U. Deka, A.M. Beale, E.R.H. Van Eck, P.C. a Bruijninx, B.M. Weckhuysen, *J. Catal.* 301 (2013) 175–186.
- [34] M. Chia, J. a. Dumesic, *Chem. Commun.* 47 (2011) 12233.

- [35] L. Deng, Y. Zhao, J. Li, Y. Fu, B. Liao, Q.X. Guo, *ChemSusChem* 3 (2010) 1172–1175.
- [36] A. Halilu, T.H. Ali, A.Y. Atta, P. Sudarsanam, S.K. Bhargava, S.B. Abd Hamid, *Energy & Fuels* 30 (2016) 2216–2226.
- [37] F. Wang, Z. Zhang, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 5 (2016) 942–947.
- [38] R. Mariscal, P. Maireles-Torres, M. Ojeda, I. Sádaba, M. López Granados, *Energy Environ. Sci.* 9 (2016) 1144–1189.
- [39] G. Machado, S. Leon, F. Santos, R. Lourega, J. Dullius, M.E. Mollmann, P. Eichler, *Nat. Resour.* 7 (2016) 115–129.
- [40] Z. Gao, L. Yang, G. Fan, F. Li, *ChemCatChem* 8 (2016) 3769–3779.
- [41] O.F. Aldosari, S. Iqbal, P.J. Miedziak, G.L. Brett, D.R. Jones, X. Liu, J.K. Edwards, D.J. Morgan, D.K. Knight, G.J. Hutchings, *Catal. Sci. Technol.* 6 (2016) 234–242.
- [42] Furfuryl Alcohol and Furan Resins - Chemical Economics Handbook (CEH) | IHS Markit. Disponível em: <<https://www.ihs.com/products/furfuryl-alcohol-and-furan-chemical-economics-handbook.html>>. Acesso em: 28 fev. 2018.
- [43] D. Vargas-Hernández, J.M. Rubio-Caballero, J. Santamaría-González, R. Moreno-Tost, J.M. Mérida-Robles, M.A. Pérez-Cruz, A. Jiménez-López, R. Hernández-Huesca, P. Maireles-Torres, *J. Mol. Catal. A Chem.* 383–384 (2014) 106–113.
- [44] K. Fulajtárova, T. Soták, M. Hronec, I. Vávra, E. Dobročka, M. Omastová, *Appl. Catal. A Gen.* 502 (2015) 78–85.
- [45] K. An, N. Musselwhite, G. Kennedy, V. V. Pushkarev, L. Robert Baker, G.A. Somorjai, *J. Colloid Interface Sci.* 392 (2013) 122–128.
- [46] M.J. Taylor, L.J. Durndell, M.A. Isaacs, C.M.A. Parlett, K. Wilson, A.F. Lee, G. Kyriakou, *Appl. Catal. B Environ.* 180 (2016) 580–585.
- [47] Q. Yuan, D. Zhang, L. van Haandel, F. Ye, T. Xue, E.J.M. Hensen, Y. Guan, *J. Mol. Catal. A Chem.* 406 (2015) 58–64.
- [48] H. Hellsmark, P. Söderholm, *Biofuels, Bioprod. Biorefining* 11 (2017) 28–40.

- [49] X. Gao, I.E. Wachs, *Catal. Today* 51 (1999) 233–254.
- [50] G. Ricchiardi, A. Damin, S. Bordiga, C. Lamberti, G. Spanò, F. Rivetti, A. Zecchina, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 11409–11419.
- [51] F. Boccuzzi, S. Coluccia, G. Martra, N. Ravasio, *J. Catal.* 184 (1999) 316–326.
- [52] R. Al-Oweini, H. El-Rassy, *J. Mol. Struct.* 919 (2009) 140–145.
- [53] R. Ghorbani-Vaghei, S. Hemmati, H. Veisi, *J. Mol. Catal. A Chem.* 393 (2014) 240–247.
- [54] X. Chen, J. Jiang, F. Yan, S. Tian, K. Li, *RSC Adv.* 4 (2014) 8703.
- [55] M. Che, J.C. Védrine, *Characterization of Solid Materials and Heterogeneous Catalysts - From Structure to Surface Reactivity*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2012.
- [56] D.A.H. Hanaor, C.C. Sorrell, *J. Mater. Sci.* 46 (2011) 855–874.
- [57] S. Bagheri, N. Muhd Julkapli, S. Bee Abd Hamid, *ScientificWorldJournal* 2014 (2014) 727496.
- [58] S.D. Bhagat, Y.H. Kim, G. Yi, Y.S. Ahn, J.G. Yeo, Y.T. Choi, *Microporous Mesoporous Mater.* 108 (2008) 333–339.
- [59] J.W. Da-Silva, A.J.G. Cobo, *Appl. Catal. A Gen.* 252 (2003) 9–16.
- [60] F.P. Byrne, S. Jin, G. Paggiola, T.H.M. Petchey, J.H. Clark, T.J. Farmer, A.J. Hunt, C. Robert McElroy, J. Sherwood, *Sustain. Chem. Process.* 4 (2016) 7.
- [61] J. Tan, J. Cui, T. Deng, X. Cui, G. Ding, Y. Zhu, Y. Li, *ChemCatChem* 7 (2015) 508–512.
- [62] W. Karim, C. Spreatico, A. Kleibert, J. Gobrecht, J. VandeVondele, Y. Ekinici, J.A. van Bokhoven, *Nature* 541 (2017) 68–71.
- [63] A. Basi, W.K. Jó, *Appl. Catal. A Gen.* 190 (2000) 107–115.
- [64] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, *Pure Appl. Chem.* 87 (2015) 1051–1069.
- [65] P. Mäki-Arvela, J. Hájek, T. Salmi, D.Y. Murzin, *Appl. Catal. A Gen.* 292 (2005) 1–49.

APÊNDICE

A.1 Dados espectroscópicos da γ -valerolactonaFigura A1. Espectro de massas da γ -valerolactona

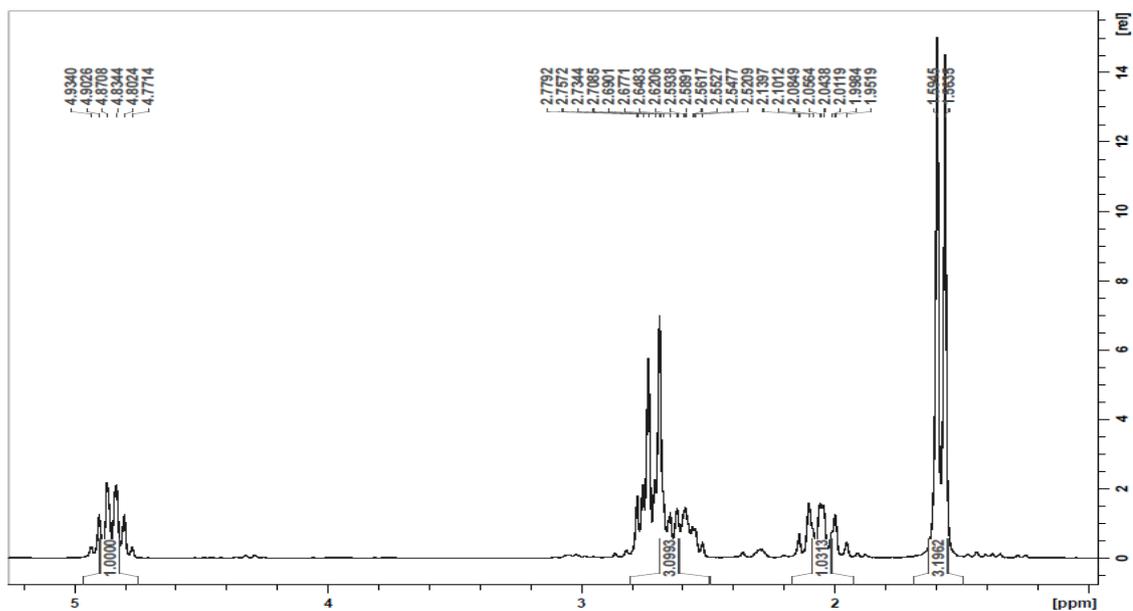


Figura A2. Espectro de RMN ^1H da γ -valerolactona (200 MHz, acetona-d₆)

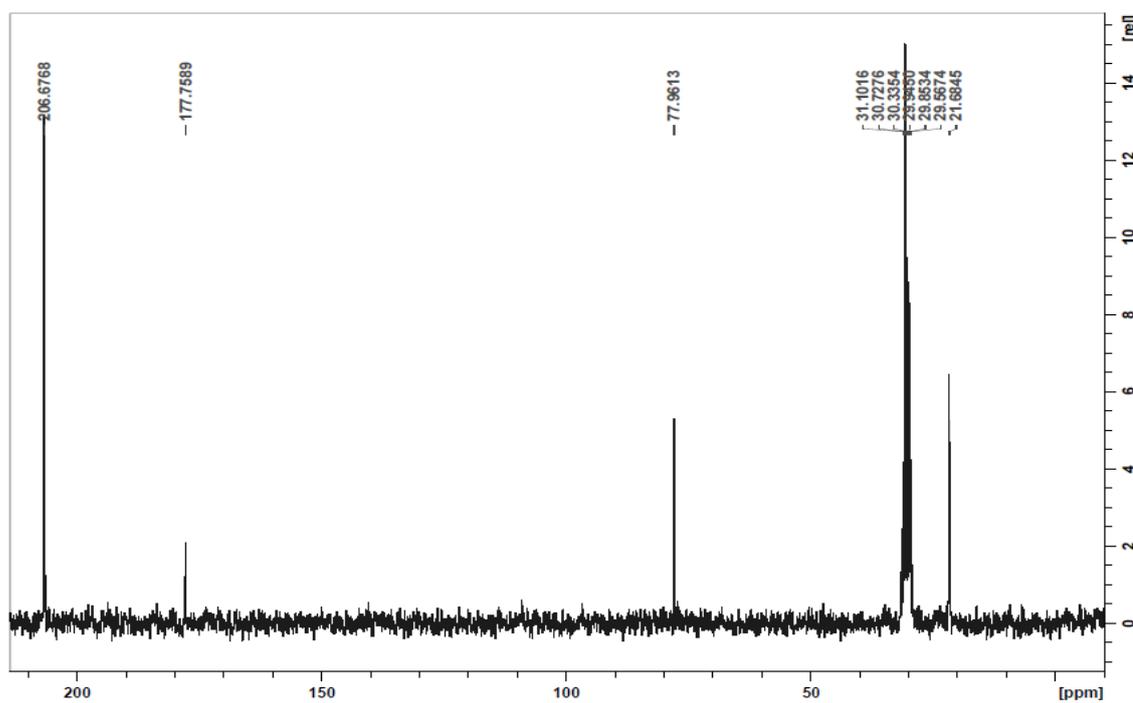


Figura A3. Espectro de RMN ^{13}C da γ -valerolactona (100 MHz, acetona-d₆)

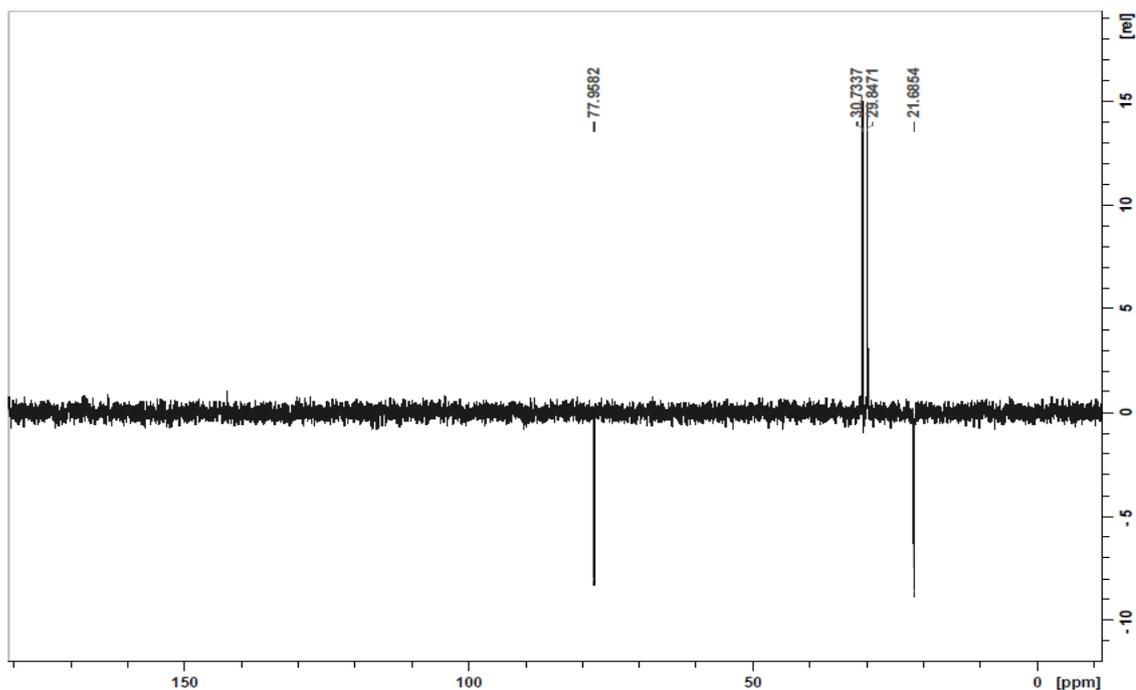


Figura A4. Espectro de RMN DEPT da γ -valerolactona (100 MHz, acetona-d₆)

Os espectros de RMN ^1H e ^{13}C da γ -valerolactona foram comparados com espectros da literatura^{3,4} e com espectros simulados⁵. O espectro de RMN DEPT foi comparado com espectros da literatura⁴.

³ J. Tan, J. Cui, T. Deng, X. Cui, G. Ding, Y. Zhu, Y. Li, ChemCatChem 7 (2015) 508

⁴ C.V. Rode, A.M. Hengne, Process for Preparation of Gamma-Valerolactone via Catalytic Hydrogenatio of Levulinic Acid, 13/774,048, 2013

⁵ Os espectros foram simulados no software ChemBioDraw 14.0

A.2 Dados espectroscópicos do álcool furfurílico

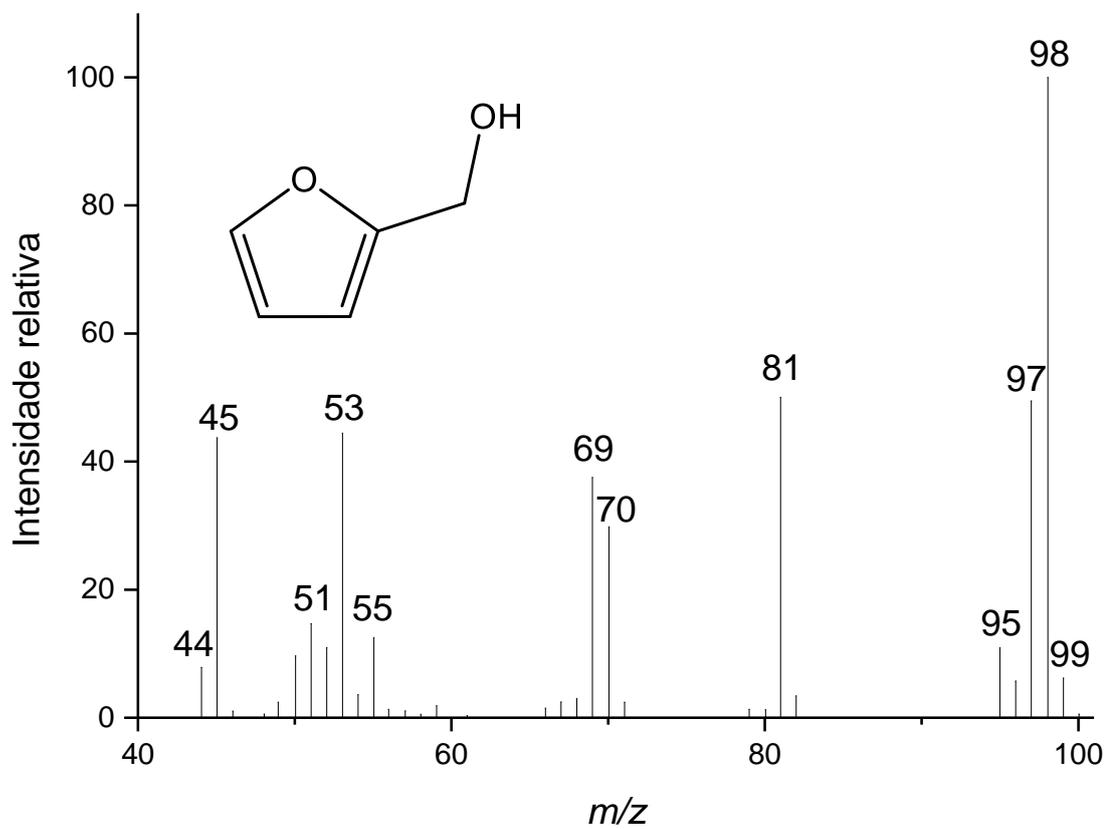


Figura A5. Espectro de massas do álcool furfurílico

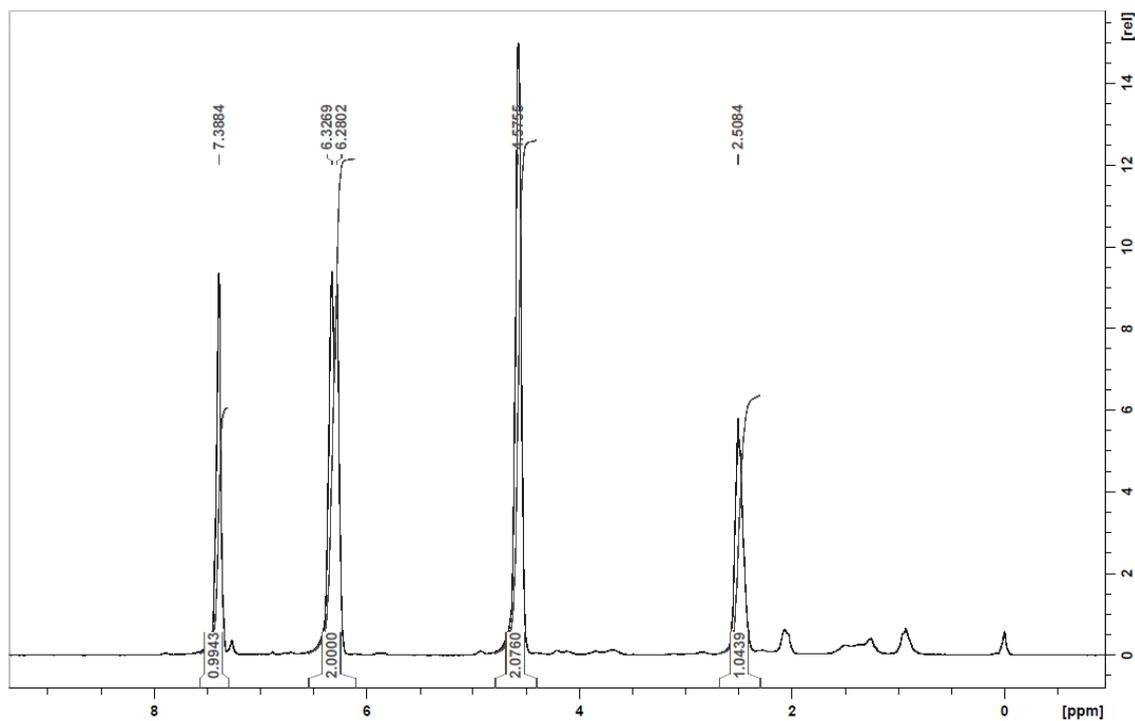


Figura A6. Espectro de RMN ¹H do álcool furfurílico (200 MHz, CDCl₃)

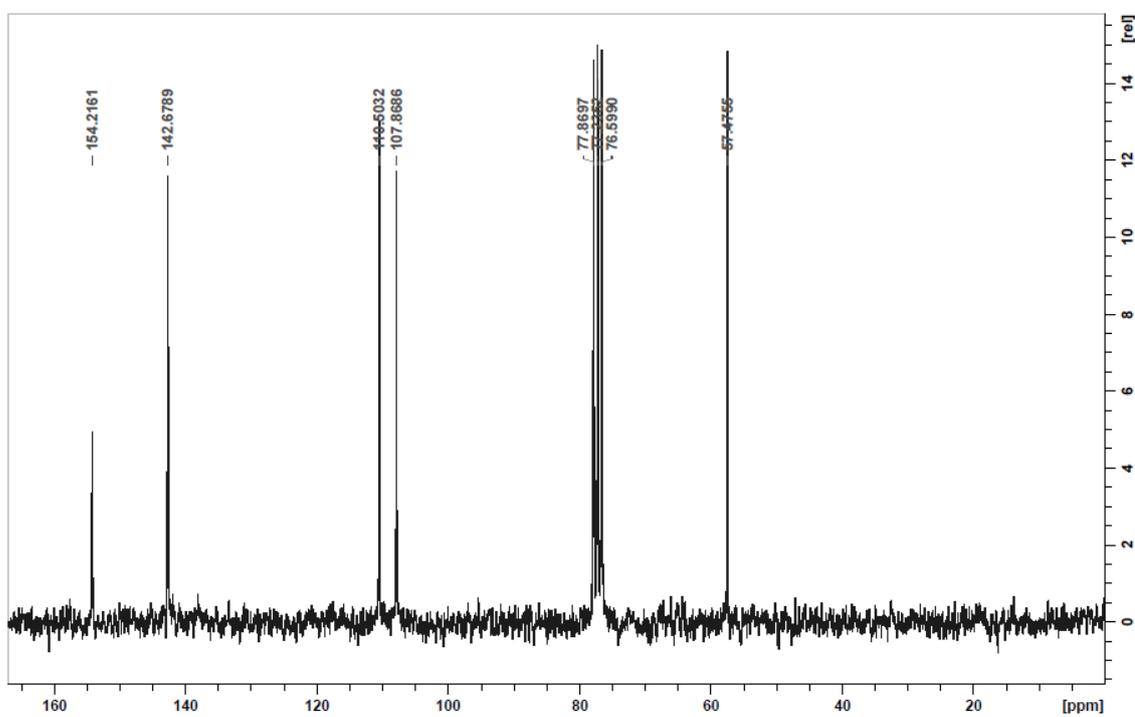


Figura A7. Espectro de RMN ¹³C do álcool furfurílico (100 MHz, CDCl₃)

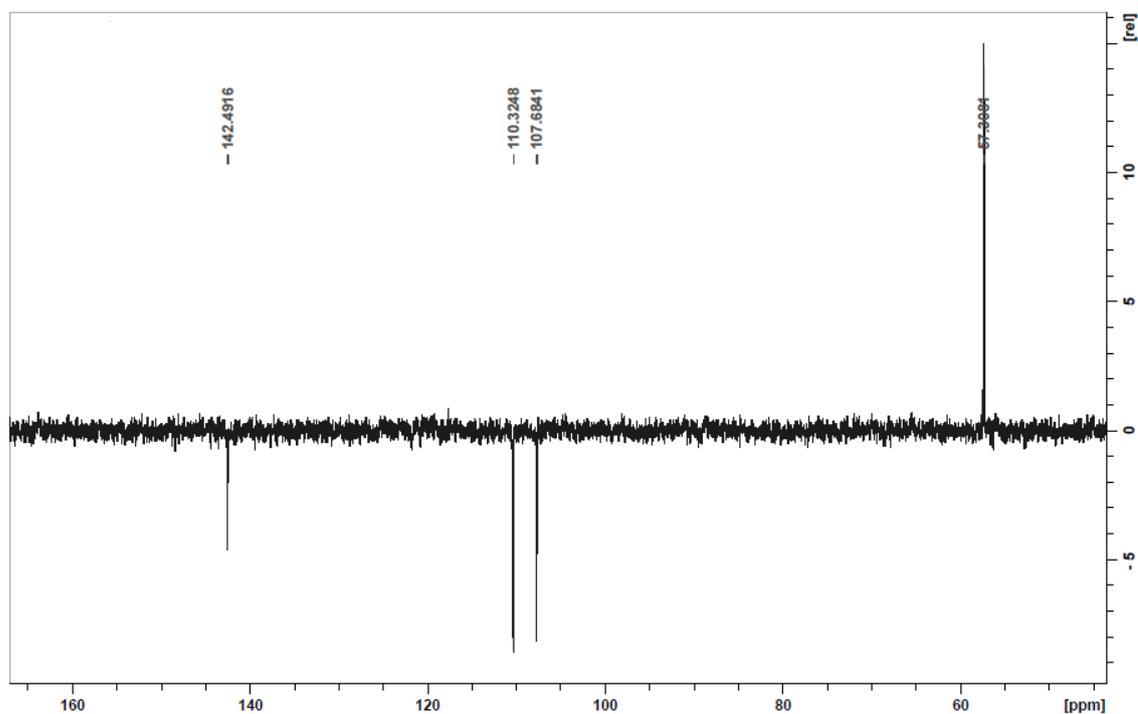


Figura A8. Espectro de RMN DEPT do álcool furfurílico (100 MHz, CDCl_3)

Os espectros de RMN de ^1H do álcool furfurílico foram comparados com espectros da literatura⁶. O espectro de RMN de ^{13}C foi comparado com da literatura e simulado^{6,7}.

⁶ https://www.chemicalbook.com/SpectrumEN_98-00-0_1HNMR.htm - Acessado em 30/11/2017

⁷ Os espectros foram simulados no software ChemBioDraw 14.0

A.3 Lista de publicações

Durante a realização desse trabalho, foi realizada a participação no 19º Congresso Brasileiro de Catálise (CBCat), o trabalho intitulado “*Hidrogenação catalítica do ácido levulínico à γ -valerolactona catalisada por Ru/TiO₂-SiO₂*” foi apresentado na modalidade oral.

O trabalho descrito acima foi convidado a ser publicado em uma edição especial da revista *Catalysis Today* sobre o respectivo congresso.

Este trabalho também foi apresentado na modalidade pôster pela aluna de iniciação científica Ana Luiza A. Rocha durante a XXVI Semana do Conhecimento da UFMG com o trabalho “*Hidrogenação catalítica do ácido levulínico à γ -valerolactona catalisada por Ru/TiO₂-SiO₂*”. O trabalho foi um dos selecionados como relevância acadêmica.