



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA E FÍSICO-QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ADRIANO FREITAS DE SOUSA

**CATALISADORES DE Ru/C E BIMETÁLICOS DE Ni E Fe: APLICAÇÃO NA
CONVERSÃO DE DERIVADOS DA BIOMASSA, DESTACANDO OS COMPOSTOS
FURÂNICOS**

FORTALEZA

2018

ADRIANO FREITAS DE SOUSA

CATALISADORES DE Ru/C E BIMETÁLICOS DE Ni E Fe: APLICAÇÃO NA
CONVERSÃO DE DERIVADOS DA BIOMASSA, DESTACANDO OS COMPOSTOS
FURÂNICOS

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de doutor em Química. Área de concentração: Físico-Química.

Orientador: Profa. Dra. Elisane Longhinotti.
Coorientador: Prof. Dr. Dionisios Vlachos.

FORTALEZA

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- S696c Sousa, Adriano Freitas de.
Catalisadores de Ru/C e bimetálicos de Ni e Fe: Aplicação na conversão de derivados da biomassa, destacando os compostos furânicos / Adriano Freitas de Sousa. – 2018.
99 f. : il. color.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2018.
Orientação: Profa. Dra. Elisane Longhinotti.
1. biomassa. 2. furfural. 3. 2-metilfurano. I. Título.

CDD 540

ADRIANO FREITAS DE SOUSA

CATALISADORES DE Ru/C E BIMETÁLICOS DE Ni E Fe: APLICAÇÃO NA
CONVERSÃO DE DERIVADOS DA BIOMASSA, DESTACANDO OS COMPOSTOS
FURÂNICOS

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de doutor em Química. Área de concentração: Físico-Química.

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Elisane Longhinotti (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Antoninho Valentini
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Célio Loureiro Cavalcante Júnior
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Tiago Pinheiro Braga
Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN)

Prof. Dr. Rinaldo dos Santos Araújo
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE)

A Deus, por sempre me mostrar o melhor caminho e nunca me abandonar.

Aos meus pais, Braga e Elevina por sempre buscarem oferecer a melhor educação possível e pelos exemplos de compromisso e responsabilidade.

A minha esposa Marissol e meu filho Arthur para quem dedicatórias não são capazes de traduzir suas importâncias em minha vida.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela oportunidade e por ter me dado força suficiente para concluir mais esta etapa.

A UFC e todos que fazem essa universidade reconhecida internacionalmente. Os 12 anos que aqui estudei contribuíram muito para minha formação pessoal e profissional.

A Capes pela bolsa concedida durante o período do doutorado sanduíche.

Aos meus pais, José Braga de Sousa e Elevation Freitas de Sousa que são os meus maiores exemplos de vida, pela imensa dedicação e apoio em toda minha formação.

A Elaine Freitas de Sousa, minha irmã pelo seu apoio constante e incondicional desde a seleção, contribuindo diretamente para o término desse trabalho.

Ao meu irmão, José Alisson Freitas de Sousa, pela torcida, companheirismo e pelos ensinamentos durante toda a vida.

Aos meus sobrinhos, Kalil e Mateus, por toda sua torcida e cumplicidade.

Aos meus sogros, Moacir Lopes Câmara e Maria de Fátima Araújo, que me receberam tão bem na sua família, me tratando como um filho, sempre me apoiando e incentivando a estudar e terminar este doutorado.

A professora Elisane Longhinotti, expresse minha profunda gratidão por toda sua ajuda, sempre me encorajando a prosseguir, pela inspiração e empolgação que trazia com cada resultado, auxiliando diretamente nos momentos mais difíceis deste trabalho.

Ao professor Dion Vlachos, coorientador na Universidade de Delaware por toda orientação e amizade durante o período do doutorado sanduíche, por ser para mim um exemplo de pesquisador.

A Pedro Martins, Pedro Filho, Jéssica, e todos os integrantes do Laboratório de Métodos de Análise e Materiais – LABMA, por toda ajuda e amizade nesse período.

A banca examinadora, Prof. Antoninho, Prof. Célio, Prof. Rinaldo e Prof. Tiago, pelo aceite do convite e pelas valiosas contribuições.

Ao professor Antoninho Valentini, exemplo de pesquisador, professor e pessoa que sempre esteve disposto em contribuir com o trabalho, ajudando muito na discussão de resultados e perspectivas do trabalho.

Ao grupo Langmuir de catálise por toda ajuda nesse período

Aos laboratórios coordenados pelo professor Valder e professor Sasaki no departamento de Física e ao grupo de Bioinorgânica pelo apoio no desenvolvimento dessa pesquisa.

Ao professor Bingjun, alunos Matt, Blaz, Lily, George, Molly e todos do centro de catálise da Universidade de Delaware, pela amizade e por toda ajuda na discussão dos resultados.

A todos que contribuíram seja de forma direta ou indireta, para a realização desse trabalho.

Agradeço **especialmente** a minha esposa, **Marissol Freitas**, por ter assumido sozinha no período que estive fora em virtude dos estudos durante o doutorado, os cuidados com nossas famílias e com nosso filho **Arthur**, sempre compreendendo e me estimulando a continuar. Agradeço também por estar sempre ao meu lado, me apoiando nos momentos mais difíceis, me alegrando nos momentos de tristeza, partilhando comigo cada conquista e principalmente por ter me dado meu maior título, o de ser pai. Agradeço ainda, meu filho **Arthur** que mesmo sendo tão pequeno, já se tornou a alegria de nossas famílias e motivação para vencer cada etapa.

“Aprender é a única coisa de que a mente nunca se cansa, nunca tem medo e nunca se arrepende.”

Leonardo da Vinci

RESUMO

A demanda por energia, na forma de combustíveis e produtos químicos está aumentando devido ao crescente desenvolvimento da economia mundial de modo geral. Atualmente, a matriz energética principal é o petróleo, no entanto por constantes mudanças no preço, devido a tensões nos principais países produtores ou oscilações do mercado, está ocorrendo novo aumento nos preços do petróleo bruto, com o conseqüente aumento nos valores dos produtos químicos derivados, dos subprodutos e da energia. Atualmente, a biomassa é a alternativa mais promissora para a substituição dos combustíveis fósseis e para a produção de produtos químicos, semelhantes aos utilizados no nosso cotidiano. Nesse trabalho, foi investigado o processo catalítico de valorização da biomassa, especificamente a conversão de furfural para 2-metilfurano, através da reação de hidroxidação. Inicialmente, estudou-se o efeito do doador de hidrogênio na reação, quando se utiliza uma fonte direta de hidrogênio molecular sobre catalisador de Ru parcialmente oxidado. Neste estudo percebemos diferenças de quando se utiliza uma fonte indireta, como a distribuição dos produtos, menor rendimento para MF e maior formação de produtos gasosos, sendo proposto ainda, um mecanismo de reação baseado no efeito isotópico cinético para a conversão de furfural para MF, nestas condições. Posteriormente, utilizamos catalisadores mono e bimetálicos suportados em alumina, sílica e carbono, para avaliar os efeitos da pressão, do suporte, da temperatura e do solvente. Uma conversão completa foi atingida, utilizando catalisadores bimetálicos suportados em carbono e alumina na proporção de 1:1 de metais na temperatura de 220°C obtendo-se um rendimento para MF de 64% com fonte indireta e 70% com fonte direta de hidrogênio. Este resultado concorda com os resultados de TPR-H₂, MEV e isotermas de N₂ que mostraram uma boa dispersão dos metais no suporte de carbono, além de uma alta área superficial.

Palavras-chave: Biomassa. Furfural. 2-metilfurano.

ABSTRACT

The demand of energy, fuels and chemicals is increasing due to the strong growth of some countries in the developing world and the development of the world economy. Nowadays the fossil fuels and crude oil based petroleum products are the major sources of energy used in the world. However, due to increase in the price of oil, caused by reductions in oil supplies. Currently, the biomass is the most promising alternative to fossil fuels to produce chemicals and fuels. In this work, the development of catalytic processes for the valorization of biomass-derived has been investigated. Initially, we studied the effect of the hydrogen donor on the hydrodeoxygenation reaction under Ru/C catalyst. Herein, we examine the use and role of the H₂ over Ru/C in a furfural hydrodeoxygenation (HDO) reaction and subsequently show that temperature is sensitive parameters in obtaining MF selectively from furfural. As a result, the use of external H₂ produces a drastically different product distribution than when 2-propanol is used as the hydrogen source. Subsequently, the hydrodeoxygenation from furfural to MF was performed using mono and bimetallic catalysts based on Fe and Ni and supported on carbon, alumina or silicon. A complete conversion was performed using bimetallic catalysts supported on carbon and alumina at 220 °C with high yield to MF. This result is consistent with the analysis by TPR-H₂, MEV and N₂ isotherms that revealed highly dispersed supported metal and a high surface area of the carbon support.

Keywords: Biomass. Furfural. 2-methylfuran.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

cc	Centímetro cúbico
CTH	hidrogenação catalítica por transferência de hidrogênio
DFT	Teoria do funcional da densidade
DMF	2,5-dimetilfurano
DRX	Difração de raios-x
EDX	Espectroscopia por energia dispersiva de raios-x
ETN	Escala de polaridade normalizada
FID	Detector por Ionização de Chama
FUR	Furfural
GC/MS	Cromatógrafo gasoso com espectrômetro de massa
H/D	Troca hidrogênio/deutério
HDO	Hidrodessoxigenação
HMF	5- (hidroximetila) furfural
IPA	2-propanol
KIE	Efeito Isotópico Cinético
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MF	2-metilfurano
MPV	Mecanismo de Meerwein-Ponndorf-Verley
ON	Número de octanas
Ru/C	Catalisador de rutênio comercial suportado em carbono
TCD	Detector de Condutividade Térmica
TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão
THFA	espectroscopia de raios x por energia dispersiva
TPR	Temperatura programada de redução
XANES	Espectroscopia de absorção de Raio-x (região XANES)
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X
3-MF	3-metilfurano
10Fe	10% de ferro metálico
3Fe1Ni	10% de ferro e níquel com razão molar de 3 de ferro para 1 de níquel
1Fe1Ni	10% de ferro e níquel com razão molar de 1 de ferro para 1 de níquel
1Fe3Ni	10% de ferro e níquel com razão molar de 1 de ferro para 3 de níquel
10Ni	10% de níquel metálico

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	<u>Delimitação do objeto de estudo e justificativa</u>	13
1.2	<u>Objetivos</u>	15
1.2.1	Objetivo Geral	15
1.2.2	Objetivos Específicos	15
2	ABORDAGEM TEÓRICA: QUÍMICA E TECNOLOGIA DO FURFURAL E SEUS DERIVADOS	17
2.1	<u>Biomassa como fonte energética</u>	17
2.2	<u>Biomassa x Biorefinarias</u>	20
2.3	<u>Furfural e derivados</u>	22
2.3.1	Propriedades do Furfural	22
2.3.2	Produção do Furfural	23
2.3.3	Furfural: presença na economia	24
2.4	<u>Produtos derivados do Furfural</u>	25
2.4.1	Furano	26
2.4.2	Álcool Furfurílico	26
2.4.3	Álcool Tetrahidrofurfurílico (THFA)	27
2.4.4	Outros produtos	27
2.5	<u>2-Metilfurano (MF)</u>	28
2.5.1	Propriedades do 2-metilfurano	28
2.5.2	Evolução histórica	28
2.5.3	Utilização como combustível	31
2.5.4	Perspectivas	34
2.6	<u>Catalisadores metálicos</u>	36
2.6.1	Catalisadores monometálicos	36
2.6.2	Catalisadores bimetálicos	38
3	EFEITO DO DOADOR DE HIDROGÊNIO NA HIDRODEOXIGENACÃO DO FURFURAL	40
3.1	<u>Introdução</u>	40
3.2	<u>Procedimento Experimental</u>	42
3.2.1	Pré-tratamento do catalisador de Ru/C	42

3.2.2	Testes catalíticos de hidroxidação	43
3.2.3	Análise dos produtos	44
3.3	<u>Resultados e discussão</u>	45
3.3.1	Efeito da temperatura da reação na conversão do furfural e distribuição dos produtos	45
3.3.2	Efeito da temperatura da reação na conversão do álcool furfurílico e distribuição dos produtos	47
3.3.3	Efeito do solvente na conversão de furfural e distribuição de produtos	49
3.3.4	Medidas da cinética da reação	51
3.3.4.1	<i>Hidrogenação de furfural para MF</i>	51
3.3.4.2	<i>Hidrogenólise de álcool furfurílico para MF</i>	53
3.3.5	Estudo do efeito isotópico cinético	54
3.3.5.1	<i>Hidrogenação de furfural para MF</i>	54
3.3.5.2	<i>Hidrogenólise de FA para MF</i>	58
4.	CONVERSÃO DE FURFURAL PARA MF SOB CATALISADORES DE Ni E/OU Fe	60
4.1	<u>Introdução</u>	60
4.2	<u>Materiais e métodos</u>	62
4.2.1	Reagentes e solventes	62
4.2.2	Preparação dos catalisadores	62
4.2.3	Caracterização dos catalisadores	63
4.2.4	Testes de hidroxidação do furfural para MF	64
4.2.4.1	<i>Efeito da razão níquel e ferro em diferentes suportes</i>	65
4.2.4.2	<i>Efeito da quantidade de hidrogênio</i>	65
4.2.4.3	<i>Efeito da temperatura</i>	65
4.3	<u>Resultados e Discussão</u>	66
4.3.1	Análises de Temperatura Programada de Redução (TPR)	66
4.3.2	Otimização das condições da reação	69

4.3.3	Efeito do Fe/Ni na reação HDO do furfural	73
4.3.4	Efeito do 2-propanol como doador de hidrogênio	77
5	CONCLUSÕES GERAIS	82
	REFERÊNCIAS	84
	ANEXO A – RENDIMENTO DOS PRODUTOS GASOSOS EM DIFERENTES PRESSÕES DE HIDROGÊNIO	93
	ANEXO B – CURVAS DE CALIBRAÇÃO DOS PRODUTOS EM FASE GASOSA	94
	ANEXO C – CURVAS DE CALIBRAÇÃO DOS PRODUTOS EM FASE LÍQUIDA	98

1 INTRODUÇÃO

1.1 Delimitação do objeto de estudo e justificativa

O desenvolvimento econômico sempre esteve associado, diretamente ou indiretamente, ao uso de energia e, por isso, a energia é tida como um elemento fundamental para o crescimento da economia de qualquer país, ajudando na manutenção de sua estabilidade e na melhoria da qualidade de vida de sua população.

Atualmente, mais de 80% da energia consumida no mundo é proveniente de combustíveis fósseis (petróleo, carvão mineral e gás natural). Os combustíveis fósseis são recursos não-renováveis, formados milhões de anos atrás, por condições específicas de pressão e calor subterrâneo, sendo que nos últimos séculos, seu consumo aumentou rapidamente. Isso pode levar à sua escassez nos próximos anos.

Adicionalmente, existe um desequilíbrio na distribuição de combustíveis fósseis no mundo: por exemplo, o Oriente Médio possui cerca de 63% das reservas mundiais de petróleo, sendo o principal fornecedor, enquanto os Estados Unidos que é o principal consumidor com cerca de 20% do consumo mundial, possui apenas 2% das reservas mundiais. Este modelo energético é insustentável por questões de reservas, preocupações ambientais, questões econômicas e geopolítica.

Curiosamente, as fontes renováveis apresentam melhor distribuição que os recursos fósseis e nucleares, além de o fluxo de energia proveniente de fontes renováveis, ser três vezes maior que o atual uso de energia global. Sendo assim, fontes de energia renováveis e sustentáveis, se destacam por desempenhar um papel importante na geração de energia no futuro.

Dentre essas fontes de energia, a biomassa se mostra promissora, pois reúne características interessantes para fornecer energia em biorefinarias, por ser um recurso abundante, de baixo custo e renovável, podendo ser empregada em vários processos de conversão de biomassa lignocelulósica em produtos de alto valor agregado.

Uma dessas classes de produtos são os biocombustíveis, que são combustíveis derivados de fontes biológicas, como metano, biodiesel e etanol. A produção de etanol é bem consolidada no Brasil, fatores como culturas selecionadas, grandes extensões de terras e processos industriais sofisticados, ajudam a manter o Brasil em uma posição privilegiada na geração de fontes renováveis. No entanto, é necessário investimentos em novas tecnologias e novos produtos.

A primeira geração de biocombustíveis, onde o etanol está inserido, tem sua produção competindo com a geração de alimentos, dificultando sua utilização em larga escala em todo o mundo. Nesse contexto, a segunda geração de biocombustíveis utiliza derivados da lignocelulose que não competem com alimentos, surgindo compostos como furfural e hidroximetilfurfural que são considerados plataformas químicas do século 21, pela sua capacidade de geração de novos compostos, principalmente furânicos.

A produção de compostos furânicos a partir da biomassa trouxe um novo horizonte para o aproveitamento dessa fonte renovável. Os compostos furânicos estão presentes em diversos ramos como indústria farmacêutica, tintas, perfumes, areias de fundição, resinas e biocombustíveis.

Um desses produtos derivados da lignocelulose, com alto valor agregado, é o 2-metilfurano (MF). Este composto possui propriedades interessantes, como alta densidade energética e excelente octanagem, que permitem seu emprego como biocombustível ou como aditivo na gasolina.

Diversos estudos estão sendo desenvolvidos no processo de produção do MF a partir do furfural; no entanto, aspectos como efeito do doador de hidrogênio, efeito do solvente, efeito dos suportes catalíticos e emprego de catalisadores mono ou bimetálicos, são ainda variáveis que necessitam de estudos mais aprofundados.

O progresso nos processos catalíticos, visando a despoluição ambiental, geração de energia, química fina ou conversão da biomassa, está intimamente ligado ao desenvolvimento de catalisadores com alto desempenho e estabilidade.

Assim, a proposta deste trabalho é o estudo da reação de conversão do furfural para 2-metilfurano, que acontece em duas etapas (reação em cascata), sendo estudadas de maneira isolada e/ou conjunta, avaliando aspectos como conversão, rendimento de diferentes produtos, bem como sua distribuição ao final da reação. Além disso, foram estudados o efeito do doador de hidrogênio em catalisadores de rutênio suportado em carbono, utilizando técnicas de marcação isotópica para um melhor entendimento de questões mecanicistas e avaliado a interferência na reação quando se utiliza catalisadores bimetálicos de níquel e ferro, sendo temas de grande relevância para a conversão da biomassa em produtos com maior valor agregado.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

Este projeto tem como objetivo avançar na tecnologia de produção de 2-metilfurano a partir de furfural, através do estudo do efeito do doador de hidrogênio para a reação de hidroxidação (HDO) e no desenvolvimento de catalisadores de níquel e/ou ferro suportados em carbono, alumina e sílica.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Estudar o mecanismo da reação por marcação isotópica, quando se utiliza fonte direta de hidrogênio sob catalisadores de rutênio suportado em carbono;
- Comparar os resultados de conversão, rendimento e distribuição dos produtos, utilizando fonte direta e fonte indireta;
- Avaliar o efeito da temperatura, do solvente e do tempo reacional sobre a reação de conversão do furfural e do álcool isopropílico para MF com hidrogênio como fonte direta.
- Sintetizar catalisadores bimetálicos de ferro e níquel por impregnação incipiente, utilizando suportes comerciais de alumina, sílica e carbono;
- Caracterizar os catalisadores quanto as propriedades estruturais e texturais e relacionar essas caracterizações com o processo catalítico;
- Estudar o efeito da doação de hidrogênio na hidroxidação do furfural para MF sob catalisadores de Ni e/ou Fe;
- Comparar os resultados com a reação utilizando IPA como doador de hidrogênio e com fonte direta de hidrogênio;
- Avaliar efeitos da temperatura, do solvente e do tempo reacional para otimizar os catalisadores obtidos.

Apresentados os objetivos, no CAPÍTULO 2, será apresentado uma noção de biomassa lignocelulósica e sua composição química. Nesta parte, também, é dada ênfase ao furfural com suas principais propriedades e produtos derivados, além de uma revisão na literatura sobre a produção de 2-metilfurano, o produto de interesse nesse trabalho.

No CAPÍTULO 3 é mostrado o efeito do doador de hidrogênio, quando se utiliza uma fonte direta, em catalisador de rutênio suportado em carbono, avaliando as questões mecanísticas, conversão e rendimento dos produtos.

No CAPÍTULO 4 é apresentado o monitoramento da conversão de furfural para 2-metilfurano sob catalisadores de níquel e/ou ferro. Ao final de cada capítulo são apresentadas as referências bibliográficas que serviram de apoio para o desenvolvimento de cada trabalho.

No CAPÍTULO 5 são apresentadas as conclusões gerais do trabalho.

2 ABORDAGEM TEÓRICA: QUÍMICA E TECNOLOGIA DO FURFURAL E SEUS DERIVADOS

2.1. Biomassa como fonte energética

Pesquisas atuais estão sendo impulsionadas pela busca de novas fontes de energia que substituam o petróleo. Cerca de 87% de toda a energia mundial é proveniente do petróleo e de outros recursos não-renováveis (IEA, 2011). Esses recursos são utilizados na geração de energia (combustíveis) e na síntese de uma vasta gama de produtos que são gerados a partir do petróleo como parafina, nafta. O uso intenso dessa matriz energética não é interessante, pois além de ser um recurso com possibilidade de se esgotar, é bastante poluente (CHEN, et al., 2015; PANAGIOTOPOULOU, et al., 2014; VARGAS-HERNANDEZ, et al., 2014).

Com o declínio da oferta de petróleo, busca-se uma matriz energética que seja renovável e capaz de atuar no campo de combustíveis e na geração de produtos que substituam os derivados petroquímicos. Nessa área, a biomassa se mostra promissora por ser capaz de gerar energia renovável e limpa, com vários produtos derivados da hidrólise de celulose, hemi-celulose e lignina. Estima-se que 30% da energia produzida no mundo até 2025 serão derivadas de fontes renováveis (PERLACK, et al., 2005).

A biomassa possui papel de destaque, pois além das características já citadas, funciona como fonte carbono de energia que podem ser utilizados em processos para fornecer produtos com alto valor agregado, como combustíveis e outros insumos químicos (açúcares fermentáveis, ácido levulínico, 5-hidroximetilfurfural - HMF, dentre outros). (SCHOLZ, et al., 2014).

O Brasil aparece em uma posição privilegiada no cenário internacional quanto ao uso de biomassa, pois apresenta uma diversidade de culturas que geram matérias-primas renováveis como, por exemplo, a cana-de-açúcar, que é uma cultura agrícola de grande extensão, tornando-o pioneiro na produção do biocombustível etanol. (CGEE, 2010)

Apesar de possuir a maior biodiversidade do planeta, com diferentes tipos de plantações e possibilidade de reaproveitamento deste material, o país precisa receber investimentos para a geração de bioenergia e tornar-se competitivo em relação a outros países, tanto com investimentos em pesquisa e desenvolvimento, quanto com a formação de recursos humanos na área (BUCKERIDEG et al, 2010). Algumas ações, no sentido de priorizar o uso de fontes renováveis como matriz energética, já têm sido sinalizadas no país (PDE 2017, MAMMAN, et al., 2008).

Recentemente, foi lançado pelo Ministério de Minas e Energia o plano decenal de

expansão (PDE 2017) de energia, em que prioriza a participação de fontes renováveis, com o objetivo de 40% da matriz energética do país ser oriunda de fontes renováveis. Para isso, pretende-se desenvolver diversos sistemas em biorefinarias semelhantes aos existentes nas refinarias de petróleo (MAMMAN, et al., 2008).

Algumas notícias confirmam o desejo pela exploração de biomassa no Brasil e principalmente na região nordeste, como os empresários do setor de caju na busca pela diversificação dos investimentos, consequentemente aumento dos lucros, iniciando a exploração da biomassa derivada do caju para geração de energia (DIARIO, 2016) e a construção da primeira usina de biomassa do Nordeste em Petrolina, Pernambuco (BIOMASSA e BIOENERGIA, 2016).

Existe uma grande variedade de resíduos, oriundos do bagaço da cana-de açúcar, mamona, casca de coco, dentre outros, que podem ser aproveitados para a geração de produtos com valor agregado. No entanto, o processamento da biomassa não é uma tecnologia totalmente conhecida e a estrutura rígida de alguns dos componentes da biomassa dificultam sua reação química. Diversos processos químicos, (MOK et al., 1992), físicos (SASAKI et al., 2000) e biológicos (ZHANG e LYND, 2004) podem ser empregados para o processamento da biomassa lignocelulósica, no entanto poucos são aplicados em larga escala. Os materiais lignocelulósicos representam a principal fração da biomassa, formados por celulose, lignina e hemicelulose, que juntos somam aproximadamente 90% de toda a matéria seca da biomassa (SANCHEZ et al., 2008; AGARWAL, 2006).

A grande quantidade destes materiais torna mais difícil o aproveitamento da biomassa, devido à robustez química da sua estrutura tridimensional. Na hidrólise da celulose, por exemplo, estudada por ZHANG e LYND (2004), os resultados mostram que os principais fatores que controlam a conversão da celulose são sua cristalinidade, grau de polimerização e acesso aos grupos com reatividade química da macromolécula.

Atualmente, existe um grupo de produtos com maior valor agregado, derivados da biomassa cuja produção pode ser via catálise homogênea, em meio aquoso supercrítico (SASAKI et al. 2000), empregando enzimas (FAN, 1987; ZHANG e LYND, 2004), ácidos minerais (FAN, 1987; MOK et al. 1992) ou bases (ISHIDA et al. 2005). Com esses tipos de catalisadores são gerados resíduos que necessitam de purificação, tornando difícil o gerenciamento dessas tecnologias. Baseado nessas questões a catálise heterogênea se mostra promissora para o processo, devido à eliminação da etapa de neutralização do processo e sendo mais fácil a recuperação do catalisador no final do processo.

O furfural e os produtos derivados incluindo o 2-metilfurano serão discutidos a seguir em detalhes nos próximos tópicos.

2.2. Biomassa x Biorefinarias

Devido a problemas como o valor comercial e a expectativa de esgotamento dos recursos fósseis, iniciou-se a primeira geração de biocombustíveis que incluem etanol, butanol e biodiesel, os quais apresentam problemas como competição direta entre matérias-primas de alimentos e combustíveis. Além disso, um importante gargalo na aplicação em larga escala dos biocombustíveis é o custo e as dificuldades de os óleos produzidos pelas plantas serem utilizados como combustíveis (LORA e VENTURINI, 2012).

Uma segunda geração de biocombustíveis que utiliza a biomassa, não ocasiona competição com os alimentos e apresentam propriedades físico-químicas interessantes. A biomassa é um recurso abundante e renovável, porém a grande quantidade de grupos funcionais oxigenados, diminui a sua estabilidade para outras reações, tornando difícil sua aplicação comercial, diferentemente do petróleo. Então, é necessária a geração de compostos mais estáveis, através de plataformas químicas versáteis como o hidroximetilfurfural (HMF) e o furfural.

Pesquisas atuais estão concentradas no desenvolvimento inovador de tecnologias em catalise heterogênea, para produção dessas plataformas e seus derivados, que possam ser utilizadas em biorefinarias futuras para converter lignocelulose (sem base alimentar) em produtos químicos e combustíveis.

A biomassa é parte da solução para os problemas energéticos futuros, devido sua enorme capacidade de geração de compostos sem agressão ao meio ambiente. Quando se fala em biorefinarias, entende-se uma produção em larga escala dos produtos de interesse. Atualmente, já existem alguns processos disponíveis comercialmente de produção de biocombustíveis e outros derivados, porém precisa-se de grandes quantidades destes produtos. Por exemplo, em 2016, o Brasil consumiu 135 bilhões de litros de combustíveis (ANP, 2017).

Atualmente existem procedimentos para funcionamento de biorefinarias, como a produção de etanol, que, no entanto, utiliza apenas a conversão celulósica. Na celulose estão apenas os carboidratos da biomassa (~50-55% em peso), em comparação com a lignina que tem ~20-30% em peso, no entanto representa 37% de todo o carbono da biomassa.

A lignina ainda interfere no processo de conversão celulósica, inibindo a conversão de celulose e constituindo uma grande fonte de resíduos que é constantemente queimado e dispensado nas usinas (HUBER et al., 2003).

Biorefinarias devem utilizar todo o potencial que atualmente é desperdiçado da lignina, uma vez que esta fração da biomassa não compete com geração de comida e todo esse resíduo hoje é descartado, tornando um excelente material para atender uma plataforma renovável para produção de aromáticos, combustíveis e outros produtos químicos.

O conceito de utilização da lignina para produzir produtos com valor agregado não é recente (HOLLADAY et al., 2007; CHERUBINI e STROMMAN, 2011). Porém, esquemas reais de conversão com alto rendimento para o produto de interesse são desafios ainda a serem superados.

Desenvolver processos economicamente viáveis para a atualização da biomassa é de extrema importância para um futuro com energia limpa e renovável, por exemplo, alguns trabalhos reportam a clivagem de ligações C-O e reações de hidroximetilfurfural com certa seletividade usando catalisadores metálicos para geração de combustíveis. Esse tipo de processo tem recebido constante atenção, devido à volatilidade do preço do petróleo e para superar as questões ambientais envolvidas na indústria petroquímica.

A biomassa lignocelulósica é uma excelente fonte de carbono renovável, não envolvida no setor alimentar, que pode ser convertido em bioprodutos, através de pirólise em alta temperatura (METTLER et al. 2014) ou processos catalíticos em baixas temperaturas (termocatalítico) (BRODEUR et al., 2011), além de rotas biológicas (DENG et al., 2015; SAHA e ABU-OMAR, 2014; SWIFT, et al., 2016; WHITE et al., 2014).

Diversos produtos podem ser derivados da lignocelulose, como etilenoglicol, propilenoglicol, ácido glutárico, ácido succínico, furfurais aromáticos (5-hidroximetilfurfural, furfural), obtidos com rendimentos e seletividade razoavelmente elevados (~60-70%) (BRODEUR et al., 2011). Esses furfurais podem sofrer transformações para produtos valiosos da segunda geração, como tetrahidrofurano, ácido levulinico, biocombustíveis, aditivos como 2,5-dimetilfurano, valerolactona e produtos químicos de sabor e fragrância, além de biocombustíveis aromáticos e bio-óleos através de rotas termocatalíticas seletivas (LADISCH e SVARCZKOPF 1991).

As pesquisas na conversão dos produtos derivados da biomassa têm sido direcionadas, principalmente, para a descoberta de novos catalisadores e o entendimento do

processo para produzir compostos derivados da biomassa idênticos ou até melhores que os atuais, para iniciar a substituição dos produtos químicos à base do petróleo.

Neste trabalho, daremos mais ênfase a plataforma química do furfural que é o precursor do 2-metilfurano, principal produto de interesse desta pesquisa.

2.3. Furfural e derivados

Furfural é um composto orgânico, um aldeído heterocíclico, com um anel furânico na sua estrutura. Sua fórmula molecular é $C_5H_4O_2$ e é conhecido por diferentes nomes (ex. furfuraldeído, fural, furan-2-carboxaldeído, 2-furaldeído). No entanto, é principalmente conhecido como “furfural”, uma palavra derivada do latim “furfur”, que significa “farelo”, como farelo é uma palavra típica da biomassa, como espigas de milho, aveia e outros subprodutos agrícolas (ZEITSCH, 2000). Esse composto é considerado uma plataforma química, devido a sua versatilidade em gerar diferentes produtos e suas tecnologias de conversão bem desenvolvidas. É o reagente de partida também para o 2-metilfurano (MF). O processo de conversão do furfural em 2-metilfurano será investigado nesse trabalho, sendo conveniente discutirmos os mecanismos de produção do furfural, suas propriedades e os possíveis produtos paralelos gerados no processo.

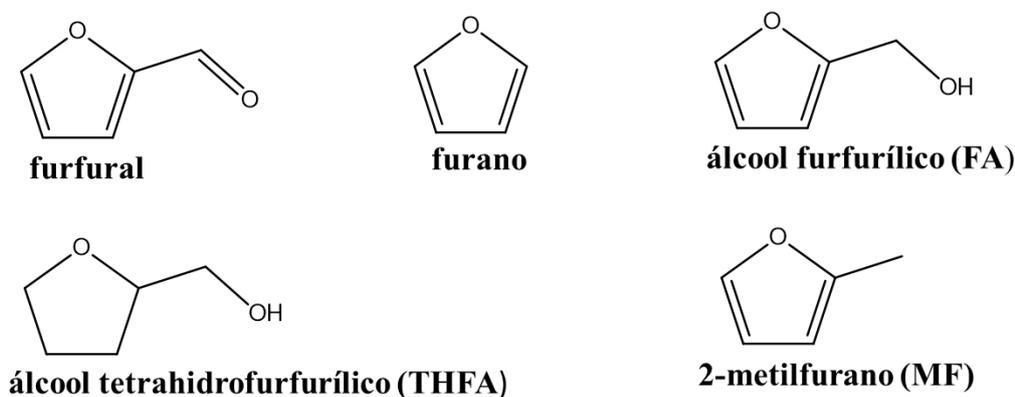
2.3.1 Propriedades do furfural

O furfural (Figura 2.2) é um líquido incolor, oleoso com odor semelhante ao de amêndoa, mas, quando exposto ao ar, ele se transforma para cores de amarelo a marrom e até cores mais escuras, devido a reação com oxigênio; se armazenado sob vácuo, permanece incolor (FURAN AND DERIVATIVES, 2005).

Sua versatilidade está ligada ao fato de que possui características interessantes, como por exemplo, um grupamento aldeído ($C=O$) e um sistema conjugado de dupla ligação ($C=C-C=C$). O primeiro pode sofrer reações tais como acetilação, acilação, condensação aldólica, redução em álcoois, descarbonilação e oxidação para ácidos carboxílicos. O anel furânico está envolvido em processos de alquilação, hidrogenação, oxidação e reações de abertura do anel (FURAN AND DERIVATIVES, 2005). De acordo com sua polaridade ($ETN=0,426$), o furfural é mais polar que a acetona ($ETN=0,355$), por isso é completamente miscível em compostos aromáticos e orgânicos e ligeiramente miscível em hidrocarbonetos saturados. Esta propriedade permite que o furfural seja utilizado como um extrator seletivo,

sendo esta uma de suas aplicações (YAN, et al., 2014) A temperatura crítica de furfural é 120 °C, acima dela, água e furfural são completamente miscíveis, enquanto formam um azeótropo em pressão de 1atm a 65% em peso de água e em um ponto de ebulição de 97,85 °C. Está envolvido ainda em reações semelhantes à de outros aldeídos e compostos aromáticos. Em relação à segurança, deve-se saber que seu aquecimento em temperaturas superiores a 250° C, provoca uma rápida decomposição exotérmica para furano e monóxido de carbono, às vezes de forma explosiva. O processo de aquecimento conduzido na presença de ácidos leva à produção de resinas duráveis. Além disso, é inflamável (ponto de fulgor = 62°C, comparável a querosene) (ZEITSCH, 2000; FURAN AND DERIVATIVES, 2005). Outro aspecto que deve ser levado em consideração é a toxicidade do furfural, embora esteja presente em alguns alimentos e saborizantes (ex. baunilha), ele tem uma dose letal considerável (LD50 = 65mg/Kg, oral, em ratos) e tem efeitos adversos nos olhos e na pele (irritação) mesmo em concentrações muito baixas (2ppm), devendo-se evitar o contato direto com esse reagente (CHEMIDPLUS, 2017). Outras propriedades podem ser encontradas na literatura (ZEITSCH, 2000; FURAN AND DERIVATIVES, 2005, YAN, et al., 2014).

Figura 2.2 - Estrutura química do furfural e seus produtos derivados



Fonte: Elaborada pelo autor.

2.3.2 Produção do furfural

O furfural geralmente é derivado de açúcares C5, principalmente xilose e arabinose que estão contidos na hemicelulose de materiais lignocelulósicos (CARVALHEIRO, et al., 2005; HUBER, et al., 2006). A lignocelulose é considerada como uma matéria-prima promissora, pois é abundante, barata e sustentável (LANGE, 2007; DALE

e KIM, 2006; BERNDES e HANSON, 2007; HEINEN e JOHNSON, 2008; YAN, et al., 2010; SOLOMON e ANN, 2010; LANGE, et al., 2010).

A xilose (especialmente o estereoisômero D-xilose) é um açúcar pentose com três isômeros diferentes, derivada de polissacarídeos contidos na biomassa. A hemicelulose sofre uma reação de hidrólise se aquecida em temperaturas superiores a 150°C em meio ácido, tendo a xilose como produto principal. Nas mesmas condições, a xilose pode sofrer uma reação de desidratação, perdendo água e transformando-se em furfural, conforme equações abaixo.



A primeira vez que o furfural foi produzido comercialmente foi em 1921 pela Quaker Oats Company (Iowa) (ZEITSCH, 2000), através de um processo usando ácido sulfúrico diluído. Desde então, diversos processos foram desenvolvidos, tanto em batelada como em fluxo contínuo. Esses processos geralmente envolvem catálise homogênea em soluções aquosas, mas existem diversos estudos na literatura utilizando catálise heterogênea, que permitem reduzir os problemas relacionados à corrosão (devido ao uso de ácidos minerais homogêneos), minimizando o desperdício e simplificando a separação do catalisador (KARINEN, et al., 2011). Embora o furfural possa ser formado sem o uso de catalisadores, através de um mecanismo de autocatálise, onde o furfural se transforma em ácidos orgânicos que agem como catalisadores do processo. O emprego de catalisadores nesse processo é aconselhável, pois existem muitas reações paralelas indesejáveis que podem ocorrer, portanto, um catalisador com boa conversão e bastante seletivo é primordial para o processo.

Diversos conceitos de biorefinarias vêm sendo apresentados recentemente, onde o furfural seria coproduzido a partir dos açúcares C5 contidos na biomassa lignocelulósica, juntamente com outras plataformas químicas como HMF, com transformação posterior para biocombustíveis (HOLLADAY et al., 2007).

2.3.3. Furfural: Presença na economia

Segundo MACHADO et al. (2016), a capacidade de produção de furfural no mundo é de cerca 300 mil toneladas/ ano (2015). A China é o principal país produtor, em

conjunto com a República Dominicana e a África do Sul (ZEITSCH, 2000; YAN et al., 2014). Mais de 60% do furfural produzido é convertido em álcool furfurílico, no entanto, o furfural também é utilizado como agente de extração no processo de refino, por exemplo, para remover aromáticos de óleos lubrificantes, melhora a relação entre viscosidade e temperatura nos hidrocarbonetos (índice de viscosidade). O furfural ainda pode ser usado na remoção de aromáticos presentes no diesel, melhorando as características da ignição.

A explicação do uso do furfural como extrator é devido à “conjugação intermolecular”, que acontece quando as moléculas com ligações duplas conjugadas (do furfural) interagem com outras moléculas com ligação dupla, formando um sistema de dupla ligação conjugada ampliada, termodinamicamente favorável. Este processo libera energia, aumentando a estabilidade, sendo semelhante ao processo quando uma nova ligação intramolecular é formada. Por esta razão, o furfural interage melhor com compostos que possuam ligações duplas. Além disso, alguns estudos afirmam que o furfural tem comportamento fungicida, sendo utilizado no tratamento de sementes, bem como plantas em crescimento. Finalmente, pode ser utilizado como um nematicida, substância que tem a capacidade de eliminar nematoides parasitas que anualmente causam bilhões de dólares de perda agrícola, pois atacam muitas culturas de batatas, bananas, soja, tomate e algodão (ZEITSCH, 2000; YAN et al., 2014).

2.4. Produtos derivados do furfural

Segundo BOZELL e PETERSEN (2010), o furfural é um dos produtos químicos mais promissores para a produção sustentável de combustíveis e químicos do século 21, devido a toda sua versatilidade, sendo considerado como um dos pilares da nova química sem o petróleo. Sua aplicação é considerada uma alternativa na produção de fertilizantes, tintas, plásticos, mas dentre todas as aplicações, a que mais tem sido dada atenção nos últimos anos é a sua capacidade de produzir biocombustíveis. Além disso, atualmente o furfural é a maneira mais viável de produzir derivados furânicos como furano e álcool furfurílico. Nesta seção serão apresentados os principais derivados do furfural, incluindo uma breve descrição de suas propriedades e aplicações. O MF não está incluído, uma vez que será discutido em detalhes na próxima seção.

2.4.1. Furano

O furano (também chamado furfurano, Figura 2.2), C_4H_4O , é o composto original da família dos furânicos (heterocíclicos com cinco átomos, sendo um o oxigênio). É um líquido incolor com baixo ponto de ebulição (31,36 °C), odor característico de éter e inflamável.

Do ponto de vista químico, o furano tem caráter aromático, devido a sua estrutura deslocalizada, mas assim como seus derivados, é menos aromático do que os outros heterocíclicos, considerando a energia de ressonância (96KJ/mol versus 155 KJ/ mol de benzeno) (BRUICE, 2006), portanto se torna mais reativo que o benzeno. Na presença de ácido e temperatura, o furano pode sofrer reação de polimerização. O oxigênio do anel furânico pode ser substituído na presença de um catalisador adequado: por azoto, levando ao pirrol, ou pelo enxofre, produzindo um tiofeno. Tais compostos são muito importantes para a indústria química (FURAN AND DERIVATIVES, 2005). No entanto, a sua principal aplicação é a conversão por hidrogenação catalítica para tetrahydrofurano (FURAN AND DERIVATIVES, 2005).

O furano é obtido industrialmente do furfural sob uma reação de descarboxilação (formação de uma molécula de monóxido de carbono) à pressão atmosférica e temperatura moderada (<150° C). Tipicamente o processo utiliza catalisador de Pd suportado em carbono microporoso (ZEITSCH, 2000; YAN et al., 2014).

2.4.2. Álcool furfurílico

O álcool furfurílico, ou furanol ($C_5H_6O_2$, Figura 2.2), é um dos derivados do furfural e representa aproximadamente 60% de toda a conversão de furfural atualmente. Sua estrutura contém um anel de furânico com um grupo hidroximetila.

O álcool furfurílico é um líquido incolor quando puro, porém se transforma em amarelo âmbar na atmosfera. É completamente miscível em água e solúvel em solventes orgânicos, mas não em hidrocarbonetos saturados. Tem facilidade em sofrer polimerização quando aquecido na presença de solução ácida aquosa. Sua principal aplicação está nas pastas de areia de fundição, também utilizado como molde para fundição de metais (FURAN, 2017).

O processo que leva à formação do álcool é uma hidrogenação simples do furfural. Inicialmente na indústria utilizava-se catalisadores à base de cromita de cobre ($CuCr_2O_4$), em altas pressões (70-100 bar) e em temperaturas superiores a 160 °C com

rendimentos de até 99% para álcool furfurílico (ZEITSCH, 2000). O uso destes catalisadores é nocivo aos seres humanos e para o meio ambiente, por isso novos tipos de catalisadores foram testados na reação nos últimos anos (YAN, et al., 2014). Um dos focos das pesquisas atuais, visa melhorar o design dos catalisadores e otimizar as condições para obter rendimentos maiores de álcool furfurílico.

2.4.3. Álcool Tetrahidrofurfurílico (THFA)

O álcool tetrahidrofurfurílico (THFA, Figura 2.2), com fórmula molecular $C_5H_{10}O_2$, é um importante solvente transparente e biodegradável, completamente miscível na água e caracterizado pela baixa toxicidade e alto ponto de ebulição (178 °C).

A sua principal aplicação é como solvente biodegradável de baixo custo, sendo usado como diluente para resinas epóxi.

Existem duas maneiras para produzir THFA, diretamente a partir do furfural ou pela hidrogenação do álcool furfurílico que é o processo utilizado em escala industrial. Para o processo de hidrogenação, utiliza-se catalisadores de níquel (ZEITSCH, 2000)

2.4.4. Outros produtos

Alguns outros produtos podem ser formados, como tetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano, éteres, dentre outros, considerados a segunda geração de derivados do furfural. Sua produção não acontece diretamente a partir do furfural, necessitando de altas pressões e temperaturas superiores a 100°C. Estes compostos possuem aplicações diversificadas, como solventes, indústrias farmacêuticas e principalmente combustíveis, sendo o 2-metiltetrahidrofurano considerado um combustível promissor, semelhante ao 2-metilfurano (AYCOCK, 2007).

Além desses compostos, pode ocorrer também a formação de hidrocarbonetos, devido à quebra do anel furânico, com hidrocarbonetos mais leves (C1 a C4) derivados do furano, bem como hidrocarbonetos maiores (C5 em diante), derivados de outros produtos. Podem ainda ocorrer reações de polimerização e oligomerização, como por exemplo no álcool furfurílico, que é um composto bifuncional onde as posições 5 e o grupo hidroxila são as mais reativas (Figura 2.4). Os primeiros estágios de polimerização acontecem nessas posições, formando dímeros, trímeros e compostos maiores como oligômeros (KIM et al., 2014).

O objetivo do presente trabalho é investigar a produção de 2-metilfurano a partir da reação de hidroxigenação do furfural em fase líquida em catalisadores de rutênio,

níquel e/ou ferro em diferentes suportes. No intuito de um maior entendimento desse processo, a próxima seção abordará aspectos como propriedades do 2-metilfurano, a evolução dos estudos para a sua produção e os principais desafios para o futuro próximo nessa reação.

2.5 - Metilfurano (MF)

2.5.1 Propriedades do 2-metilfurano

O 2-metilfurano (MF) é um composto orgânico de fórmula molecular C_5H_6O , com estrutura mostrada na Figura 2.2. É também conhecido como “Sylvan”, uma palavra que tem origem do latim Silva que significa “floresta”, uma indicação de sua origem, obtido a partir da madeira.

Em relação às propriedades físicas e químicas, nas condições normais de temperatura e pressão, o MF se apresenta como um líquido incolor, ponto de ebulição entre 63,2 °C e 65,6 °C, sendo baixa a sua solubilidade em água (menos de 0,3% em massa a 25°C). As reações que podem acontecer é a substituição do grupo metila, (por exemplo a halogenação) e a abertura do anel para compostos C5 de funções cetona ou álcoois, através da hidrogenação catalítica sob catalisadores de Ni ou Pt. Em relação a segurança e transporte, é um líquido inflamável, podendo causar irritação na pele e nos olhos [PENNAKEM,2011]. Apresenta concentração letal de 1485 ppm no ar para ratos, uma superexposição pode causar náuseas e diminuição da pressão arterial.

2.5.2. Evolução histórica

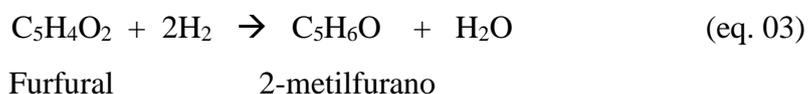
O 2-metilfurano foi descoberto na década de 1940 (BURNETTE, et al., 1948) como um produto indesejável durante a produção de álcool furfurílico a partir de furfural, em fase vapor. Posteriormente, desejava-se obter MF como intermediário na produção industrial de 1,3-pentadieno usando um reagente alternativo, como o furfural, devido à escassez de reservas de borracha natural.

O processo seria em três etapas, a primeira envolvendo uma hidrogenação catalítica de furfural em um catalisador de cromita de cobre, levando à MF como intermediário; posteriormente outra hidrogenação sob catalisador de Ni formando metiltetrahidrofurano; e, finalmente, uma desidratação para o 1,3-pentadieno. O processo se mostrou inviável, mas descobriu-se que o MF poderia ser produzido em larga escala.

Com o interesse cada vez maior no MF, diferentemente dos trabalhos anteriores que o foco principal era o de converter o furfural em álcool furfurílico (FA) ou álcool

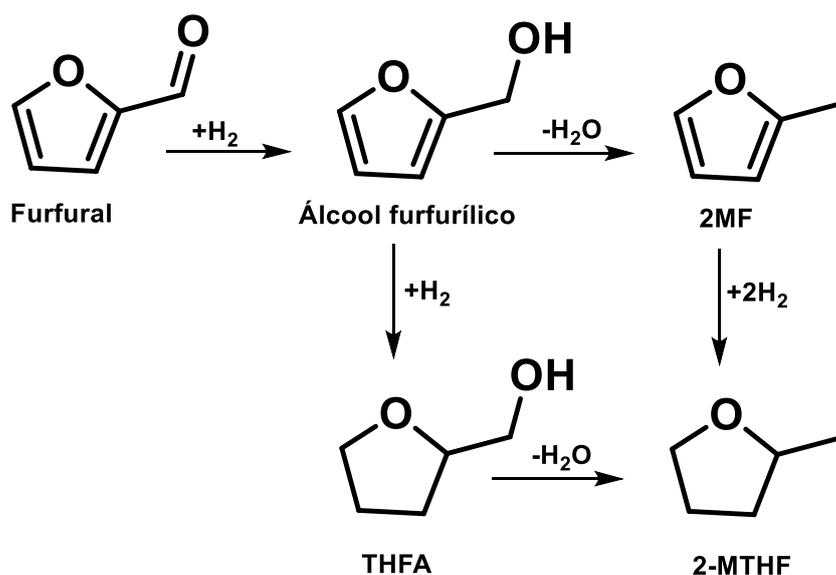
tetrahidrofurfurílico, houve um maior interesse nas pesquisas para produção de MF e seu aumento de rendimento. Os processos utilizados foram semelhantes ao de produção do FA, utilizando faixas de temperatura diferentes. Por exemplo, em temperaturas abaixo de 200 ° C e acima de 300°C, o produto principal de hidrogenação é o FA, enquanto em temperaturas intermediárias (250° C), o MF é o principal produto.

Outras informações da reação foram descobertas do processo, como que o intermediário da reação é o FA, e que a pressão e a temperatura são variáveis do sistema que alteram a seletividade (YAN et al., 2014; SCHNIEPP e GELLER, 1947; AYCOCK, 2007). A reação global envolve etapas de hidrogenação e hidrogenólise, também descrita como reação de hidrodeoxigenação (remoção de oxigênio de um composto oxigenado), segundo a equação 03 e a Figura 2.3.



A Figura 2.3, mostra um esquema dos possíveis produtos obtidos pelo método de desoxigenação do furfural, em que, o uso de catalisadores metálicos auxilia na hidrogenação ou hidrogenólise do grupo carbonílico. Trabalhos publicados na literatura (CORMA et al., 2011) reportam que a hidrodeoxigenação (HDO) catalítica remove o oxigênio da carbonila em alta pressão e temperatura moderada sem perda de átomos de carbono, sendo um dos produtos dessa reação o MF. (CORMA, et al., 2011).

Figura 2.3 - Esquema da produção de diferentes produtos a partir do furfural.

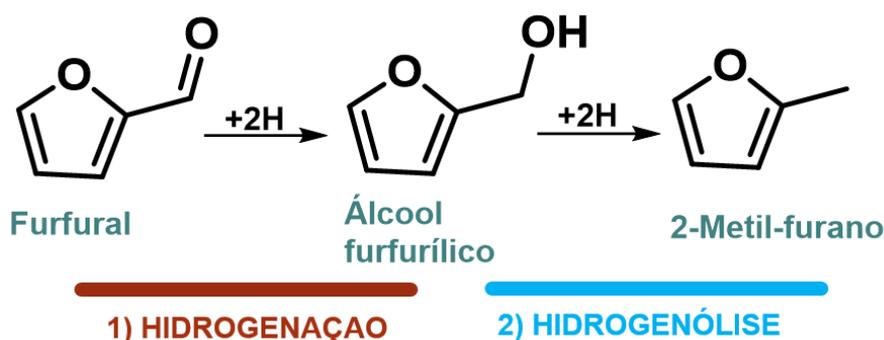


Fonte: Elaborada pelo autor.

O MF é atrativo devido à sua octanagem e possibilidade de gerar outros produtos utilizados na fabricação de intermediários de perfumes, pesticidas e diesel. O grupamento metila em sua estrutura torna-o mais estável que outros produtos derivados da biomassa e o próprio furfural (CORMA, et al., 2011).

A conversão de furfural para MF ocorre em 2 etapas, sendo uma reação do tipo cascata. O desenvolvimento de reações em cascata tem gerado uma nova fronteira em catálise heterogênea, principalmente na atualização de produtos da biomassa, onde esse tipo de reação minimiza o número de passos entre o precursor e o produto final, sendo interessante para a aplicação em larga escala, porque. A reação de produção do MF ocorre segundo o esquema da Figura 2.4.

Figura 2.4 - Esquema da produção de 2-metilfurano a partir do furfural.



Fonte: GILKEY, et al. (2015) adaptada.

Na primeira etapa da reação ocorre a hidrogenação, sendo gerado o álcool furfurílico (intermediário). Na segunda etapa ocorre uma hidrogenólise para produzir 2-metilfurano e água. A reação direta para furano (descarboxilação) ou o craqueamento, também são possíveis de ocorrer, com a formação de outros compostos como furano ou hidrocarbonetos.

Na etapa de hidrogenação, os sítios metálicos podem mediar o processo (GILKEY et al., 2015), onde os hidrogênios formados a partir do álcool seriam adsorvidos nesses sítios. Outra alternativa possível é dos sítios ácidos de Lewis permitirem a transferência de hidreto intermolecular pelo mecanismo de Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV).

A reação de redução MPV, como é conhecida, é vantajosa por direcionar produtos com alta seletividade na redução de grupamentos carbonílicos, mesmo na presença de outras

funcionalidades que também podem se reduzir, como ligações duplas conjugadas. Sendo uma importante via para a redução de aldeídos à álcoois (UYSAL e BUYUKTAS, 2010). Esse mecanismo foi inicialmente discutido em 1925 por Meerwin e Schimdt, utilizando trietóxido de alumínio como catalisador e etanol como doador de hidrogênio, realizando a redução para álcool (HEERWEIN et al., 1925). Na mesma época, Verley investigou a redução de butiraldeído utilizando geraniol como doador de hidrogênio. Posteriormente, em 1926, Ponndorf amplia o mecanismo para esse tipo de reação ao investigar a reação entre cetonas, utilizando álcool secundário isopropanol como doador de hidrogênio. O mecanismo MPV sob catalisador homogêneo de trietóxido de alumínio envolve as seguintes etapas: (a) coordenação do composto carbonílico ao centro metálico do catalisador, promovendo um aumento de caráter positivo no grupo carbonílico; (b) transferência de hidrogênio na forma de hidreto de um ligante alcóxido do catalisador para o grupamento carbonílico ligado ao metal; essa transferência ocorre mediante a formação de um estado de transição de seis membros; (c) dissociação do novo composto carbonílico formado e alcóolise do alcóxido de saída que sai como álcool, causando a regeneração do catalisador.

Pesquisas atuais buscam desenvolver catalisadores sólidos para processos heterogêneos, visando sua aplicação na reação de redução com mecanismo MPV, no intuito destes catalisadores promoverem reações com conversão e seletividade similares aos catalisadores empregados em processos homogêneos, propiciando a reciclagem e reuso do catalisador. Diferentes centros metálicos (Sn, Ru, Al, Zr) estão sendo empregados na catálise para essa reação (KORENIUK et al., 2015; SASIDHARAN et al., 2009; SAMUEL et al., 2007; CORMA et al., 2007; BORONAT et al. 2006; CORMA et al., 2003; KONISHI et al., 1988).

2.5.3. Utilização como combustível

Embora o 2-metilfurano tenha aplicações em tintas, solventes e seja um importante intermediário na produção de químicos, por exemplo a cloroquina (droga antimalária), também utilizado como pesticidas, heterocíclicos com nitrogênio e enxofre e compostos alifáticos (YAN et al., 2014; HUBER, et al., 2006; HRONEC e FULAJTAROVÁ, 2012; YU et al. 2011). A sua principal aplicação é como combustível líquido, principalmente como aditivo da gasolina devido suas notáveis propriedades.

Segundo estudo de WANG e colaboradores (2013) sobre as características de combustão e emissão do MF, comparadas às do etanol, da gasolina e do DMF (dimetilfurano),

observou-se que o MF apresenta consumo 30% menor que o etanol, menor emissão de aldeídos na atmosfera, maior densidade energética, baixa volatilidade e consumo de energia. Em relação ao DMF, tem maior eficiência térmica e eficiência de combustão. Apresenta melhor capacidade de explosão que a gasolina, devido a sua estrutura mais compacta e a sua rápida queima, podendo ser utilizado em motores com maior taxa de compressão.

Além das aplicações já citadas, descobriu-se que o MF pode ser hidrogenado para MTHF, que também é um excelente combustível líquido, apenas sendo direcionado o tipo de catalisador e as condições da reação.

Na Tabela 2.1, é feita uma comparação entre os componentes de gasolina baseados em biocombustíveis, com base em diferentes propriedades para combustíveis líquidos adequados aos veículos atuais e à rede de distribuição de combustível (YAN, et al., 2014; AUTOMOTIVE FUELS, 2007).

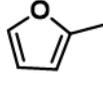
Em relação aos combustíveis citados na tabela, o etanol é o biocombustível mais utilizado em transporte, especialmente no Brasil, onde a sua produção a partir de cana-de-açúcar foi desenvolvida em escala industrial, estando bem consolidada. O 2,5-dimetilfurano (DMF) é um composto heterocíclico derivado do HMF e é considerado um combustível promissor para motores de ignição (AUTOMOTIVE FUELS, 2007).

Em relação ao MF, de acordo com a Tabela 2.1, o composto mostra algumas propriedades interessantes como seu calor latente de vaporização que é maior que o do DMF (359 vs 332 KJ/Kg), o que significa uma maior potência para o motor. Adicionalmente, o ponto de fulgor é inferior ao DMF (-22° C versus 16° C), tendo maior estabilidade na combustão, diminuindo os problemas de partida a frio (problema geralmente associado ao etanol).

Além disso, o MF tem alta densidade energética e sua propriedade mais interessante que é o número de octanas elevado, conseqüentemente elevando a capacidade de supressão de batidas, de forma superior até que a da gasolina.

O número de octanas (ON), uma das propriedades principais quando se mede a qualidade de um combustível para o motor a gasolina, indica a capacidade de resistir a explosão durante a queima na câmara de combustão do motor. Quando a mistura ar/combustível acende espontaneamente antes do tempo, um aumento de pressão é gerado rapidamente, causando o fenômeno de “batida”, se repetido por um longo tempo, essas batidas podem danificar seriamente o motor (OCTANE AND OTHER GASOLINE BASICS, 2017).

Tabela 2.1 – Comparação das propriedades de biocombustíveis com a gasolina

	Gasolina	Etanol	DMF	MF
Fórmula Química	C4-C8			
Conteúdo gravimétrico de oxigênio (%)	0	34,78	16,67	19,51
Razão H/C	1,795	3	1,333	1,2
Numero de octanas motor (MON)	85,7	89	88,1	86
Razão estequiométrica ar/combustível	14,46	8,95	10,72	10,05
Densidade (kg/m ³)	744,6	790,9	880,7	913,2
Número de octanas pesquisa (RON)	96,8	107	101,3	103
Calor de vaporização (KJ/Kg)	373	774	332	359
Ponto de ebulição (°C)	32,8	78,4	92	64

Fonte: MA, et al. (2014) adaptada.

Quanto maior a octanagem, maior a capacidade de suprimir essas explosões ou “batidas”, a escala é de 0 a 100, e se baseia na mistura de n-heptano e isoctano que são os compostos de referência com octanagem de 0 e 100 respectivamente. O número de octanas depende tanto da estrutura química como da temperatura de combustão, as cadeias lineares possuem menor octanagem que as cadeias ramificadas, o fato do MF possuir uma estrutura mais compacta que da gasolina, que é uma mistura de hidrocarbonetos C4-C8, faz com que ele resista melhor às explosões dentro da câmara de combustão.

Segundo WANG et al. (2013), o MF mostrou uma taxa de queima mais rápida, portanto, a menor duração de combustão entre os quatro combustíveis relatados na Tabela 2.1, esse fato faz com que ele gere o maior pico de pressão no cilindro, o que significa que mais ar e combustível são injetados, assim é produzida mais energia, exigindo menos do motor para a entrada de ar e combustível. O MF também possui uma boa eficiência térmica (melhor que a gasolina e o DMF), além de uma combustão mais completa e mais eficiente. Possivelmente a presença de oxigênio na estrutura contribua para um aumento da eficiência da combustão, sendo que a taxa de consumo é comparável à gasolina e DMF, sendo menor que do álcool.

Em relação às emissões, o nível de hidrocarbonetos não reagidos é menor que o da gasolina e do DMF, provavelmente devido à alta temperatura de combustão e o alto teor de oxigênio. Essas condições favorecem reações de oxidação durante o curso da exaustão no motor, como a produção de NO_x depende da temperatura, então no MF é onde se encontra a maior produção desses gases, produzindo uma quantidade de CO constante e maior que da gasolina que é mais volátil tendo um menor tempo de injeção, formando uma mistura de combustível, reduzindo a relação entre combustível e ar produzindo menos CO.

LANGE et al. (2012) mostraram que o MF é excelente para misturar com a gasolina. Já foram realizados ensaios rodoviários, usando três veículos com tecnologia de injeção direta para um total de 90 mil km, com MF na proporção de 10% em volume. Obtiveram-se excelentes resultados de autonomia e de emissões, respeitando os limites das normas da União Europeia.

2.5.4. Perspectivas

O 2-metilfurano se destaca como um combustível promissor, devido à sua estabilidade e suas propriedades físico-químicas. No entanto, mais estudos são necessários para aumentar seu rendimento durante a conversão de furfural.

Um desses estudos é em relação aos doadores de hidrogênio, GILKEY et al.

(2015) estudaram o efeito de diferentes álcoois como doadores, abordando também a questão mecanística quando se utiliza uma fonte indireta de hidrogênio. Porém poucos estudos existem sobre o mecanismo quando se utiliza uma fonte direta de gás hidrogênio, sendo as diferenças entre os dois processos em aspectos como distribuição dos produtos e conversão pouco conhecidas. O efeito dos doadores de hidrogênio além de álcoois, também carece de um estudo mais abrangente para outros solventes.

Estudos sobre o efeito do solvente, relacionando propriedades como polaridade dos solventes nas reações de hidrodeoxigenação e novas compreensões de processos de hidrogenação sobre sítios metálicos, estão surgindo na literatura (WAN et al. 2014; SINGH et al. 2001).

É dada uma ênfase cada vez maior na participação de álcoois como doador de hidrogênio, através do mecanismo MPV (reação Meerwein-Ponndorf-Verley) em catalisadores ácidos de Lewis (CORMA et al. 2012; CORMA et al. 2002; CORMA et al. 2003). Por exemplo, BUI et al. (2013) descobriram que a valerolactona obtida a partir do furfural possui rendimento maior quando se utiliza álcoois secundários como doadores de hidrogênio, em vez de álcoois primários, com cadeias maiores que C4. Estudando o efeito de álcoois na conversão de furfural para MF, PANAGIOTOPOULOU, et al. (2014) descobriram que álcoois secundários também são mais eficientes e que a polaridade do álcool interfere diretamente no rendimento de MF, que é aumentado quando se diminui a polaridade do álcool.

Diversos catalisadores estão sendo desenvolvidos para essa reação, reduzidos ou parcialmente oxidados, mono ou bimetálicos com diferentes estruturas e morfologias. SITTHISA et al. (2011). Novos catalisadores ainda precisam ser desenvolvidos para este processo no intuito de serem melhorados melhorarem aspectos catalíticos como conversão e seletividade, e reduzidos o uso de metais nobres e catalisadores à base de cromo que agridem o meio ambiente.

Uma das maiores dificuldades na aplicação de biomassa como matéria prima para combustíveis e produtos químicos em larga escala é a necessidade de várias reações para obter o produto de interesse comercial. Estas reações se tornariam uma barreira se forem conduzidas separadamente sob diferentes condições, então uma possibilidade é a de execução de reações em cadeia na mesma condição, tendo o produto com bom rendimento.

Para o desenvolvimento de reações em cadeia, é necessário o entendimento molecular do processo, conhecimento sobre os sítios ativos dos catalisadores metálicos de

cada etapa, e o mecanismo das reações de forma individual.

2.6. Catalisadores metálicos

2.6.1. Catalisadores monometálicos

Diversas pesquisas estudaram a hidrogenação de furfurais para compostos furânicos com grupos laterais reduzidos (MF e DMF) usando catalisadores monometálicos (de Cu, Pd, Ni e Ru) e catalisadores bimetálicos (Cu-Ru e Ni-Fe) suportados em carbono, sílica ou óxidos redutíveis, como o CoOx (JAE et al. 2014). De modo geral, conclui-se destes trabalhos que os catalisadores bimetálicos ou os bifuncionais são mais eficientes do que os catalisadores monometálicos para o processo de hidrogenólise. Foi proposto nesses trabalhos que o papel de um segundo metal (Ni-Fe) ou do suporte redutível é promover a hidrogenólise da ligação CO.

Especificamente para catalisadores monometálicos de rutênio que é um dos catalisadores mais ativos em reações de hidrogenação, JAE, et al., (2014) estudando a reação de hidroxidação do HMF para DMF sobre catalisadores de óxido de rutênio, observaram através de técnicas como DRX, TEM, XPS, XANES, que o processo de desativação tinha relação com a mudança no estado de oxidação das amostras. Ao misturar óxido de rutênio (sítios ácidos de Lewis) com rutênio reduzido (sítios metálicos) perceberam um grande aumento no rendimento de DMF (10% no catalisador oxidado, 30% no catalisador reduzido, para 70% na amostra levemente oxidada), mantendo a taxa de conversão de HMF. Os autores sugerem que o Ru metálico e o óxido (RuO₂) estejam atuando em sinergia para a produção de DMF. O tratamento de oxidação branda do catalisador já reduzido Ru/C ativa o catalisador que alcança uma conversão seletiva de HMF em DMF com aproximadamente 72% de rendimento. Este tratamento de oxidação descrito pelos autores gera uma superfície de Ru parcialmente oxidada (camada de óxidos em sítios metálicos de Ru) o que é necessário para a etapa de hidrogenólise. Em contraste, oxidações em temperaturas maiores, não são adequadas, pois direciona apenas para o óxido.

Em reação com mecanismo semelhante de hidroxidação, porém de furfural para MF, PANAGIOTOPOULOU et al. (2014), utilizando o rutênio reduzido com uma parte oxidada, conseguiram bom rendimento para MF a partir de furfural. A boa seletividade desse catalisador foi atribuída aos sítios ácidos de Lewis presentes no óxido e aos sítios metálicos, importante para etapas com hidrogênio. Nesse trabalho, utilizou-se a hidrogenação catalítica da carbonila por transferência de hidrogênio (CTH) que utiliza ácido

fórmico ou álcoois como fonte indireta de hidrogênio, importante no processo de aplicação em larga escala, pois não utiliza hidrogênio sob alta pressão, o que requer menos estrutura de armazenagem e transporte.

Observou-se que a primeira etapa (conversão para FA) ocorre pelo mecanismo de MPV e não é possível sem a presença de sítios ácidos de Lewis, enquanto o passo seguinte (hidrogenólise) requer a presença de sítios metálicos. Nesse estudo, realizou-se mapeamento através da combinação de técnicas de marcação isotópica e estudos cinéticos da conversão de furfural, observando que a primeira etapa ocorre pelo mecanismo de MPV para a hidrogenação do grupo carbonila, sendo a etapa dominante do processo (velocidade). A segunda etapa ocorre com ativação do anel para a cisão da ligação C-OH. Nesta pesquisa, foi mostrado que a transferência de hidreto intermolecular é a principal etapa na conversão de furfural a MF e a ativação do anel é a responsável pela etapa de conversão do FA em MF.

A substituição de cada átomo de hidrogênio na molécula e como esses átomos ocupam os sítios dos catalisadores são informações relevantes para a construção do mecanismo da reação. A literatura reporta que GILKEY et al. (2015) através de estudo com hidrogênio e deutério, concluíram que a viabilidade e o grau de troca H/D na reação depende da força de adsorção de compostos intermediários: substâncias com ligações mais fortes, por exemplo, furano e derivados FA, inibem a troca H/D pelo bloqueio dos sítios. Compostos com força de ligação intermediária são regulados pela interação do grupo substituinte tanto com a superfície como com moléculas de solvente, adsorvidas. A energia de adsorção de furanos alquilados, tal como em MF e 3-MF, é significativamente enfraquecida pela interação repulsiva entre os grupos alquila no anel e moléculas adsorvidas de tolueno (solvente), em comparação com furano. Além disso, os compostos furânicos com oxigênio contendo grupo funcional, por exemplo FA, interagem fortemente com a superfície Ru, que mais do que compensa a sua interação repulsiva com as moléculas adsorvidas de tolueno. Este entendimento a nível molecular do efeito do solvente sobre a atividade pode orientar a escolha de solventes para uma grande variedade de outras reações. Além disso, é provável que o caminho de abertura do anel proposto para a troca de H / D seja o primeiro passo para a formação de abertura de anel em produtos tais como álcoois, alcanos e furanos.

GILKEY et al. (2015) demonstraram através de uma combinação de experiências de marcação isotópica, cálculos baseados em DFT e MKM, que a troca H/D em furanos alquilados ocorre provavelmente através da superfície de Ru. Análises detalhadas dos padrões de fragmentação em massa mostram que apenas furanos alquilados com carbonos

desprotegidos apresentam atividade de troca H/D apreciável, não ocorrendo em furano, álcool furfúrico ou furfural. Cálculos baseados em DFT, com tolueno co-adsorvido (solvente) sugerem que a via mais provável é a que envolve a superfície de Ru mediando a cisão da ligação CO no anel furano no átomo de carbono não substituído, seguido por passos de desidrogenação, deuteração, e fechamento do anel. O mecanismo prevê concordância qualitativa com o resultado experimental.

Os valores de energias envolvidas na troca indicam que a ativação ocorre através do anel e a etapa de abertura do anel ocorre em todos os compostos oxigenados estudados em Ru (0001). A viabilidade e grau de reação de troca H / D é dependente da força de adsorção.

Esse entendimento molecular permite saber qual metal pode ser mais apropriado a ambos os processos e, para cada etapa específica, os resultados obtidos por JAE et al. (2014) direcionam para a utilização de catalisadores bimetálicos, considerados como chaves para essa reação.

2.6.2. Catalisadores bimetálicos

Recentes estudos com liga de Fe/Ni (SITTHISA et al. 2011) mostraram bons resultados na conversão de furfural e seletividade para MF em comparação com catalisadores monometálicos. Esses trabalhos motivam a busca por alterações durante a preparação do catalisador monometálico ou bimetálico que melhorem aspectos como estabilidade, atividade e seletividade do catalisador na reação de HDO. Diversos estudos (LI et al. 2003; LIAW et al. 2008; KIJEN et al. 2002) comparam a seletividade e conversão de MF a partir de furfural sob catalisadores metálicos como cobre, níquel, paládio, cromo, dentre outros.

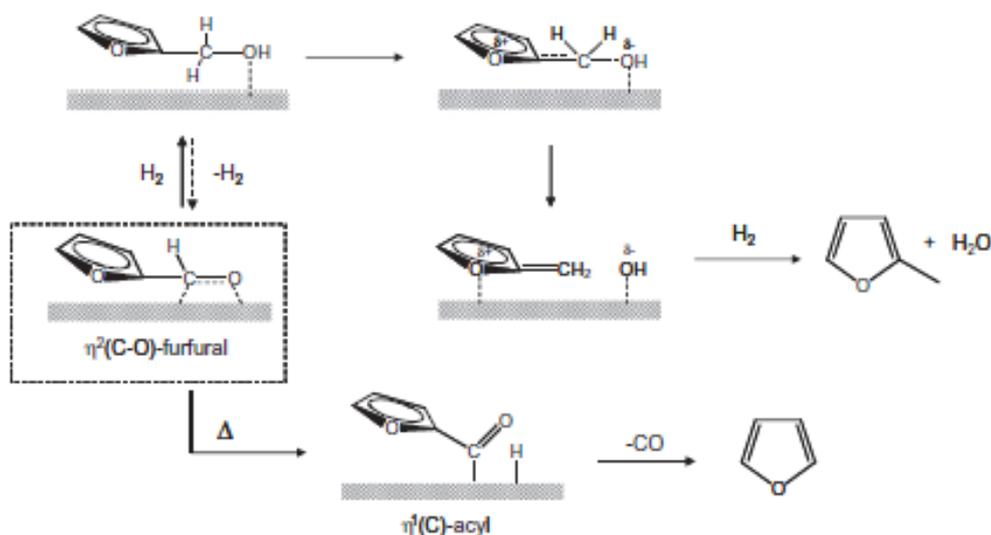
SITTHISA e colaboradores (2011), estudando o efeito da adição de ferro em catalisadores monometálicos de níquel, observaram que a presença de ferro suprimia a ação do níquel na descarboxilação, promovendo simultaneamente a hidrogenação da carbonila (C=O) em baixas temperaturas e a hidrogenólise em altas temperaturas. A seletividade para MF aumentou para aproximadamente 55% com a presença de ferro, diminuindo a taxa de furano produzida (produzido pela descarboxilação do furfural). Os autores atribuem este resultado a maior estabilidade do catalisador bimetálico, permitindo uma forte interação do ferro com o oxigênio da carbonila, passo importante para ocorrer a reação de HDO.

Metais nobres como o paládio foram estudados por SCHOLZ et al. (2014) e foi mostrado que a seletividade para MF diminui e aumenta para a hidrogenação, porém na presença de ferro estes catalisadores apresentam excelente atividade e seletividade,

provavelmente devido ao sinergismo entre os metais.

YU e colaboradores (2014) sugerem que a conversão para álcool furfurílico (FA) é um passo crítico para a conversão a MF, porém acontece de forma muito rápida. Em relação à seletividade, o desempenho do catalisador é alterado drasticamente pela presença do ferro, inicialmente a descarboxilação é fortemente suprimida, provavelmente pela maior estabilidade da superfície. Cálculos de DFT sugerem que a natureza oxofílica do ferro faz a dupla ligação C=O no furfural mais estável. Adicionalmente, a interação maior com os grupos do álcool furfurílico favorece os produtos da hidrogenólise, dificultando a formação do intermediário acil (Figura 2.5).

Figura 2.5 - Possíveis espécies na superfície durante a conversão de furfural



Fonte: YU et al. (2014)

À luz dessas questões, este projeto se propõe a estudar catalisadores de rutênio parcialmente oxidados suportados em carbono, no intuito de obter um maior conhecimento do mecanismo dessa reação quando se utiliza hidrogênio como fonte direta sobre catalisadores de rutênio suportados em carbono e estudar catalisadores mono e bimetálicos de ferro e/ou níquel na reação de HDO para conversão de furfural em MF. Adicionalmente, será avaliado o efeito da utilização de gás hidrogênio como doador, com sítios ácidos dispersos em suportes de óxido de alumínio, silício e carbono e avaliar sua eficiência na reação de HDO de produção de MF a partir de furfural.

3 EFEITO DO DOADOR DE HIDROGÊNIO NA HIDRODESOXIGENACÃO DO FURFURAL

3.1. Introdução

Pesquisas atuais estão direcionadas para a investigação de novas tecnologias para a produção de combustíveis e produtos químicos. Biomassa e derivados são uma classe promissora de recursos para a produção de energia sustentável, mas a presença de grupos funcionais oxigenados se torna um problema na atualização dos compostos derivados (LANGE et al., 2012; SUTTON et al., 2013; CORMA et al., 2011; GILKEY et al., 2015).

Por outro lado, a reação HDO usando catalisadores metálicos surge como um método promissor na transformação desses grupos oxigenados, facilitando a produção de combustíveis e químicos. Atualmente, muitos estudos têm sido conduzidos com o objetivo de desenvolver novos materiais seletivos para a produção de DMF ou MF (WANG et al., 2013; JANET et al., 2011; PANAGIOTOPOULOU e VLACHOS, 2014; PANAGIOTOPOULOU, et al., 2014). Além disso, a reação HDO do furfural para MF é uma reação em cascata, o que significa que o número total de etapas do processo diminui, o que é interessante para sua aplicação em larga escala.

No estudo sobre combustão e emissão de poluentes por combustíveis (WANG et al., 2013), demonstrou-se que MF tem menor consumo de combustível do que o etanol, a emissão de aldeídos é menor do que o etanol e da gasolina, possuindo também a melhor eficiência térmica, conseqüentemente, mostra a menor taxa de consumo comparável à gasolina, etanol e DMF.

Devido a estes fatores, vários catalisadores foram testados na reação HDO (BARBARO et al., 2012; CLIMENT et al., 2011; VAN de VYVER et al., 2011; LUO et al., 2015), no entanto, a seletividade para MF ainda é baixa. Por outro lado, pesquisas adicionais estão sendo realizadas para melhorar a estabilidade catalítica e aumentar a seletividade para os produtos de interesse.

PANAGIOTOPOULOU et al. (2014) estudaram a reação na presença de álcoois e Ru meio oxidado obtendo uma boa seletividade para MF. Os autores relataram que a presença de ácidos de Lewis é positiva no desempenho catalítico, na primeira etapa em que ocorre a hidrogenação do grupamento C = O, através do mecanismo de reação MPV nos sítios ácidos, em seguida a etapa de hidrogenólise (C-OH a CH₃) em sítios metálicos.

O conhecimento da forma de interação entre o substrato e o catalisador é um passo importante nos processos catalíticos, uma vez que a compreensão das reações químicas ao nível molecular e a natureza do sítio ativo são indispensáveis no desenvolvimento e otimização de catalisadores.

Para um completo entendimento do papel do hidrogênio na reação ao se usar a fonte direta de hidrogênio, foram combinados experimentos de marcação isotópica e estudo cinético.

Nós sabemos que o coeficiente cinético depende do coeficiente da taxa de reação em relação ao átomo isotópico dos reagentes. Existe um efeito isotópico cinético primário se forem observadas diferenças de cinética ao se utilizar D_2 e H_2 . A substituição isotópica pode modificar a taxa de reação de diferentes maneiras. Na verdade, a diferença está na frequência vibracional da ligação. Os átomos pesados têm menor frequência de vibração. Quanticamente, átomos mais pesados tem energia de ponto zero menor, exigindo mais energia de ativação para quebrar as ligações, diminuindo a taxa de reação.

Neste estudo, apresentamos os resultados para a conversão de furfural em MF usando rutênio suportado em carbono usando hidrogênio como fonte direta. A fim de obter uma melhor compreensão dos desempenhos dos materiais, os efeitos do solvente, efeitos de temperatura e efeito isotópico cinético foram estudados para as amostras contendo furfural e álcool furfurílico.

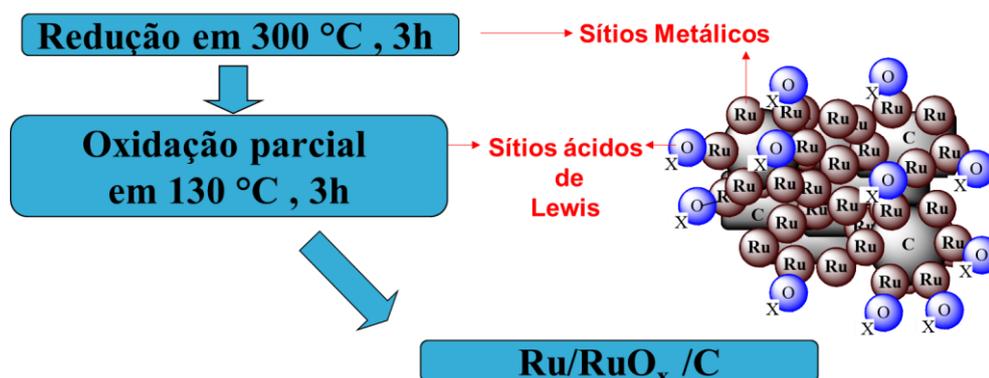
3.2. Procedimento Experimental

3.2.1. Pré-tratamento do catalisador de Ru/C

Todos os reagentes tolueno (99%), 2-propanol, furfural (99%), álcool furfurílico (99%), furano (99%), álcool tetrahidrofurano (THFA, 99%) e 2-metilfurano (MF, 99%) foram adquiridos da Sigma-Aldrich. O catalisador de Ru (5% em massa suportado em carbono) foi adquirido da Sigma-Aldrich.

Inicialmente, o catalisador foi pré-tratado antes da reação, como descrito por PANAGIOTOPOULOU et al. (2014). O catalisador foi colocado em um tubo de quartzo (0,1g) e reduzido em um forno sob mistura gasosa de H₂ (50%) e He (50%) a uma taxa de 40 cm³ min⁻¹ durante 3 horas em uma temperatura de 300°C. A mistura então foi resfriada até a temperatura ambiente sob fluxo de He. Após o resfriamento, o catalisador foi submetido à oxidação durante 3 horas na temperatura de 130° C, sob fluxo de 40 cm³min⁻¹ de uma mistura com 5% de O₂ e 95% de He.

Figura 3.1 – Pré-tratamento do catalisador comercial de Rutênio suportado em carbono parcialmente oxidado

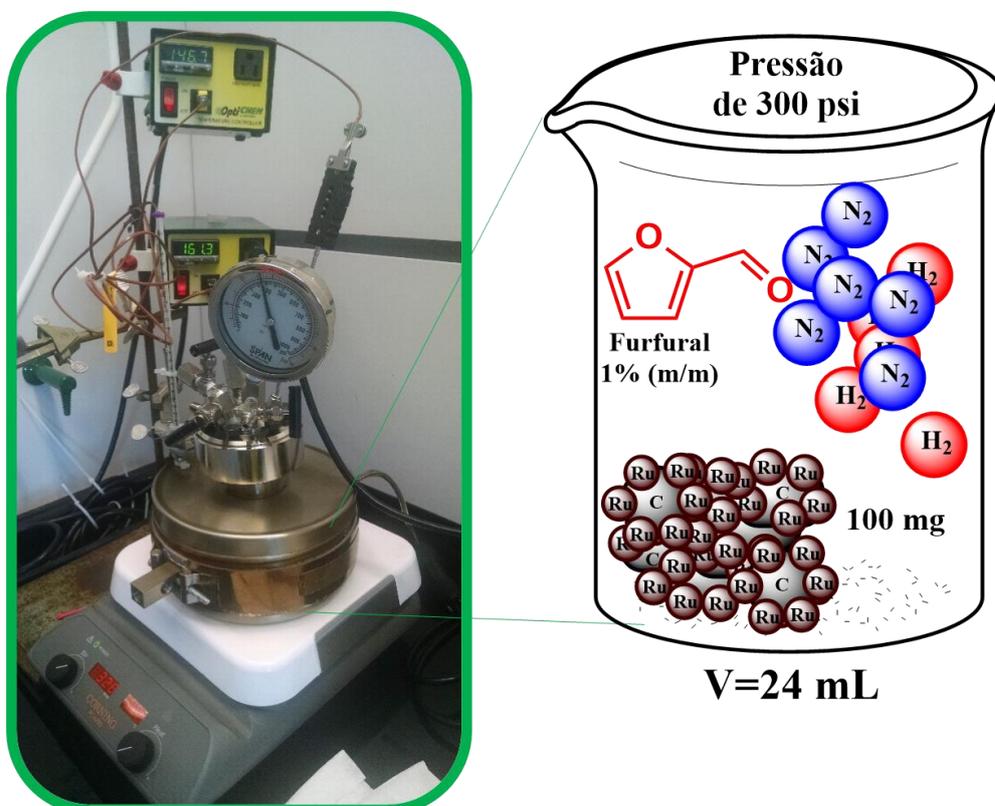


Fonte: Elaborada pelo autor

3.2.2. Testes catalíticos de hidroxigenação

Reações neste trabalho foram conduzidas em um reator de aço inox tipo Parr (Figura 3.1). Em cada experimento, o reator foi carregado com 1% de furfural (com 99% de pureza, Sigma Aldrich) em 24mL de tolueno ou 2-propanol, com 100 mg de catalisador de Ru suportado em carbono meio oxidado, e uma barra magnética. Uma vez selado, o reator foi posteriormente purgado com nitrogênio gasoso 3 vezes, adicionou-se então H₂ ou D₂ (Cambridge Isotope Laboratory, 99,8%), antes de pressurizar o recipiente a 300 psig com N₂. Após a preparação, o reator foi imediatamente colocado num banho de óleo e aquecido por um tempo de reação correspondente em uma temperatura predeterminada. Normalmente, levou-se aproximadamente 20 min para que os reagentes atingissem a temperatura desejada, que não está incluída no tempo de reação relatado. A reação foi concluída ao se colocar o reator em um banho de gelo após atingir o tempo de reação desejado. A suspensão no reator foi recolhida após atingir a temperatura ambiente, filtrada, armazenada em frascos selados e analisada.

Figura 3.2 – Esquema do reator tipo Parr de alta pressão para reações de hidrogenação e hidrogenólise



Fonte: Elaborada pelo autor

3.2.3 Análise dos produtos

A identificação dos produtos da fase líquida foi realizada em um sistema de cromatografia gasosa com espectrometria de massa (GC/MS, Shimadzu QP2010 Plus). O GC (Shimadzu GC2010) está equipado com uma coluna capilar HP-INNOWax (30 m × 0,25 mm id × 0,50 µm de espessura do filme) e interfaceada diretamente com o MS (Shimadzu QP2010 Plus). A identificação das características espectrais GC/MS foi realizada comparando o padrão de fragmentação em massa dos produtos com aqueles na biblioteca Wiley / NIST embutida. A mudança no espectro de massa de cada produto obtido utilizando H₂ ou D₂ como doador de hidrogênio foi relatada em relação à obtida usando H₂ não marcado, focalizando principalmente as mudanças do íon parental de moléculas.

A quantificação dos produtos líquidos e dos produtos em fase gasosa foi realizada através de cromatografia gasosa (GC, Agilent 7890A), equipada com uma coluna capilar HP-INNOWax (espessura de película de 30 m × 0,25 mm id × 0,5 µm) e um detector FID. Os fatores de resposta foram determinados usando soluções padrões de concentração conhecidas.

O balanço de carbono foi checado em todos os experimentos, baseado na quantidade inicial de furfural e no rendimento dos produtos. Os componentes matemáticos utilizados neste trabalho como taxa de conversão e rendimento dos produtos foram definidos como:

$$\text{Conversão (\%)} = \left(1 - \frac{n_{\text{furfural, final}}}{n_{\text{furfural, inicial}}} \right) \times 100 \quad (\text{eq. 3.1})$$

$$\text{Rendimento (i, \%)} = \left(\frac{n_{i, \text{final}}}{n_{\text{furfural, inicial}}} \right) \times 100 \quad (\text{eq. 3.2})$$

Onde, “nfurfural, inicial” significa número de mols inicial de furfural; “nfurfural, final” significa o número de mols após a reação e “ni, final”, o número de mols do componente i após a reação.

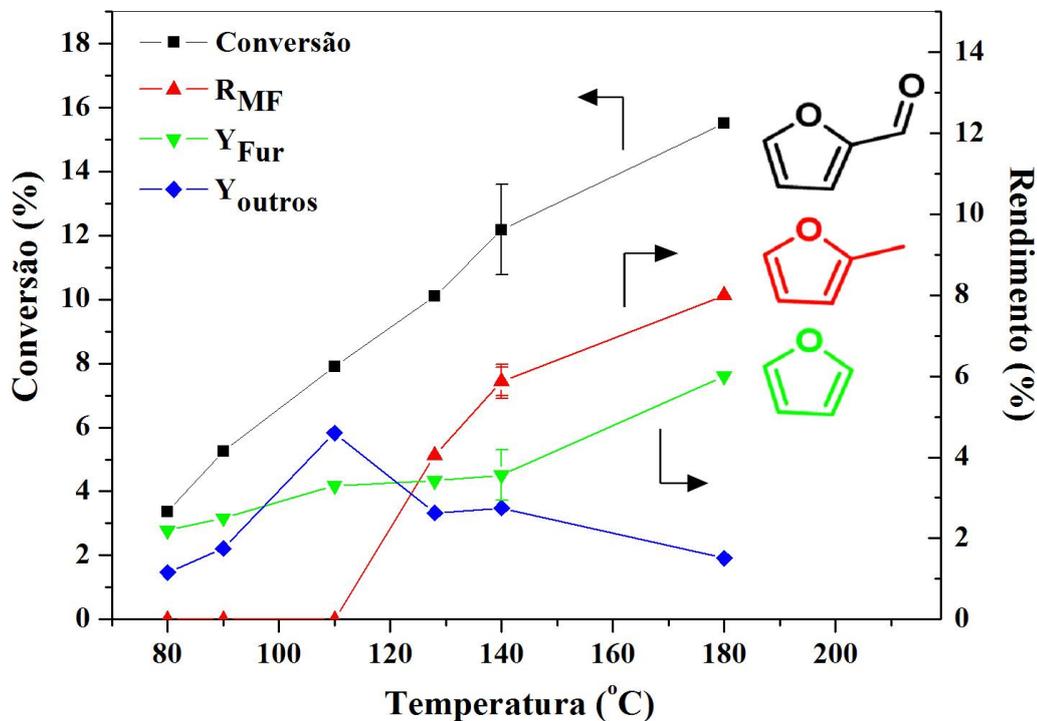
3.3. Resultados e discussão

3.3.1. Efeito da temperatura da reação na conversão do furfural e distribuição dos produtos.

A investigação do efeito da temperatura é essencial no entendimento de como a temperatura afeta o processo em relação a conversão, ao rendimento dos produtos obtidos e as propriedades catalíticas.

A distribuição dos produtos da reação HDO do furfural sobre o catalisador de Ru/C, mostrou dependência com a temperatura da reação, nas condições estudadas. A 110 °C, como esperado, a descarbonilação de furfural é baixa (WANG et al., 2015; YANG et al., 2017), observou-se cerca de 8% de conversão, sendo o furano o principal produto, aproximadamente 3% (Figura 3.3). No entanto, quando a temperatura é aumentada entre 130-180 °C, pode-se observar o aumento do rendimento do MF (aproximadamente 10%).

Figura 3.3 - Conversão do furfural e rendimento dos produtos. Furano (Fur); 2-metilfurano (MF) e outros produtos (Outros). Condições Experimentais: 1 % m/m FUR em tolueno; Catalisador: 100 mg Ru/RuOx/C (parcialmente oxidado); 1 atm H₂, tempo de reação de 2h.

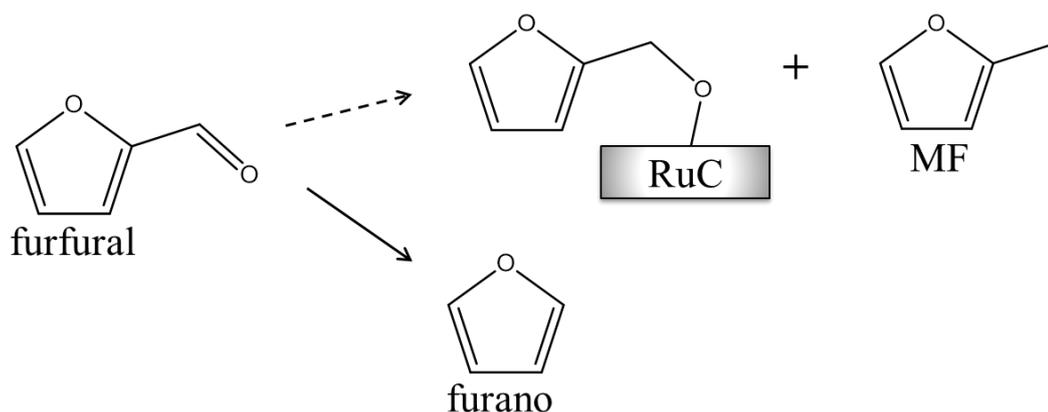


Fonte: Elaborada pelo autor.

Não foi observado nenhum álcool furfurílico no intervalo de temperatura testado,

embora se acredite ser um intermediário na produção de MF (Figura 3.4).

Figura 3.4 – Proposta de caminho de reação de furfural para 2-metilfurano sob catalisadores de Ru/C



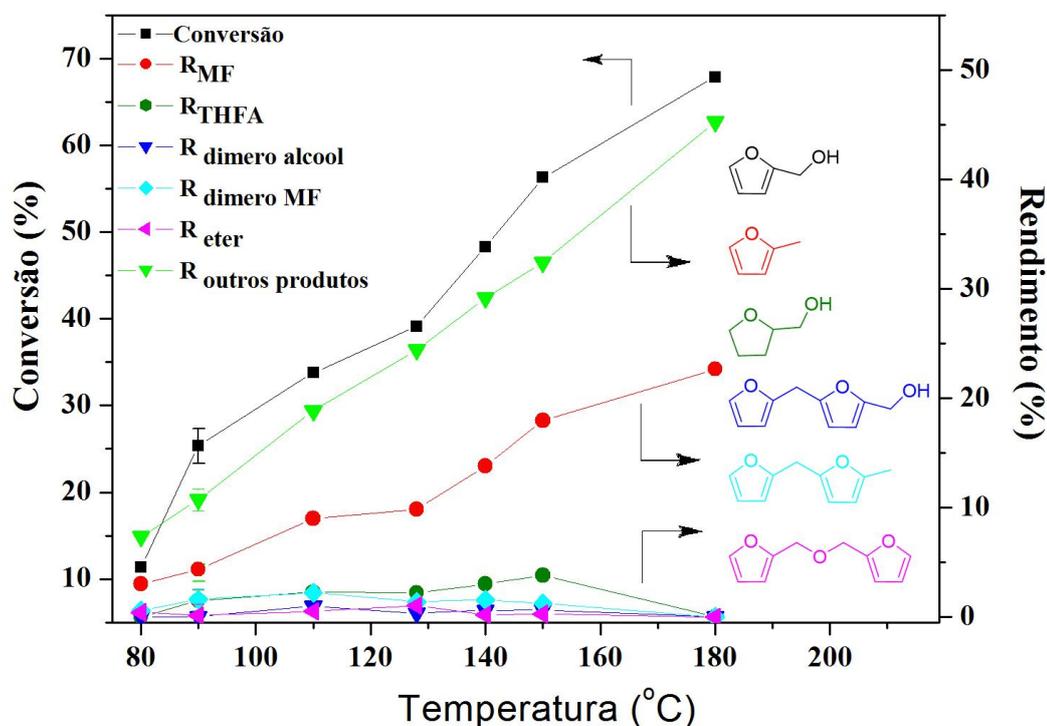
Fonte: Elaborada pelo autor.

A ausência de álcool furfurílico (FA) pode ser devido: (1) Todo o FA formado é convertido em outros produtos antes do processo de dessorção na superfície do catalisador; (2) o intermediário do tipo FA é formado na superfície, como por exemplo, o alcóxi furfurílico ($C_5H_3O-CH_2O_{ad}$), que é convertido em outros produtos da reação HDO além de FA; e (3) A reação de hidredesoxigenação do furfural não aconteceu através da formação de FA como intermediário, sob as condições de reação utilizadas nesse trabalho. Entre todas as possibilidades, a última é a menos provável, porque o Ru é conhecido por catalisar a hidrogenação para FA, antes de ocorrer a hidrogenólise, ambos via CTH (PANAGIOTOPOULOU et al., 2014; YANG et al., 2017; CHEN et al., 2018) e na presença de hidrogênio externo (MITRA et al., 2015). O baixo balanço de carbono em baixas temperaturas pode ser devido à formação de subprodutos não detectados pelo GC/MS, como os oligômeros de alto peso molecular (KIM et al., 2014; CHOURA et al., 1996). A formação dessas moléculas provavelmente ocorre a partir do FA, uma vez que o FA reage muito mais rapidamente que o furfural sobre Ru suportado em carbono (GILKEY et al. 2015), com uma distribuição dos produtos diferente de quando se parte de furfural (Figura 3.4).

3.3.2. Efeito da temperatura da reação na conversão do álcool furfúrico e distribuição dos produtos.

Para estudo do efeito da temperatura da reação na conversão de álcool furfúrico, procedeu-se no mesmo intervalo de temperatura e no mesmo tempo de reação do furfural. A conversão de FA foi mais de três vezes maior que a de furfural, sob as mesmas condições, tendo o MF como produto principal (rendimento em torno de 20%) (Figura 3.5).

Figura 3.5 - Conversão de álcool furfúrico e rendimento dos produtos. 2-metilfurano (MF), outros produtos (Outros produtos), THFA, dímeros, éteres. Condições Experimentais: 1 % em massa de FA em tolueno. Catalisador: 100 mg Ru/RuOx/C (parcialmente oxidado); 1 atm H₂, tempo de reação de 2h.

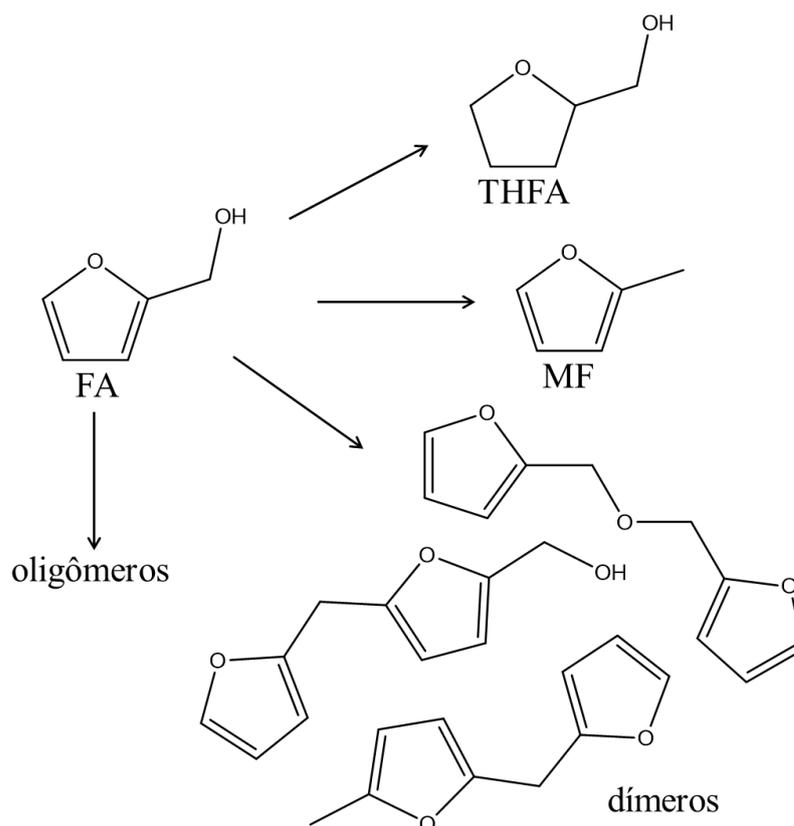


Fonte: Elaborada pelo autor.

Este resultado reforça a hipótese que a formação de intermediários como FA ou furfural alcóxido é um passo necessário para a obtenção do produto MF (SITTHISA, et al., 2011). Além disso, uma pequena quantidade (rendimento < 3%) de produtos com o anel saturado como álcool tetrahydrofurfurílico (THFA) e oligômeros/éteres podem também ser sugeridos. O balanço de carbono foi relativamente baixo: aproximadamente 50% nas temperaturas menores que 150°C e aproximadamente 30% em 180°C.

Nós atribuímos os compostos contendo carbono não identificados aos processos de oligomerização e polimerização subsequentes aos processos químicos que formam éteres e dímeros (Figura 3.6).

Figura 3.6 - Proposta de caminho de reação quando se utiliza o FA como material de partida para a obtenção de MF.



Fonte: Elaborada pelo autor.

As reações secundárias para oligômeros (desidratação e reações de acoplamento C-C), são provavelmente favorecidas sob baixas pressões parciais de H₂, enquanto altas pressões parciais e temperaturas mais elevadas podem direcionar para o processo de hidrogenólise (JAATINEN, et al., 2016). Adicionalmente, observa-se que a seletividade para MF aumenta com a temperatura, indicando que as etapas da reação de HDO são favorecidas em altas temperaturas.

Além disso, a rápida conversão de FA e a ausência de MF, quando se parte de furfural em temperaturas abaixo de 110°C sugerem a hidrogenólise da ligação C-O, resultando em um baixo balanço de carbono (Figura 3.3). Nenhum furano foi detectado

quando se utilizou o FA como material de partida, indicando que este produto é formado a partir da descarbonilação do furfural (VOROTNIKOV et al., 2012).

3.3.3. Efeito do solvente na conversão de furfural e distribuição de produtos.

Em catálise, solventes podem ter um grande impacto nas reações químicas, afetando diretamente na solubilidade, estabilidade e taxa de reação.

A escolha do solvente apropriado pode permitir o controle termodinâmico e cinético sobre uma reação química. É interessante a utilização de solventes que promovam maior solubilidade de H_2 e cinética de reação mais rápida (por exemplo, THF e 2-propanol), para a completa conversão do furfural para MF.

Para obter mais informações sobre os efeitos do solvente, tolueno e 2-propanol foram escolhidos para investigar o efeito do solvente na conversão de furfural para MF sob as mesmas condições da reação.

Entretanto, a presença de gás H_2 (fonte direta) neste processo pode afetar esse processo de transferência de hidrogênio, onde o álcool possivelmente não é a principal fonte de hidrogênio durante a conversão de furfural para 2-metilfurano (MF) sobre catalisador de Ru/C parcialmente oxidado).

Além disso, foram observados outros produtos na reação com 2-propanol, como éter, acetona, álcool furfurílico e propileno. Diferente da reação com tolueno (Figura 3.9), o 2-propanol aumentou a taxa de reações paralelas indesejáveis de 4% para aproximadamente 9% (Figura 3.7).

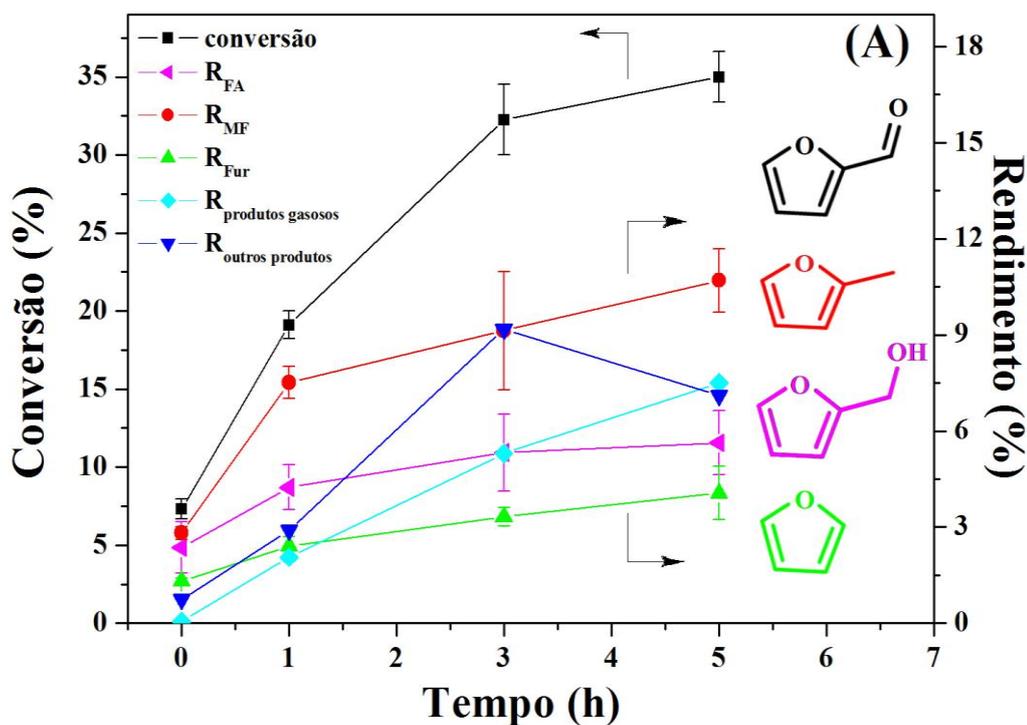
A correlação entre o solvente e a atividade do catalisador na reação mostra uma conversão ascendente nas primeiras horas (em torno de 3 horas) atingindo 16% (tolueno) e 32% com 2-propanol. Entretanto, no intervalo de 3 a 5 horas ocorre um rápido processo de desativação. Vale ressaltar que o rendimento de 8% de produtos desconhecidos possivelmente é relativo aos produtos gasosos.

Este resultado também sugere que a presença de hidrogênio e 2-propanol como solvente, aumenta a conversão de furfural para MF, 20% utilizando tolueno e 36% utilizando 2-propanol. Entretanto, a utilização de um solvente doador de hidrogênio aumenta a taxa de reações paralelas indesejáveis.

A presença de álcool furfurílico (em torno de 6%) de forma constante quando se utiliza o 2-propanol como solvente, sugere que o álcool está contribuindo para o processo de produção do MF. Possivelmente a reação tem duas fontes de hidrogênio, o hidrogênio (mais

rápido a saturação) e o 2-propanol que é gerado no meio reacional de forma mais lenta.

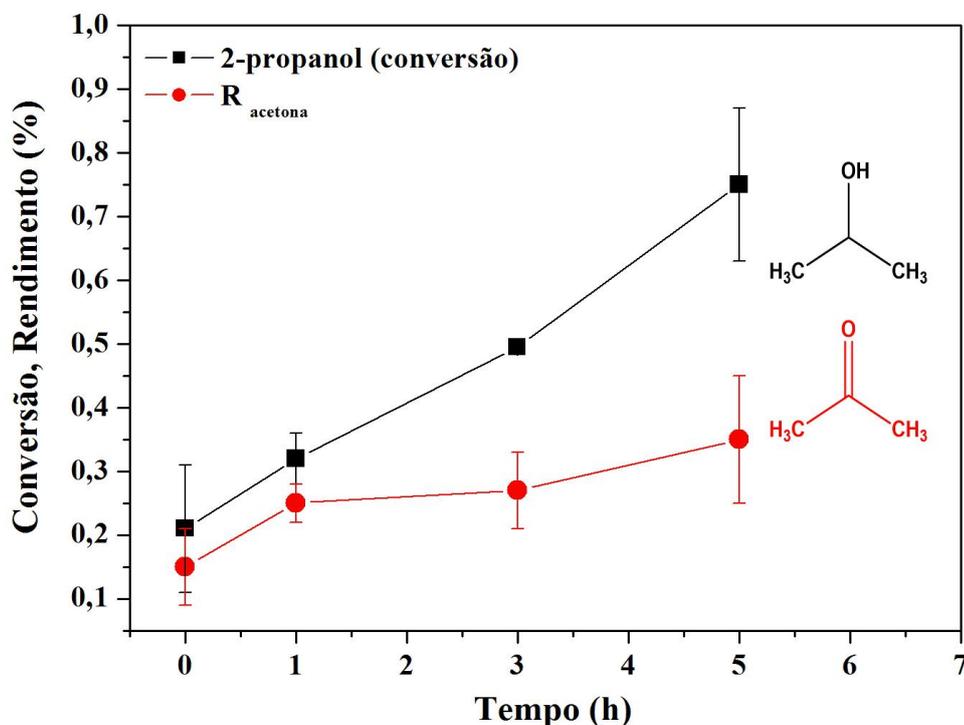
Figura 3.7 - Conversão de furfural e rendimento dos produtos 2-metilfurano (MF), Furano (Fur), álcool furfurílico (FA), produtos gasosos e outros produtos (Outros produtos). Condições Experimentais: 1% em massa de furfural em 2-propanol; Catalisador: 100 mg Ru/RuOx/C (parcialmente oxidado); 1 atm H₂ e temperatura da reação de 140°C.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A conversão de 2-propanol, variou no intervalo de 0,21 a 0,78%, em todo o intervalo e tempo examinado (Figura 3.8). O 2-propanol quando usado como solvente pode ser convertido em acetona e hidrogênio, conforme estudos prévios na literatura (PANAGIOTOPOULOU et al., 2014), sugerindo que pode existir um processo CTH (transferência catalítica de hidrogênio) com um álcool como fonte indireta de hidrogênio.

Figura 3.8 - Conversão de 2-propanol e rendimento de acetona. Condições Experimentais: 1% em massa de furfural em 2-propanol. Catalisador: 100 mg Ru/RuOx/C (parcialmente oxidado); 1 atm H₂, temperatura da reação de 140°C.



Fonte: Elaborada pelo autor.

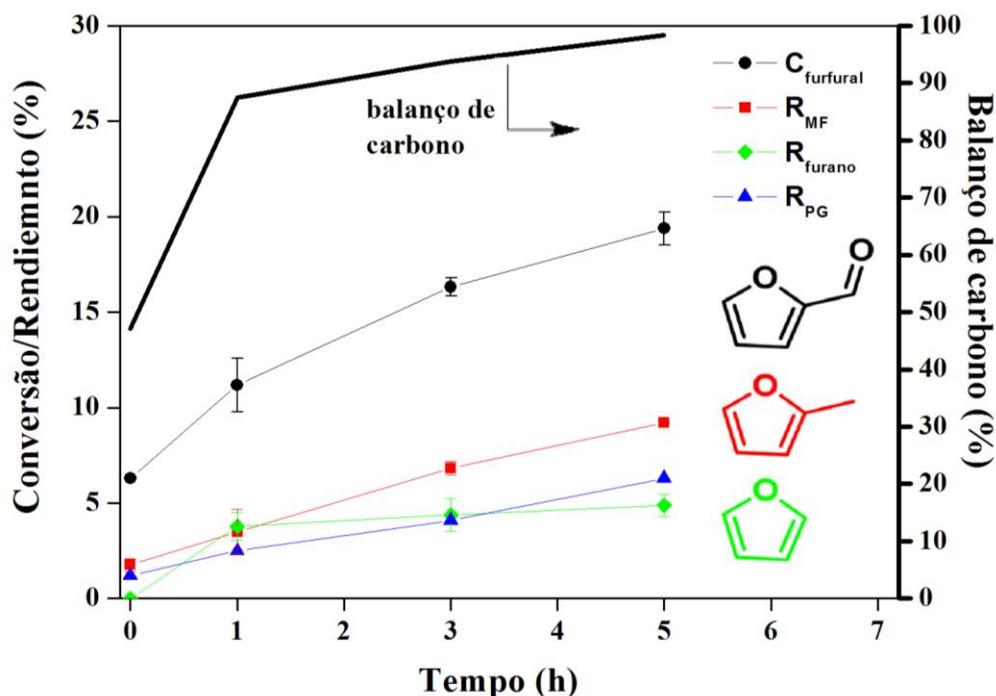
3.3.4. Medidas da cinética da reação

3.3.4.1 Hidrogenação de furfural para MF

O efeito do tempo de reação e a distribuição dos produtos originados da conversão de furfural e álcool furfurílico são mostrados nas figuras 3.8 e 3.9, respectivamente.

A conversão de furfural foi investigada em 140°C por 5h e os resultados mostram a evolução de ambos MF e furano (Figura 3.9). Ao fim da reação, o rendimento de MF atinge aproximadamente 8%, enquanto nenhum FA foi observado, mesmo em pequenos tempos, corroborando com a sugestão anterior que a taxa de formação de FA é mais lenta que a de consumo para a formação de MF na superfície do catalisador.

Figura 3.9 - Distribuição dos produtos da conversão de furfural em função do tempo. 2-metilfurano (MF), Furano, produtos gasosos (PG), produtos gasosos e outros produtos (Outros produtos). Condições Experimentais: 1% em massa de furfural em tolueno. Catalisador: 100 mg Ru/RuO_x/C (parcialmente oxidado); 1 atm H₂, temperatura da reação de 140°C.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Uma significativa fração de furfural convertido é atribuído a quebra da ligação C-C, formando hidrocarbonetos, como indicado pelo rendimento dos produtos em fase gasosa na Figura 3.9 (traço azul). A inclusão dos produtos em fase gasosa na análise, deixa o balanço de carbono praticamente fechado com valor próximo de 100% em 5h. Além disso, a análise do headspace do reator indicou que a grande maioria dos produtos em fase gasosa são hidrocarbonetos de C1 até C4, por exemplo: metano, etileno, propileno e butano (Tabela 3.1).

Tabela 3.1. (%) Rendimento dos produtos gasosos formados a partir da hidroxidação do furfural.

Tempo (h)	Metano	Etano	Etileno	Propano	Propileno	Butano	Isobutano	Buteno	Penteno	Hexeno	Total
0	0,29	0,03	0,14	-	0,15	-	-	-	-	0,08	0,70
1	0,39	0,41	0,12	0,49	0,20	-	0,13	0,30	0,13	0,21	2,38
3	0,60	0,55	0,58	-	0,70	0,01	0,03	0,86	0,48	0,25	4,06
5	0,54	0,60	0,70	1,09	-	-	0,90	1,17	0,66	0,72	6,38

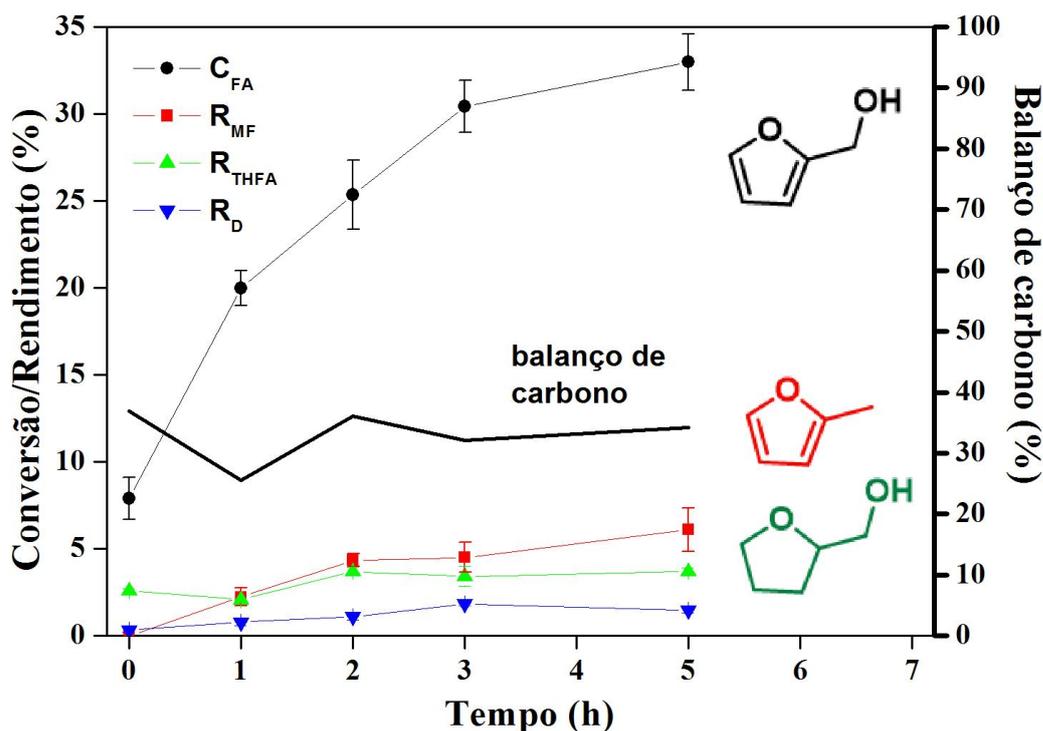
Condições da reação: 1% em massa de furfural em tolueno em 140 °C. Catalisador: 100 mg Ru/RuO_x/C, P = 1 atm de H₂

Este resultado contrasta com o trabalho previamente conduzido com Ru/C utilizando 2-propanol como solvente (GILKEY et al. 2015) onde praticamente 100% do balanço de carbono foi atingido sem a existência de produtos em fase gasosa, sugerindo que o solvente ou o uso externo de H₂, pode desempenhar um papel importante no processo de hidredesoxigenação na superfície do catalisador.

3.3.4.2 Hidrogenólise de álcool furfurílico para MF

Por outro lado, a conversão de FA na temperatura de 90° C em um tempo de 5 horas (Figura 3.10) revelou uma atividade maior que de furfural, onde MF, álcool tetrahydrofurfurílico (THFA) e dímeros foram observados como produtos.

Figura 3.10 - Distribuição dos produtos da conversão de álcool furfurílico em função do tempo. Condições Experimentais: 1% em massa de furfural em tolueno. Catalisador: 100 mg Ru/RuOx/C (parcialmente oxidado); 1 atm H₂, temperatura da reação de 140°C.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Enquanto o FA é convertido mais rapidamente que o furfural, menos MF foi formado (aproximadamente 6,1% versus aproximadamente 9,2%). Nenhum produto em fase gasosa foi observado para FA como material de partida, sugerindo que a quebra da ligação C-C provém do furfural ou do seu produto descarbonilado, o furano. A diminuição do balanço

de carbono é atribuída à formação de produtos em fase líquida, reforçando a hipótese que o FA é muito mais reativo para a oligomerização durante um tempo de 5h. Pequenas quantidades de dímeros (aproximadamente 1,5%) e THFA (3,7%) foram também formadas.

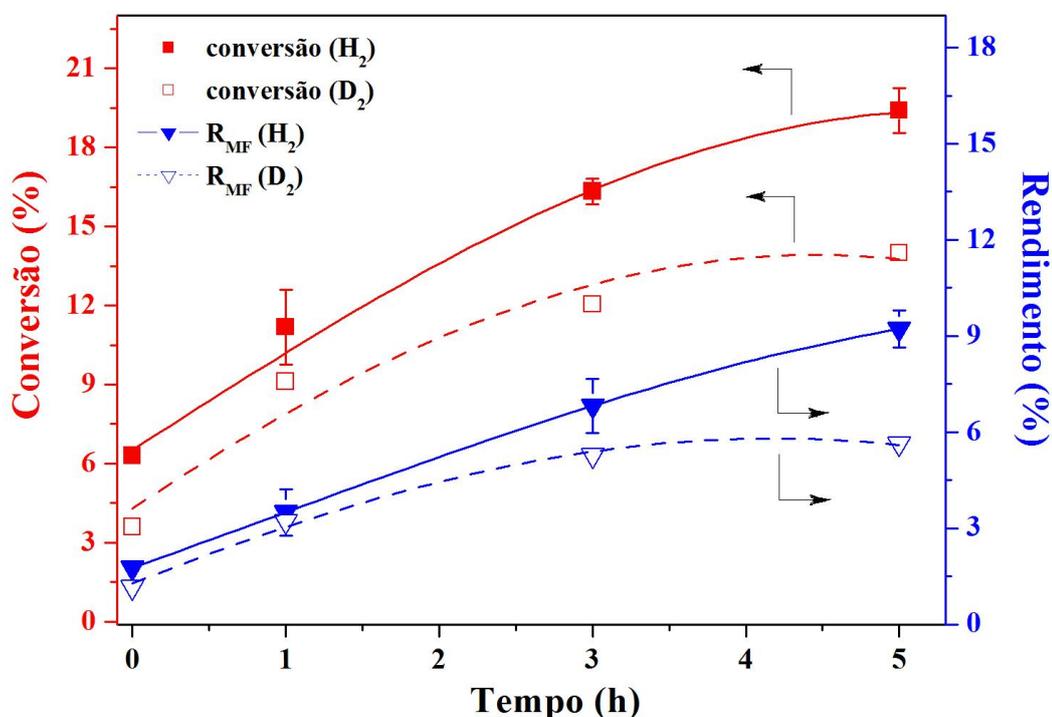
O rendimento de THFA permanece relativamente constante ao longo da reação, o que sugere que a acumulação de THFA pode ser inibida por produtos formados por FA e MF ou oligômeros. A reação em relação ao THFA ocorre inicialmente em altas concentrações de FA e subsequentemente estabiliza, uma vez que a dimerização/ oligomerização e a formação de MF, ou ambas, começam.

3.3.5. Estudo do efeito isotópico cinético

3.3.5.1 Hidrogenação de furfural para MF

As implicações mecânicas da reação HDO de furfural sob Ru/C utilizando fonte externa de H₂ serão mostradas nesse tópico.

Figura 3.11 - Conversão de furfural e rendimento de 2-metilfurano(MF). Dependência entre H₂ e D₂. Condições Experimentais: 1% em massa de furfural em tolueno. Catalisador: 100 mg Ru/RuOx/C (parcialmente oxidado); 1 atm H₂ ou D₂, temperatura da reação de 140°C.



Fonte: Elaborada pelo autor.

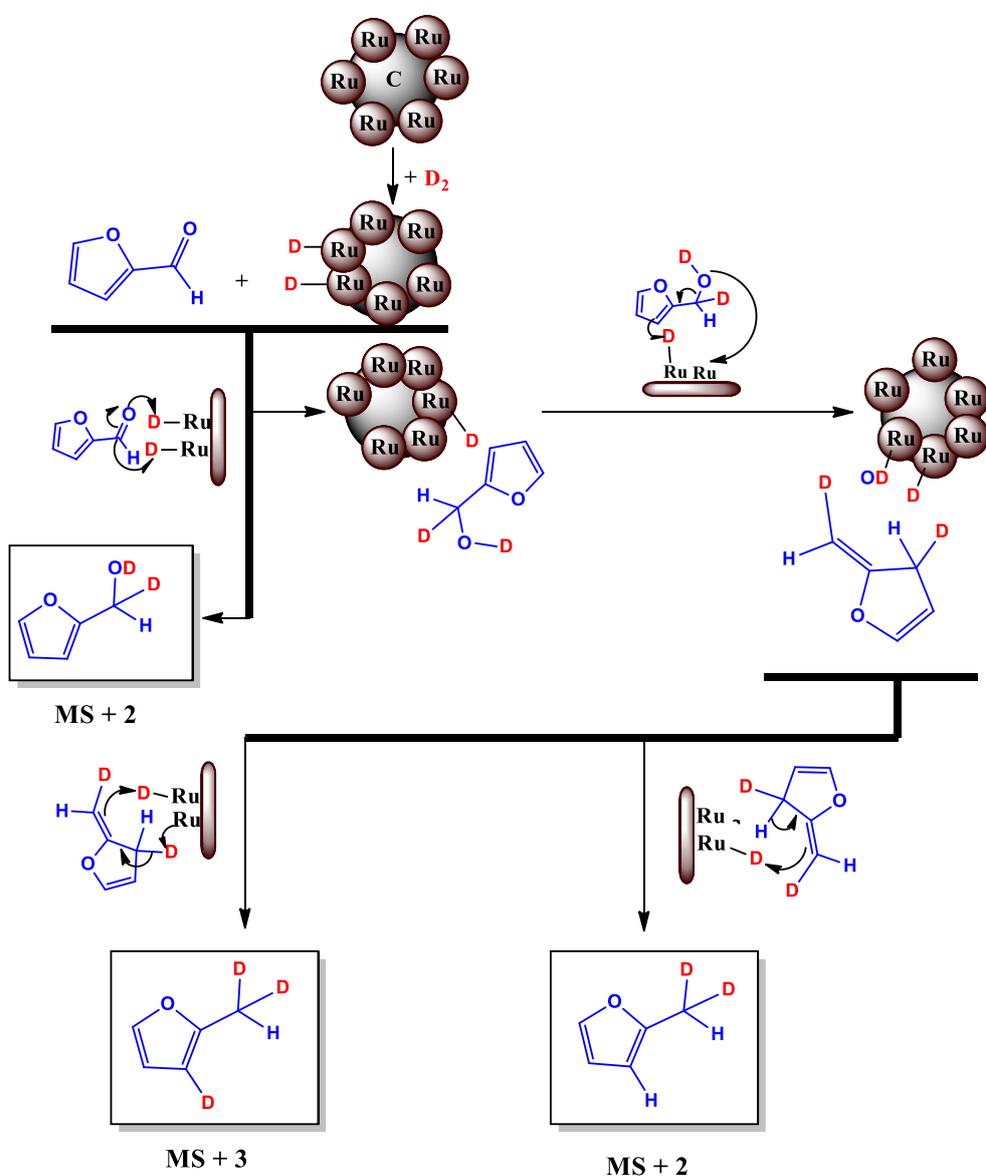
PANAGIOTOPOULOU e VLACHOS, (2014) mostraram previamente que o catalisador Ru/C meio oxidado (Ru/RuO_x/C) pode catalisar a hidroxidação do furfural efetivamente por etapas sequenciais de hidrogenação MPV mediada por ácido de Lewis e ativação do anel, quando o 2-propanol foi utilizado como fonte indireta de hidrogênio (PANAGIOTOPOULOU e VLACHOS, 2014).

A hidrogenação inicial na HDO mediada por CTH de furfural para FA é catalisada sobre os sítios RuO_x na superfície do catalisador, devido ao 2-propanol e furfural serem adsorvidos em sítios ácidos de Lewis e o hidrogênio-β do 2-propanol ser transferido para o furfural em um passo concertado no anel de seis membros (GILKEY et al., 2015). Foi proposto que a presença dos sítios ácidos de Lewis melhora a taxa de hidrogenação devido à maior energia de ligação do 2-propanol nos sítios RuO_x.

O uso de fonte direta de hidrogênio elimina o processo de hidrogenação catalítica por transferência de hidrogênio sobre os sítios ácidos de Lewis e, portanto, elimina a hidrogenação por mecanismo MPV como um mecanismo viável para o processo. Em vez disso, a hidrogenação mediada por metal é provavelmente a via primária. Entretanto, a hidrogenólise de FA para MF pode ainda ocorrer por ativação do anel na presença de H₂ externo. Neste mecanismo, os átomos de hidrogênio são primeiro incorporados no anel furânico, antes da cisão da ligação C-O (Figura 3.12). Primeiro, um átomo de hidrogênio é incorporado no carbono C3, criando uma estrutura ativada por anel e removendo o grupo -OH. Qualquer uma das ligações C3-H, pode então quebrar para restaurar a aromaticidade do anel furânico e a hidrogenação do carbono C1 forma MF. Esta via, pode ser distinguida da hidrogenólise direta, isto é, remoção direta do grupo -OH no lugar de um H, por meio da análise do padrão de fragmentação em massa usando D₂ versus H₂. Na via que o anel é ativado, 2 ou 3 Ds serão adicionados à molécula de MF (Figura 3.11), o que contrasta com a hidrogenólise direta, o que resulta em um máximo de 2Ds na molécula de MF. Dois Ds são incorporados pela hidrogenação da ligação C = O para formar FA a partir do furfural. Quando ocorre a hidrogenólise ativada por anel, um D é incorporado no anel de furano na posição C3 e o grupo -OD em FA (ou furfural alcoxi) é removido, deixando ambos um H e um D unidos a C3.

Como a cisão da ligação de C3-H ou C3-D é igualmente provável, qualquer uma pode ser quebrada para formar a molécula MF final. Se a quebra ocorrer na ligação C3-H, o MF será formado com 3Ds (MF_{d3}, MS+3), enquanto que se a quebra ocorrer na ligação C3-D resultará em um MF com 2Ds. (MF-*d*₂, MS +2).

Figura 3.12 - Proposta mecanística a partir da conversão do furfural sob 1 atm, incluindo ambas as etapas de hidrogenação e hidrogenólise.

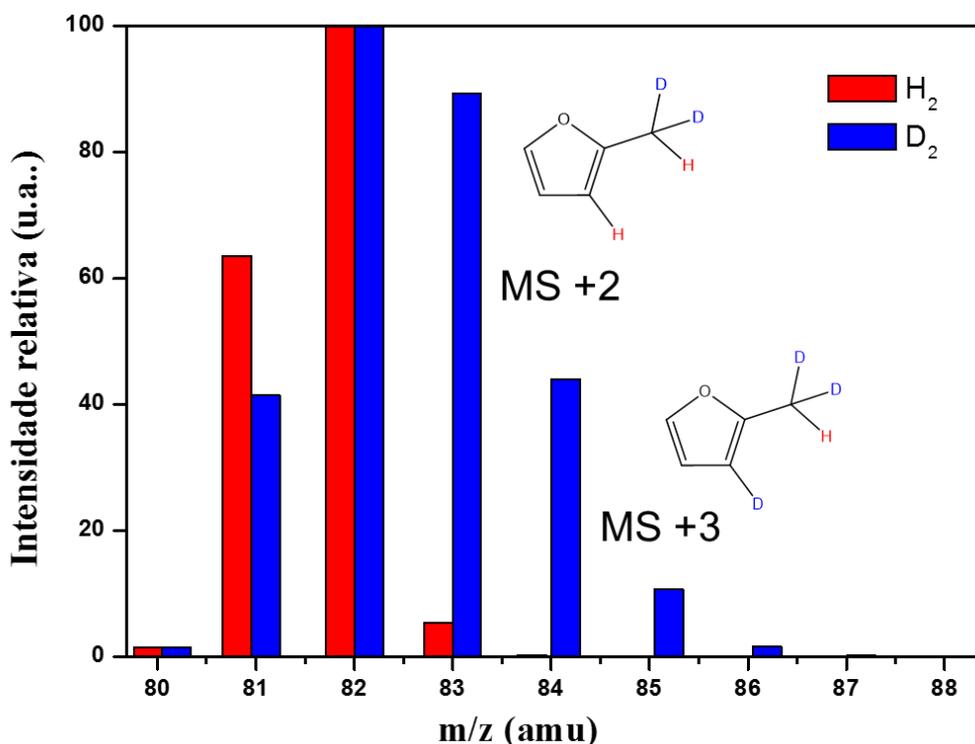


Fonte: Elaborada pelo autor.

A análise dos padrões de fragmentação de massa (Figura 3.13), revelou que até 3Ds são incorporados na molécula de MF produzido na reação de HDO partindo de furfural, resultado que é consistente com a etapa que o anel é ativado (Figura 3.12). O padrão de fragmentação de massa do MF formado a partir do furfural e H_2 mostra um íon parental de 82 amu que é consistente com a biblioteca NIST (Figura 3.13, barras vermelhas). Após a reação com D_2 , em vez de H_2 , foi observado mudanças significativas no espectro de massa, onde os

sinais dos íons 84 amu (MS+2) e 85 amu (MS+3) são aprimorados (Figura 3.13, barras azuis). Este resultado, sugere que existe uma combinação de MF- d_2 e MF- d_3 na mistura reacional de ativação do anel. Dados cinéticos de furfural usando D_2 versus H_2 demonstraram um significativo efeito isotópico cinético (KIE) tanto no consumo de furfural como na formação de MF (Figura 3.11). O KIE notável é inesperado, porque o processo HDO no furfural requer a remoção de ligações C-O, em vez de ligações C-H, no entanto, uma possibilidade é que a transferência do H ou D para o furfural (ou FA) adsorvido do metal é o passo limitante da taxa da reação, uma vez que isso requer a quebra de uma ligação metal-hidrogênio (ou metal-deutério), exibindo diferenças na barreira de energia de cisão da ligação. Alternativamente, pode haver um pequeno KIE afiliado à C3-D (versus C3-H) da cisão da ligação da estrutura ativada por anel na formação de MF, embora acreditamos que essa hipótese de contribuição desta etapa para o KIE seja pequena.

Figura 3.13 - Espectro de massa de MF obtido após a hidroxigenação do furfural para MF. Condições da reação: 1% em massa de furfural em tolueno a 140°C, 1 atm H_2 e 100 mg de catalisador de Ru/RuO_x/C parcialmente oxidado, tempo de reação de 3 horas. Todas as intensidades foram escaladas para 100%.

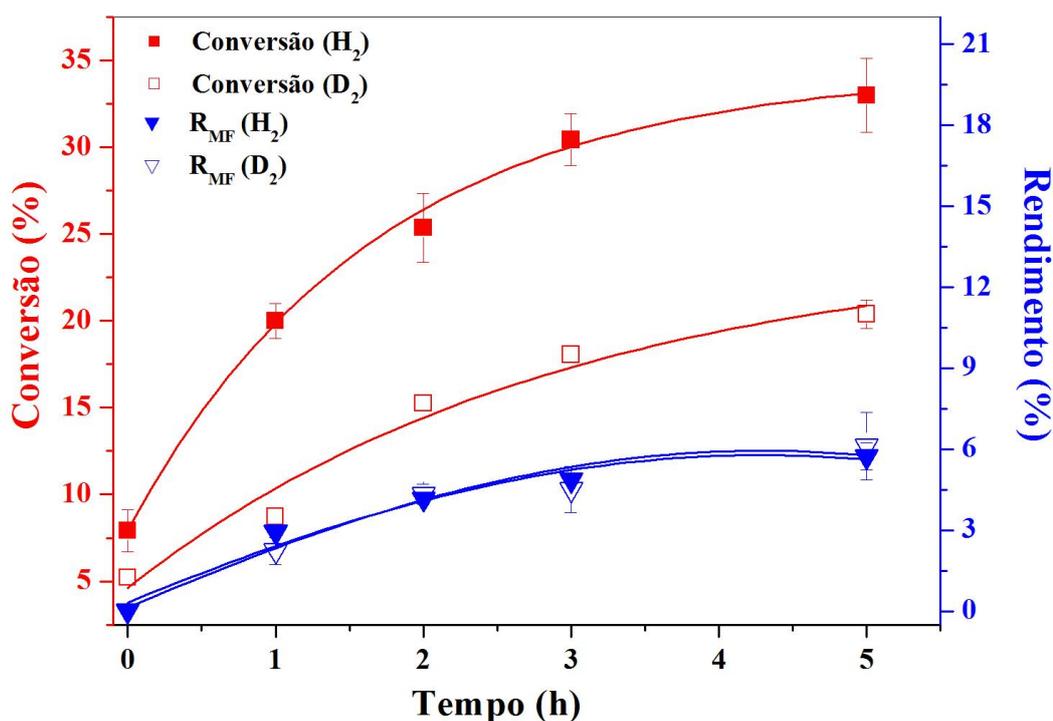


Fonte: Elaborada pelo autor.

3.3.5.2. Hidrogenólise de FA para MF

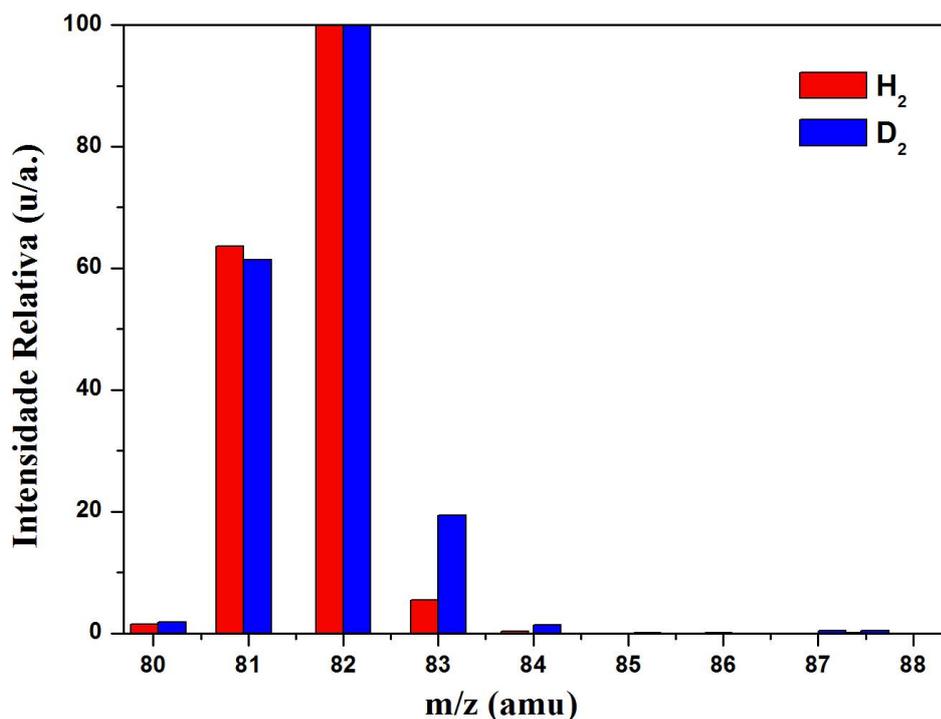
A Figura 3.14 mostra os resultados para a hidrogenólise de FA para MF. É observado que existe KIE por diferenças entre a cinética com H_2 e D_2 , sugerindo que a quebra da ligação C-H é um passo determinante no processo. O rendimento de MF é similar com hidrogênio e deutério, embora a conversão de álcool furfurílico com hidrogênio seja maior que a conversão do álcool com deutério. Isto acontece possivelmente devido a cinética mais rápida com hidrogênio levando a um acréscimo de outros produtos.

Figura 3.14 - Conversão de álcool furfurílico (FA) e rendimento de 2-metilfurano (MF). Dependência entre H_2 e D_2 . Condições Experimentais: 1% em massa de FA em tolueno. Catalisador: 100 mg Ru/RuOx/C (parcialmente oxidado); 1 atm H_2 ou D_2 , temperatura da reação de $90^\circ C$.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 3.15 - Espectro de massa de MF obtido após a hidrogenólise do álcool furfurílico (FA). Condições da reação: 1% em massa de FA em tolueno a 90°C, 1 atm H₂ e 100 mg de catalisador de Ru/RuO_x/C parcialmente oxidado, tempo de reação de 3 horas. Todas as intensidades foram escaladas para 100%



Fonte: Elaborada pelo autor.

Não foi observado mudança no espectro de massa de MF. (Figura 3.15) nos testes com deutério. Isto é um resultado interessante uma vez que na hidrogenólise de FA para MF, supostamente acontece com a quebra da ligação C-OH. Entretanto, a incorporação dos átomos de deutério pode estar ocorrendo nos outros produtos formados.

4 CONVERSÃO DE FURFURAL PARA MF SOBRE CATALISADORES DE Ni E/OU Fe

4.1. Introdução

Com a diminuição dos recursos petrolíferos, combinada com preocupações políticas e ambientais, é grande o interesse em desenvolver processos econômicos e eficientes em termos de energia para a produção sustentável de combustíveis e produtos químicos (CORMA et al., 2007; ALONSO et al., 2010; ANBARASAN et al. 2012; CASONI et al., 2018). Na busca por outras fontes viáveis, uma variedade de recursos alternativos, como gás natural, carvão e biomassa, vem sendo utilizada (HEDGE e NITINKUMAR, 2017). Entre todos estes, a biomassa é um recurso chave porque é neutro em relação ao CO₂, gera menores emissões de gases do efeito estufa e pode ser produzido de forma sustentável (ZHOU et al., 2011; RAGAUSKAS et al., 2006).

Apesar do interesse crescente na biomassa, a presença de grupos funcionais oxigenados dificulta sua transformação em produtos com maior valor agregado. Por outro lado, a reação HDO usando catalisadores metálicos é um método promissor para a produção de combustíveis. Muitos estudos têm sido conduzidos com o objetivo de desenvolver novos materiais seletivos para a produção de DMF ou MF (WANG et al., 2013; JANET et al., 2011; PANAGIOTOPOULOU e VLACHOS, 2014; PANAGIOTOPOULOU et al., 2014). Além disso, essa reação acontece em cascata, o que significa que o número de etapas do processo diminui, o que é interessante para sua aplicação em grande escala.

Em estudo sobre combustão de combustíveis e emissão de poluentes, WANG, et al. (2013) observaram que o MF tem consumo de combustível menor do que o etanol, a emissão de aldeídos é menor que o etanol e a gasolina, e tem a melhor eficiência térmica, conseqüentemente, apresenta o menor consumo, quando comparado com gasolina, etanol e DMF.

Devido a estes fatores, vários catalisadores foram testados na reação HDO (BARBARO et al., 2012; CLIMENT et al., 2011; VAN de VYVER et al., 2011; LUO et al., 2015). No entanto, a seletividade para MF é baixa. Por outro lado, pesquisas adicionais são necessárias para melhorar a estabilidade catalítica e aumentar a seletividade para os produtos de interesse.

Nossos estudos em pesquisas anteriores (PANAGIOTOPOULOU et al., 2014; GILKEY et al., 2015) mostraram que a produção eficiente de 2-metilfurano a partir de furfural acontece de forma mais eficaz quando se utiliza dois tipos de sítios catalíticos: sítio ácido para a hidrogenólise e sítio metálico para a hidrogenação. Estes estudos também fornecem informações sobre propriedades estruturais e eletrônicas de catalisadores bifuncionais para a atualização redutora de oxigenados derivados da biomassa para combustíveis e químicos. Portanto, um dos objetivos deste estudo é encontrar um catalisador que seja capaz de produzir 2-metilfurano ao mesmo tempo que reduza a formação de furano.

Estudos recentes (SITTHISA et al., 2011; HUTCHINGS et al., 2017) mostraram que as ligas bimetálicas podem alterar fortemente os caminhos de reação de HDO do furfural. No presente trabalho, investigaremos a conversão de furfural sobre catalisadores mono e bimetálicos de níquel e/ou ferro, onde amostras com diferentes relações de Ni / Fe foram preparadas em suportes de alumina, sílica e carbono e caracterizadas por técnicas de MEV, EDX, TPR e Isotermas de N₂, para avaliar as mudanças estruturais e texturais, relacionando-as com os testes catalíticos realizados.

4.2. Materiais e Métodos

4.2.1 Reagentes e Solventes

- Etanol – absoluto, para HPLC $\geq 99.8\%$ m/m (Sigma-Aldrich)
- Álcool 2-propanol anidro, 99.5% m/m(Sigma-Aldrich)
- Tolueno para HPLC, 99.9% m/m(Sigma-Aldrich)
- Furfural 99% m/m(Sigma-Aldrich)
- Álcool furfurílico $\geq 98\%$ em massa, FG (Aldrich)
- Furano $\geq 99\%$ em massa (Aldrich)
- Suporte de carbono – carvão ativado, pó – 100 mesh. (Sigma – Aldrich)
- Suporte de sílica – alta área superficial, 3.18 mm, Propriedades: Área superficial: 160m²/g, volume total de poros: 0,5cc/g, tamanho do poro: entre 100 angstrom e 1000 angstrom (Alfa Aesar)
- Suporte de alumínio – alumina, pó (Sigma Aldrich)
- Nitrato de ferro Fe (NO₃)₃.9H₂O P.A. (Sigma-Aldrich).
- Nitrato de níquel Ni (NO₃)₂.3H₂O P.A. (Sigma-Aldrich)
- Água deionizada tipo Milli-Q, 18 μ S/cm de condutividade

4.2.2 Preparação dos catalisadores

Os catalisadores foram obtidos impregnando os suportes de alumina, carbono e sílica mediante o processo de impregnação incipiente. Este método consiste inicialmente na determinação do volume mínimo de impregnação. Para isto, adicionou-se lentamente água, com o auxílio de uma micropipeta, sobre uma quantidade conhecida de suporte (1g), em forma de pó, até que este ficasse totalmente umedecido. Para os suportes de alumina, carbono e sílica, os volumes incipientes obtidos foram 0,9 mL, 4,2 mL e 2 mL, respectivamente.

Uma vez conhecido o volume de impregnação, foram feitas soluções de nitrato de níquel e ferro com uma relação de 10% em massa de suporte/íons metálicos, sendo adicionadas ao suporte, sob constante agitação. Os suportes utilizados foram de alumina, óxido de sílica e carbono, e, após a mistura, a solução foi mantida em temperatura ambiente e agitação por 24 horas. Posteriormente foi colocada na estufa para secagem em uma temperatura de 100 °C. O material foi então calcinado a 450 °C durante 4 horas com taxa de aquecimento de 2 °C/min sob hélio com fluxo de 100 mL/min.

Este procedimento foi utilizado para a preparação de todos os catalisadores com 10% de níquel e/ou ferro nos suportes de carbono, alumina e sílica. Neste trabalho será usada a notação em massa da Tabela 4.1 para os catalisadores:

Tabela 4.1: Nomenclatura para os catalisadores de níquel e/ou ferro sintetizados.

Catalisador	Descrição
10Fe	10% em massa de ferro metálico
3Fe1Ni	10% em massa de ferro e níquel com razão molar de 3 de ferro para 1 de níquel
1Fe1Ni	10% em massa de ferro e níquel com razão molar de 1 de ferro para 1 de níquel
1Fe3Ni	10% em massa de ferro e níquel com razão molar de 1 de ferro para 3 de níquel
10Ni	10% em massa de níquel metálico

4.2.3. Caracterização dos catalisadores

A temperatura de redução dos óxidos foi determinada através de ensaios de redução a temperatura programada (TPR), onde as amostras previamente calcinadas foram introduzidas em um reator de quartzo, sob fluxo de uma mistura redutora (8% v/v de H₂ em N₂), com vazão de aproximadamente 25 mL min⁻¹. Os gases passaram por um “trap” (-20°C) para remover possíveis traços de água. O aumento da temperatura foi programado para uma taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹, desde a temperatura ambiente até aproximadamente 900 °C. O consumo de hidrogênio, para o processo de redução, foi acompanhado por meio de um detector de condutividade térmica.

Para determinar as características texturais do material após o processo de impregnação, utilizou-se um analisador por adsorção gasosa, modelo Autosorb-1C da Quantachrome Instruments. O volume e o diâmetro de poros foram calculados pelo método Barret-Joyner-Halenda (BJH de dessorção) e a área superficial foi calculada pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET). Os experimentos de adsorção/dessorção de nitrogênio foram realizados na temperatura do nitrogênio líquido (77K), e as amostras foram desgaseificadas sob vácuo a 150° C, durante 24 h.

Informações sobre a morfologia do material como tamanho e forma das partículas,

foram obtidas através de análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e EDX, utilizando um microscópio QUANTA 450 FEG – FEI. Para a análise, o material foi fixado em um suporte com auxílio de uma fita dupla face de carbono, então o catalisador recebeu o recobrimento com ouro de 5nm. As especificações como distância do suporte, magnitude de feixe e amplitude estão nas imagens.

4.2.4. Testes de hidroxigenação do furfural para MF

As reações deste trabalho foram conduzidas em um reator de 50mL de aço inox tipo Parr, carregado com 1% de furfural (99% em massa de pureza, Sigma Aldrich), em 24 mL de solvente (2-propanol ou tolueno), usando 100 mg de catalisador pré-tratado de níquel e/ou ferro e uma barra magnética. Uma vez fechado, o reator foi purgado com nitrogênio gasoso 3 vezes antes de ser pressurizado com 300 psig com N₂ e/ou H₂. Depois da preparação, o reator foi imediatamente colocado em aquecimento para uma reação de 3 horas.

A identificação dos produtos em fase líquida foi realizada em um cromatógrafo a gás com espectrômetro de massa (GC/MS, Shimadzu QP2010 Plus). O GC (Shimadzu GC 2010) é equipado com uma coluna capilar HP-INNOWax (30 m×0.25 mm id × 0.50 μm) e interface diretamente para o MS (Shimadzu QP2010 Plus).

A quantificação de produtos líquidos foi conduzida usando cromatógrafo gasoso (GC, Agilent 7890A), equipado com uma coluna capilar HP-INNOWax capillary column (30 m ×0.25 mm id × 0.5 μm) e um detector FID.

Os produtos gasosos foram identificados em um cromatógrafo semelhante, porém com dois detectores FID e TCD. O procedimento para a análise dos produtos gasosos, foi a retirada do gás do reator diretamente para um saco plástico de coleta de amostra e sua imediata injeção no GC.

A conversão do furfural e seletividade dos produtos formados foram calculados a partir do balanço de carbono dos produtos formados em solução, considerando a quantidade inicial e final de furfural.

4.2.4.1- Efeito da razão níquel e ferro em diferentes suportes.

Para estudo do efeito da dosagem dos metais no catalisador, ensaios catalíticos foram realizados com amostras de catalisador contendo 10% de ferro, 10% de níquel e catalisadores bimetálicos nas razões molares de 1:3, 1:1, 3:1 entre os metais níquel e ferro. Estas relações foram estudadas em suportes de alumina, sílica e carbono.

4.2.4.2 – Efeito da concentração de hidrogênio

O efeito da concentração de hidrogênio no processo de hidrodeoxigenação foi avaliado realizando-se ensaios em batelada, para as pressões de 0, 10 e 20 atm de H₂. A pressão total do reator sempre foi mantida em 20 atm, sendo esta ajustada com N₂.

4.2.4.3- Efeito da temperatura

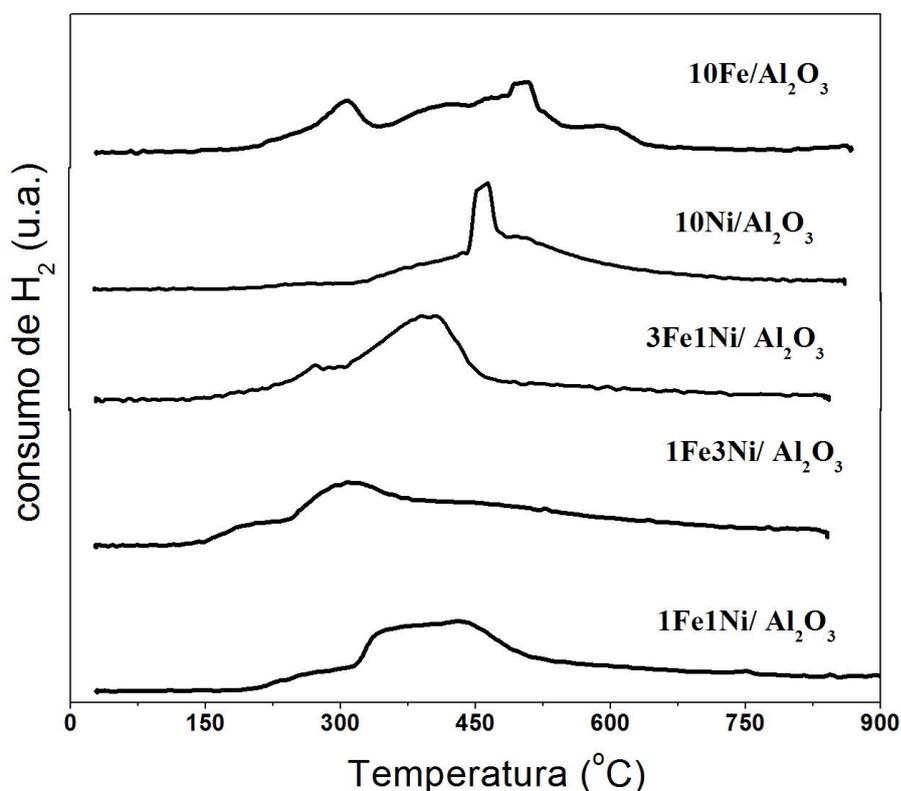
Para o estudo da influência da temperatura no processo catalítico, foram realizados experimentos em batelada, no intervalo de 160 a 220° C.

4.3. Resultados e Discussão

4.3.1. Análises de Redução com Temperatura Programada (TPR)

Os resultados das análises de TPR para os catalisadores suportados em alumina são mostrados na Figura 4.1.

Figura 4.1 - Perfis de Redução Termoprogramada dos catalisadores de níquel e ferro em diferentes proporções suportados em alumina. Condições Experimentais: Fluxo de uma mistura redutora (8% v/v de H₂ em N₂), com vazão de aproximadamente 25 mL min⁻¹ taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹.



Fonte: Elaborada pelo autor.

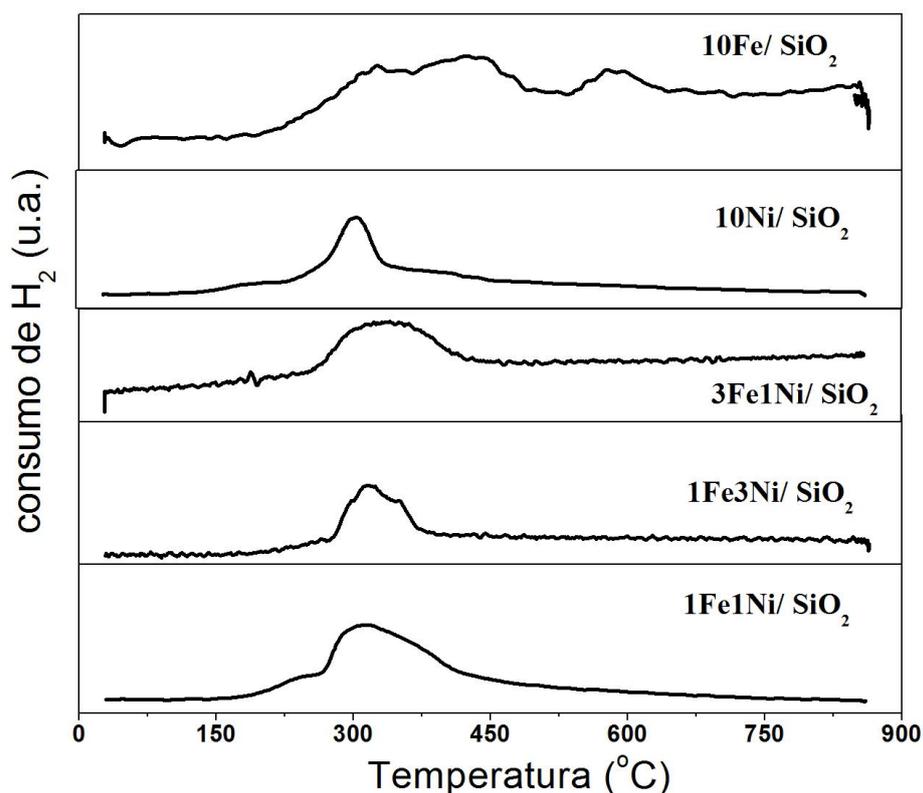
O catalisador monometálico de ferro apresentou uma extensa área de redução, de 270 a 600 °C, possivelmente relacionada as reduções de Fe³⁺ para Fe²⁺ e posterior para Fe⁰. O catalisador de níquel suportado em alumina apresenta um único pico de redução, condizente com outros trabalhos publicados com o mesmo método de preparação (SITTHISA et al., 2011).

Os catalisadores bimetálicos apresentaram uma única área de redução, indicando a eficiência do método de preparação, indicando que possivelmente os metais ferro e níquel estejam distribuídos uniformemente na superfície do suporte. O catalisador bimetálico com

maior teor de níquel, mostrou menor temperatura de redução, resultado condizente com outros trabalhos (SITTHISA et al., 2011) em que a redução consecutiva do Fe^{3+} para Fe^{+2} e posterior para Fe^0 acontece com maior necessidade de hidrogênio, aumentando o intervalo de temperatura do processo.

Os perfis de redução termoprogramada dos catalisadores suportados em sílica, Figura 4.2, mostram para o catalisador monometálico de Fe dois picos de redução. O primeiro, de 280 °C a 450 °C, pode ser atribuído à primeira etapa de redução do óxido de ferro III a óxido de ferro II, possivelmente nesta faixa já ocorra redução para ferro zero nos sítios mais expostos.

Figura 4.2 - Perfis de Redução Termoprogramada dos catalisadores de níquel e ferro em diferentes proporções suportados em sílica. Condições Experimentais: Fluxo de uma mistura redutora (8% v/v de H_2 em N_2), com vazão de aproximadamente 25 mL min^{-1} , taxa de aquecimento de $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, desde a temperatura ambiente até aproximadamente $900 \text{ }^\circ\text{C}$.



Fonte: Elaborada pelo autor.

O segundo pico é mais fino e se inicia em temperatura acima de 500°C , possivelmente relacionada aos sítios mais internos. Já para as amostras contendo níquel em qualquer proporção, observa-se um único pico de redução na faixa entre $270 \text{ }^\circ\text{C}$ e $400 \text{ }^\circ\text{C}$, com

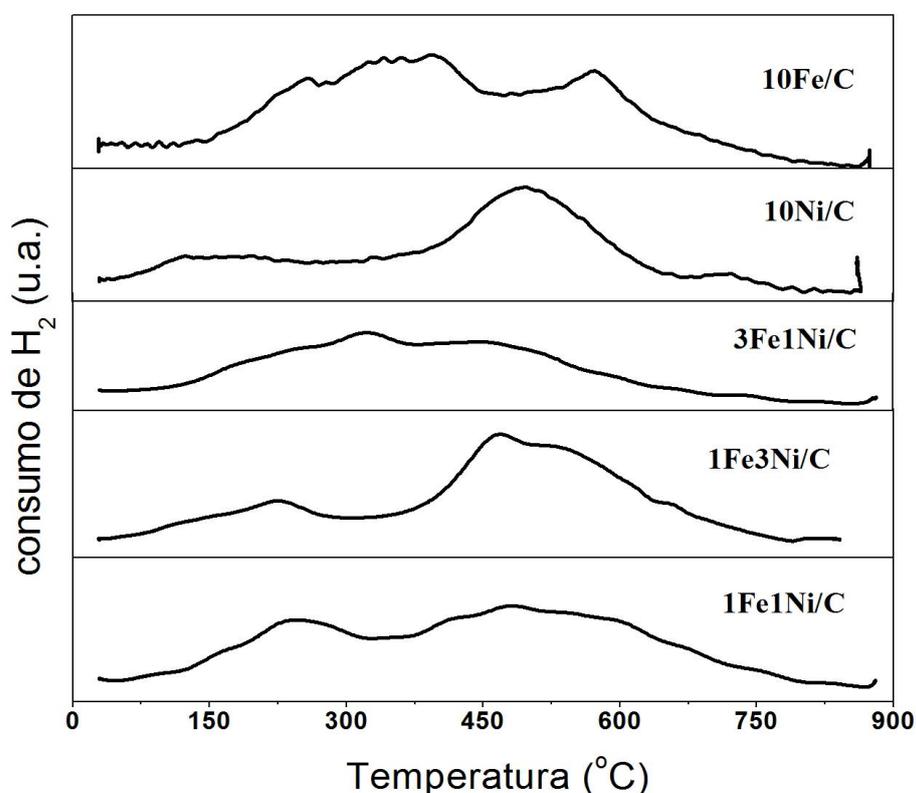
a intensidade dos picos dependente da quantidade de ferro na amostra.

Em relação ao catalisador monometálico de níquel, foi observado, como esperado, um único pico de redução, segundo a reação:



Para os catalisadores bimetálicos de níquel e ferro, a presença de um único processo de redução, em uma faixa mais baixa de temperatura (<500 °C), indica que o método de impregnação incipiente do catalisador permitiu uma maior dispersão e exposição dos dois metais no suporte, diferentemente de outros métodos de síntese (BRAGA, et al., 2009) que podem dificultar a redução dos metais, devido a uma maior interação metal/suporte.

Figura 4.3 - Perfis de Redução Termoprogramada dos catalisadores de níquel e ferro em diferentes proporções suportados em carbono. Condições Experimentais: Fluxo de uma mistura redutora (8% v/v de H₂ em N₂), com vazão de aproximadamente 25 mL min⁻¹ taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹, desde a temperatura ambiente até aproximadamente 900 °C.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Os perfis de redução termoprogramada dos catalisadores suportados em carbono,

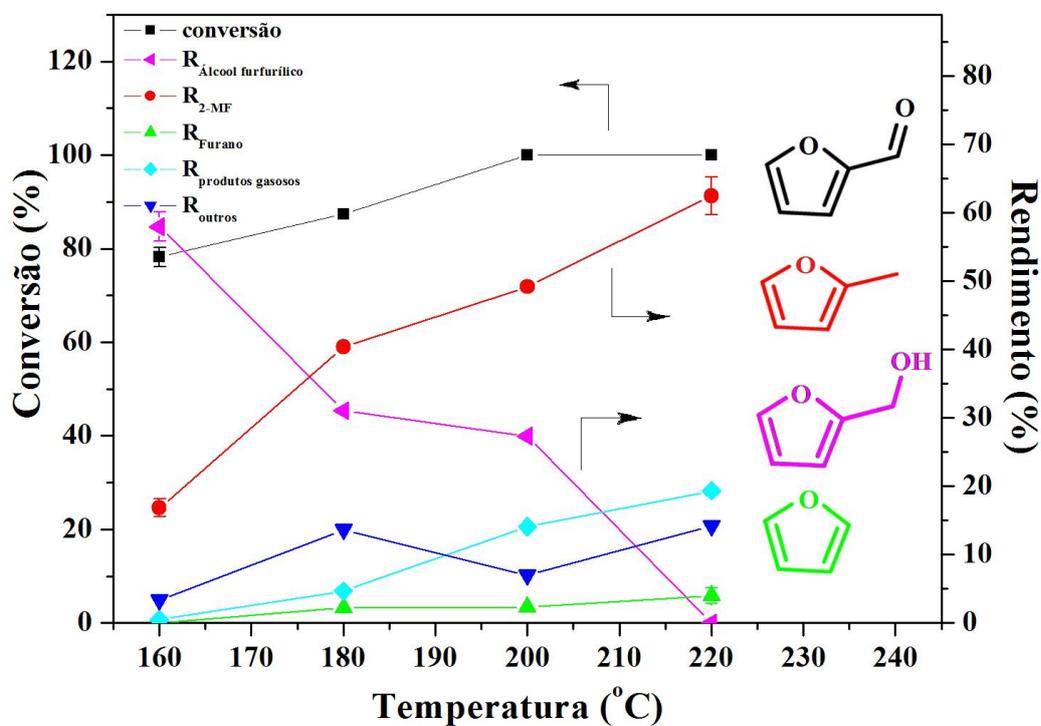
Figura 4.3, mostram uma grande faixa de redução ou até dois picos de redução, diferentemente dos outros suportes estudados. Possivelmente essa característica é devido à alta área superficial e volume de poros desse suporte, quando comparado aos suportes de alumina e óxido de silício.

A grande faixa de redução dos catalisadores (180° a 600°) e ausência de picos bem resolvidos, pode ser um indicativo da boa dispersão e mistura dos metais no suporte, com metais mais internos e outros mais expostos na superfície. Estas características, boa dispersão e alta área superficial, podem ser um indicativo de melhor desempenho dos catalisadores durante os testes catalíticos.

4.3.2. Otimização das condições da reação.

Para um melhor entendimento da reação, inicialmente realizaram-se estudos do efeito da temperatura e pressão de H_2 , utilizando catalisador bimetálico de Ni e Fe na proporção de 1:1, suportado em alumina.

Figura 4.4 - Conversão de furfural (FUR) e rendimento dos produtos. MF, furano, produtos gasosos, álcool furfurílico. Condições experimentais: 1 wt.% FUR em IPA. Reações foram conduzidas em um reator de aço de 50mL, tempo de reação: 3h, pressurizado para 20 atm com gás hidrogênio, intervalo de temperatura: 160-220°C.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Observa-se nos resultados da Figura 4.4 que os experimentos nas temperaturas de 200 e 220° C apresentaram conversão do furfural de 100%. O produto principal a partir de 180° C é o MF e o seu rendimento apresenta dependência com a temperatura, indicativo da hidrogenólise ocorrer em altas temperaturas.

Em 160° C, o produto principal é o álcool furfurílico que é o intermediário da reação de hidrodeoxigenação do furfural para MF, então possivelmente com um tempo maior de reação a quantidade de MF iria aumentar.

Comparando a temperatura de 160 °C com temperaturas superiores, pode-se confirmar a proposta do álcool furfurílico ser intermediário na formação de MF, uma vez que sua quantidade diminui com o aumento da temperatura, enquanto o inverso é observado acontecendo com o 2-metilfurano, confirmando que a etapa de hidrogenólise é fortemente dependente da temperatura.

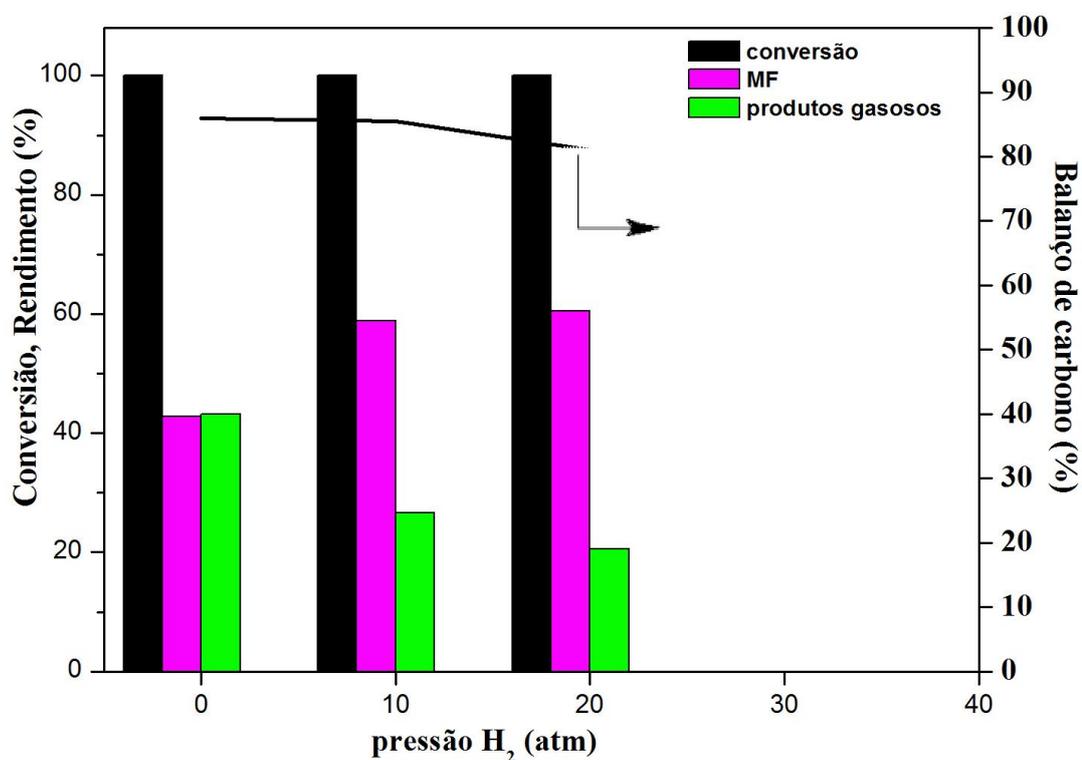
A quantidade de furano não sofreu grandes variações com o aumento da temperatura, indicando que o catalisador é pouco seletivo para este produto e corrobora com trabalhos publicados (SITTHISA et al., 2011). Onde foi utilizado temperaturas maiores que 300°C e atmosfera de nitrogênio para o processo de produção do furano a partir da descarbonilação do furfural. A seletividade para a etapa de hidrogenação ou descarbonilação foi reportada como dependente do tamanho e forma dos metais, tipo de suporte utilizado, condições da reação e promotores (PUSHKAREV et al., 2012).

Recentemente, metais de Ni e Fe foram relatados como eficientes no processo de hidrodeoxigenação (HDO), onde consegue-se promover uma remoção seletiva do oxigênio nos carbonos C2 e C3 em grupos furânicos. Assim, um estudo mais aprofundado da influência de cada um destes metais é necessário no estudo da conversão de furfural para 2-metilfurano.

Em relação ao efeito da pressão mostrado na Figura 4.5, em todos os testes, a conversão de furfural foi igual a 100%, porém a seletividade para MF aumenta com uma maior disponibilidade de hidrogênio. Na ausência de hidrogênio e utilizando 20 atm de nitrogênio, isto é, sem hidrogênio (teste de 0 atm), o rendimento foi de 42% enquanto, com 10 atm de hidrogênio foi de 58% e com 20 atm foi de 62%.

Em todos os testes observou-se produtos em fase gasosa, os quais foram identificados (informação suplementar) e sugerem a formação de hidrocarbonetos provenientes da abertura do anel furânico. A análise dos produtos também revelou a presença de monóxido de carbono e furano, o que indica a perda da carbonila do furfural, sendo formados o furano e o monóxido de carbono.

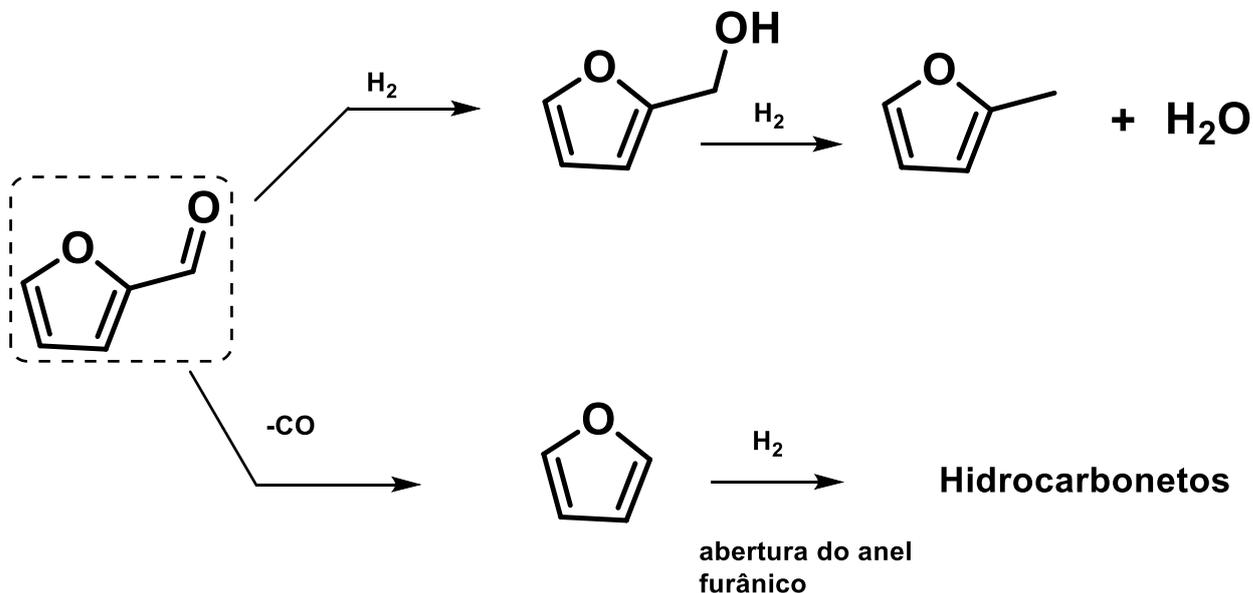
Figura 4.5 - Conversão de furfural (FUR) e rendimento dos produtos. MF, produtos gasosos. Condições experimentais: 1 wt.% FUR em IPA. Reações foram conduzidas em um reator de aço de 50mL, tempo de reação: 3h, pressurizado para 20 atm com hidrogênio e/ou nitrogênio. Temperatura da reação = 220 °C.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Segundo a sugestão de mecanismo (Figura 4.6), o furfural pode gerar produtos por duas etapas. Na primeira, ocorre hidrogenação para álcool furfurílico e posterior hidrogenólise para 2-metilfurano e água. Outra possibilidade é a perda da carbonila com formação de furano, que pode ainda, na presença de hidrogênio, promover a abertura do anel furânico e formação de hidrocarbonetos.

Figura 4.6 - Produtos originados da conversão de furfural, baseado nos produtos identificados da reação com catalisadores de níquel e/ou ferro suportados em alumina.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Observou-se pelo teste com 0 atm de hidrogênio, uma quantidade maior de produtos em fase gasosa, possivelmente devido a produção de hidrogênio ser mais lenta (apenas fonte indireta de hidrogênio), direcionando para os processos de hidrogenação e descarbonilação.

No teste de 20 atm a quantidade de produtos gasosos é menor, enquanto a quantidade de MF é a maior da série. Isso reforça a existência dos dois caminhos para a formação de produtos derivados do furfural. Além disso, nota-se que a presença de uma quantidade maior de hidrogênio disponível no início da reação, favorece a formação de 2-metilfurano sobre os catalisadores estudados, indicando uma boa seletividade desses materiais para a produção de MF.

4.3.3. Efeito do Fe/Ni na reação HDO do furfural

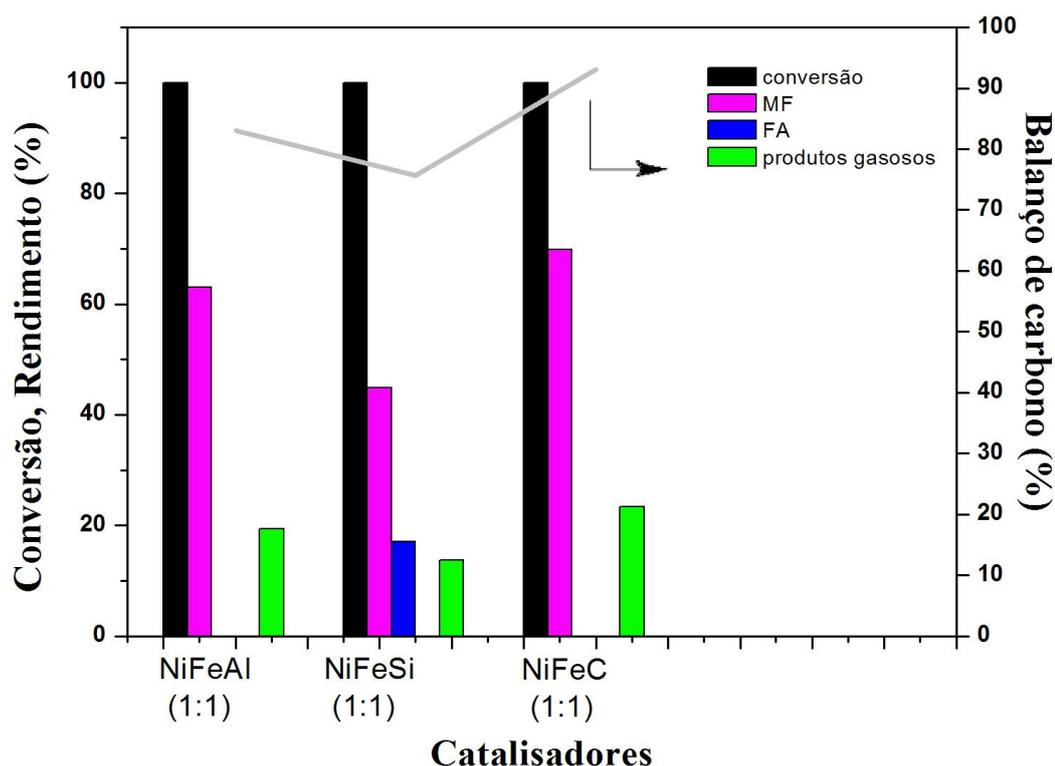
Uma clara melhoria no rendimento de 2-metilfurano é observado sobre os catalisadores bimetálicos, verificado nos resultados apresentados na Tabela 4.2. Ao mesmo tempo, o rendimento de furano sofreu um forte decréscimo (<1%) nestes catalisadores. Em todos os suportes os melhores catalisadores são os bimetálicos com proporção de 1:1, em relação a conversão e rendimento para MF. Os catalisadores com ferro foram os menos ativos, resultado esperado segundo trabalho de SITTHISA et al. (2011), com baixa atividade do catalisador de ferro, e que o catalisador de níquel possui um baixo rendimento para MF.

Tabela 4.2: Resumo da conversão de furfural e rendimento para MF para catalisadores de Ni e/ou Fe em suportes de alumina, sílica e carbono. Condições da reação: 1 wt.% FUR em 2-propanol (IPA). Reações foram conduzidas em um reator de aço de 50mL, tempo de reação: 3h, pressurizado para 20 atm com gás hidrogênio. Temperatura: 160° C.

Catalisadores Ni/Fe (razão)	Carbono		Alumina		Sílica	
	Conversão	Rendimento (%MF)	Conversão	Rendimento (%MF)	Conversão	Rendimento (%MF)
Ni	45,12	0	75,34	0	10,02	0
3Ni1Fe	58,30	1,78	60,75	8,29	55,7	2,55
1Ni1Fe	61,89	5,25	78,2	16,86	89,29	3,07
1Ni3Fe	52,69	2,25	63,2	2,78	32,06	0
Fe	33,08	0	56	0	10,45	0

Para um estudo mais aprofundado das propriedades dos catalisadores, decidiu-se escolher as melhores proporções de cada suporte, então foram os catalisadores de 1Ni1Fe suportados em carbono, alumina e sílica. Inicialmente, realizaram-se testes na temperatura de 220°C (Figura 4.7), no intuito de aumentar o processo de hidrogenólise, consequentemente a produção de 2-metilfurano.

Figura 4.7 - Conversão de furfural (FUR) e rendimento dos produtos. MF, produtos gasosos, álcool furfurílico. Condições experimentais: 1 wt.% FUR em IPA. Reações foram conduzidas em um reator de aço de 50mL, tempo de reação: 3h, pressurizado para 20 atm com gás hidrogênio. Temperatura da reação = 220 °C



Fonte: Elaborada pelo autor.

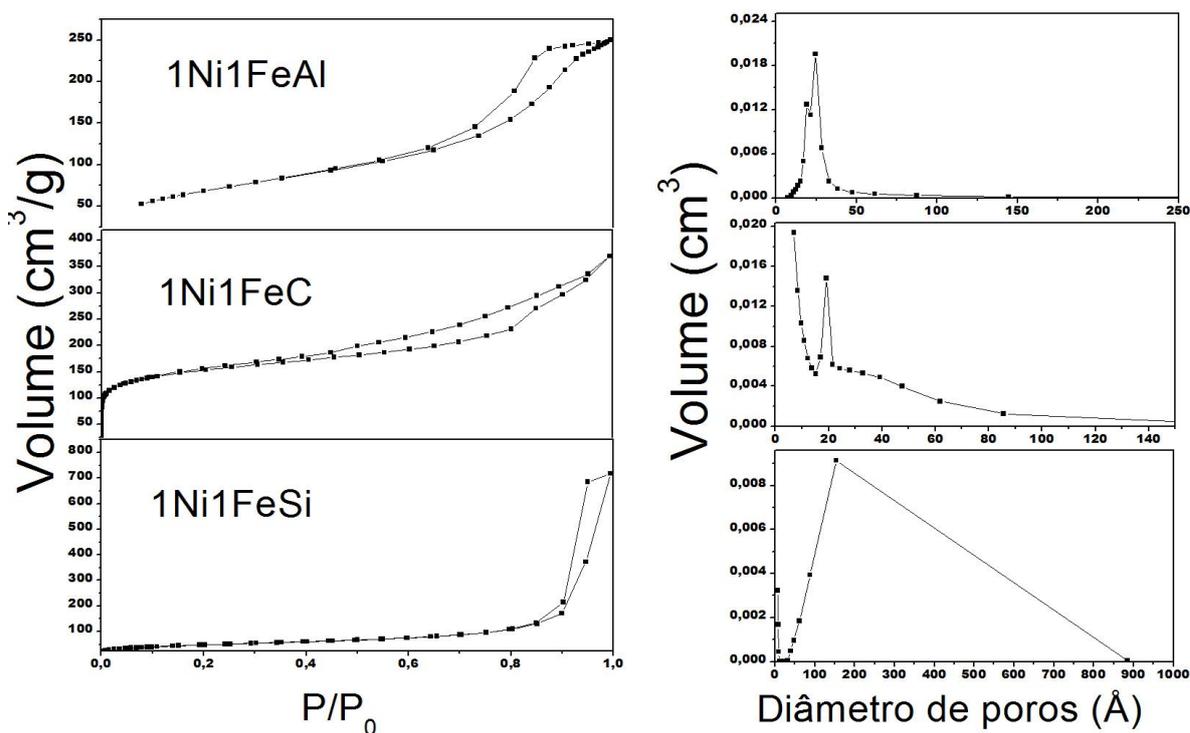
De acordo com os resultados da Figura 4.7, os catalisadores bimetálicos nessas condições apresentaram conversão de 100% de furfural, com baixo rendimento de furano (<1%) e com alto rendimento de MF em todos eles, sendo que nos catalisadores suportados em alumina e carbono, o rendimento para MF foi de 63% e aproximadamente 70%, respectivamente. Foi observado produção de produtos gasosos em todos os catalisadores, possivelmente este resultado tenha relação com o efeito doador do H₂ produzir uma diferente distribuição dos produtos de quando se utiliza apenas 2-propanol como doador (Capítulo 03). Além disso, o balanço de carbono de modo geral foi elevado para esses catalisadores.

Apenas no catalisador suportado em sílica foi observado presença de álcool furfurílico, onde provavelmente com mais tempo de reação, esse álcool fosse convertido a 2-metilfurano. Isto indica que este catalisador é o mais lento da série, porém um rendimento

semelhante para MF pode ser alcançado em um tempo maior de reação, uma vez que não foi identificado THFA, reforçando que o processo de hidrogenólise é determinante para essa série de catalisadores.

Os resultados experimentais indicaram que a atividade e seletividade do catalisador suportado em carbono é superior aos catalisadores suportados em alumina e sílica nas mesmas condições de reação. Para descobrir uma das causas desta diferença, foi realizada a caracterização da estrutura porosa, conforme resumido na Figura 4.8 e Tabela 4.3. Pode-se concluir que um dos motivos principais é a área superficial, tendo o suporte de carbono a maior área, onde uma maior superfície e um diâmetro de poros razoáveis (0,69nm), que facilita a difusão dos reagentes e produtos da reação, portanto a reação se completa de forma mais rápida e possui uma maior conversão.

Figura 4.8 - a- Isotermas de adsorção/desorção de N₂ dos catalisadores; b- curvas de distribuição do diâmetro de poros dos catalisadores (calculada usando o modelo BJH).



Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 4.3. Propriedades texturais dos catalisadores bimetálicos de 1Ni1Fe suportados em alumina, sílica e carbono.

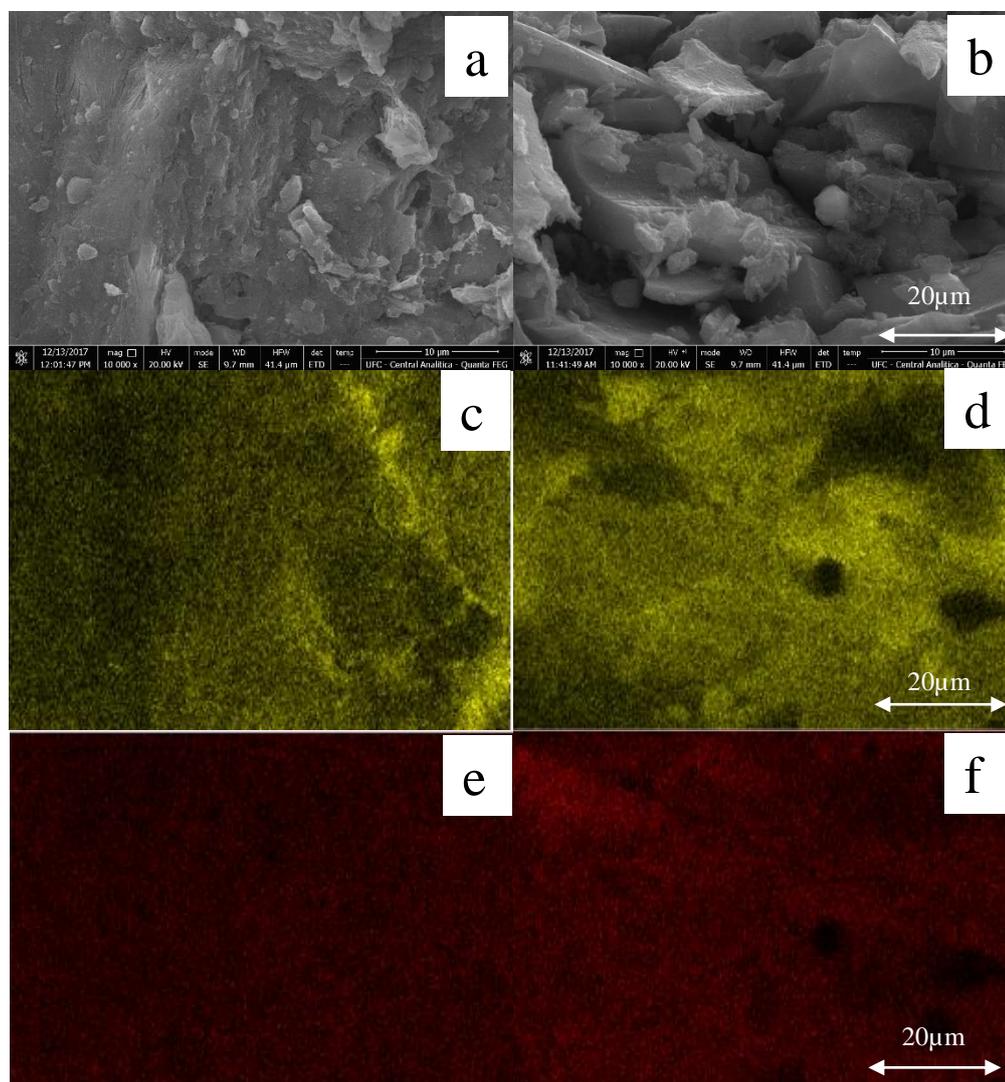
Catalisador	Área superficial (m ² g ⁻¹)	Volume de poros (cm ³ g ⁻¹)
1Ni1FeAl	288	0,40
1Ni1FeSi	174	1,11
1Ni1FeC	511,3	0,48

Resultado interessante foi observado na análise da amostra suportada em sílica, em que foi observado o maior poro, porém com área bem menor que o suporte de carbono. Isto pode sugerir que a menor atividade dos catalisadores de sílica seja devido à sua propriedade de área baixa e sua redução completa na temperatura de ativação, enquanto nos catalisadores suportados em alumina e carbono a redução não foi completa, existindo sítios de Lewis.

Em relação aos catalisadores suportados em carbono, a redução ocorre em uma faixa maior de temperatura (Figura 4.3), além de sua alta área superficial, aumentando a dispersão dos sítios. Adicionalmente, embora o carvão ativado seja considerado um material inerte, em comparação a outros suportes catalíticos, como a alumina e a sílica, sua interface tem uma quantidade considerável de sítios ativos. Tais sítios são provenientes de valências insaturadas das bordas do sólido e dos defeitos existentes nas camadas grafíticas (OUBAL et al., 2010).

Os catalisadores bimetálicos preparados por impregnação incipiente foram analisados por microscopia eletrônica de varredura e os metais foram mapeados na superfície do catalisador por EDX (espectroscopia de raios x por energia dispersiva), Figura 4.9. A presença de cavidades ou poros é maior na amostra suportada em carbono, um indicativo de sua maior porosidade, resultado confirmado pela análise de isotermas de N₂ (Tabela 4.3).

Figura 4.9 - Imagens de MEV (a) 1Ni1Fe/Al e (b) 1Ni1Fe/C e mapeamento dos metais níquel (c e d) e ferro (e e f) preparados pelo método de impregnação incipiente



Fonte: Elaborada pelo autor.

O mapeamento dos metais mostra que eles estão em geral bem distribuídos no suporte, sem nenhuma aglomeração visível de ferro e níquel, destacando o método de síntese utilizado para que os catalisadores obtivessem uma maior dispersão dos metais na superfície, confirmando resultados prévios de análise de redução com temperatura programada (TPR) para essas amostras que indicou uma boa dispersão dos metais nos suportes.

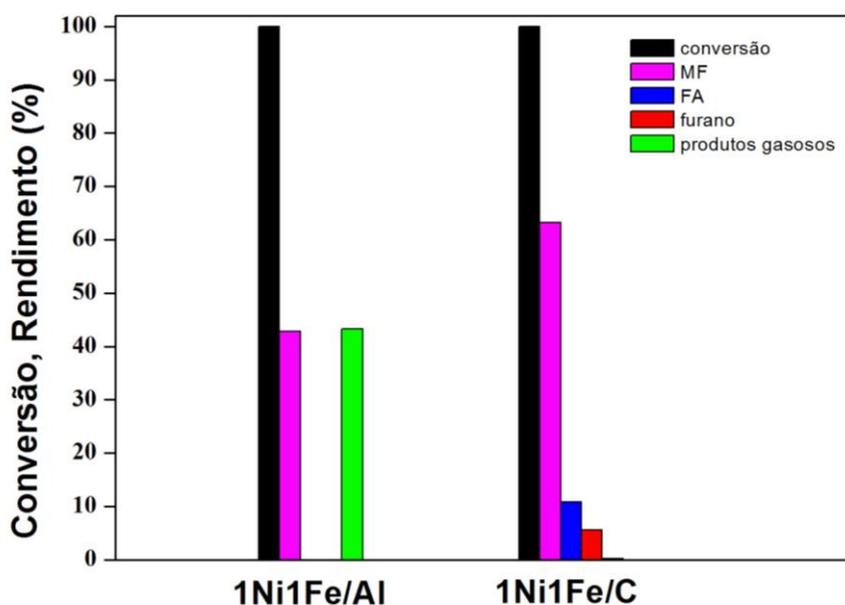
4.3.4. Efeito do 2-propanol como doador de hidrogênio

Como o hidrogênio é necessário como reagente na reação de hidrodeoxigenação, a maioria dos trabalhos utiliza o sistema sob atmosfera de hidrogênio molecular. No entanto, o

uso de hidrogênio sob alta pressão apresenta algumas desvantagens importantes, como: (1) baixa solubilidade em soluções aquosas ou orgânicas, (2) disponibilidade do hidrogênio em locais remotos, (3) baixa densidade e a alta difusividade tornam-se ainda um problema caro para o transporte e armazenamento (GANDARIAS et al., 2013), pois encarece o processo.

Uma rota alternativa é a conversão de furfural para MF por transferência catalítica de hidrogênio (CTH), utilizando um álcool como doador de hidrogênio. O uso de álcoois é interessante por não serem corrosivos, podendo atuar como reagentes e solventes e sua obtenção pode ser realizada de forma sustentável a partir da biomassa. Trabalhos recentes, relatam o uso de 2-propanol sob catalisadores de Ru/C obtendo conversão de 95% de furfural (PANAGIOTOPOULOU e VLACHOS, 2014) com 61% de rendimento para MF, a 180 °C. No presente estudo, investigamos o uso de 2-propanol como doador de hidrogênio, sobre catalisadores bimetálicos de Ni/Fe na proporção de 1;1 suportados em carbono e alumina (Figura 4.10).

Figura 4.10 - Conversão de furfural (FUR) e rendimento dos produtos. MF, produtos gasosos, álcool furfurílico. Condições experimentais: 1 wt.% FUR em IPA. Reações foram conduzidas em um reator de aço de 50mL, tempo de reação: 3h, pressurizado para 20 atm com nitrogênio Temperatura da reação = 220 °C.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Os dois catalisadores apresentaram conversão de 100%. Vale destacar que os dois catalisadores apresentaram alto rendimento para MF, tendo o catalisador suportado em carbono maior rendimento, aproximadamente 63%. Resultado interessante, uma vez que não se utilizou hidrogênio molecular como fonte de hidrogênio. A produção de furano foi baixa (aproximadamente 5%), não sendo observado no catalisador suportado em alumina e identificou-se álcool furfurílico no catalisador 1Ni1Fe/C com rendimento aproximado de 10%, indicativo que a reação ainda está se processando. Os dois catalisadores apresentaram bom balanço de carbono com cerca de 80% dos produtos identificados.

Tabela 4.4. Produtos gasosos, carbono e alumina.

Catalisador	Metano	Etano	Propano	Propeno	Balanço de carbono
1Ni1Fe/C	0,21	0	0	0	79,82
1Ni1Fe/Al	42,07	1,1	0,1	0,06	86,09

Na análise dos produtos gasosos (Tabela 4.4), observou-se um resultado interessante, nenhum produto C5 foi observado, indicando que os produtos gasosos derivam principalmente do furano, em vez do furfural ou álcool furfurílico (Figura 4.6). Hidrocarbonetos C1, C2 e C3 foram observados, sendo que a produção desses hidrocarbonetos mais leves depende das taxas relativas de clivagem da ligação C-C, reação de desidratação e hidrogenação (SITTHISA, et al., 2011). Além disso, foi observado uma grande quantidade de CH₄ no catalisador suportado em alumina, que pode ter sido formado durante a hidrogenação de CO ou CO₂ derivados da reforma de intermediários da reação do furfural sobre catalisadores de níquel sob alta pressão. Não foi observado alcanos C5 e superiores, enquanto que C3 e inferiores são derivados da abertura do anel furânico via hidrogenólise. No catalisador suportado em carbono foi observado uma baixa quantidade de produtos gasosos (<1%), estando a reação direcionada mais para produtos líquidos, acontecendo de forma principal o processo de hidroxidação para 2-metilfurano, sugerindo que o catalisador 1Ni1Fe suportado em carbono é seletivo para a ligação C=O ao invés da ligação C-C.

Uma comparação entre os catalisadores NiFe/Al e NiFe/C (melhores da série de catalisadores) e outros catalisadores utilizados para a produção de MF via reação de HDO do furfural em fase líquida é um desafio porque (i) as condições da reação empregadas variam entre os diferentes trabalhos, (ii) a taxa de conversão pode mudar com o tempo devido a desativação, (iii) inibição de algum produto e a (iv) quantidade dos sítios ativos não é conhecida.

Baseado nessas condições, os catalisadores sintetizados de Ni e Fe na proporção de 1:1 suportados em carbono e alumina foram comparados em relação a conversão e rendimento para MF com outros catalisadores na literatura (Tabela 4.5).

Observa-se que o desempenho catalítico dos catalisadores sintetizados nesse trabalho está entre os melhores. Adicionalmente, a metodologia utilizada na síntese dos catalisadores evita o uso de substâncias tóxicas como o cromo e não utiliza metais nobres, diminuindo o custo do processo, assim o método pode ser considerado simples e seguro para um aumento de escala.

Tabela 4.5 - Trabalhos representativos na hidroximetilação de furfural para MF, usando catalisadores sólidos.

Número	Catalisador	Condições da reação	Conv. (%)	Rendimento MF (%)	Ref.
1	Cu/Fe -	220°C, 90 bar de H ₂	99,4	51,1	YAN, 2014
2	5%Pd/C	150 °C, 20 bar de H ₂ , em tolueno	41,2	8,90	YU, 2011
3	Cu-Zn/Al	225 °C, 6 h, H ₂ :(FFA + BDO) = 13:1, BDO/FFA = 1:1	99,9	92,9	YANG, 2004
4	Pt/C	180°C, 10 bar de H ₂	100	5	HRONEC, 2012
5	2%Pt/TiO ₂ /MgO	250 °C, HLSV = 2 h ⁻¹ , H ₂ /furfural = 2 mol/mol)	50,4	5,9	KIJENSKI, 2002
6	Ru/C	180° C em 2-propanol	95	61	PANAGIOTOPOULOU, 2014
7	1Ni1Fe/Al	220° C em 2-propanol	100	43	Deste trabalho
8	1Ni1Fe/C	220° C em 2-propanol	100	63	Deste trabalho
9	1Ni1Fe/C	220°C, 20 bar de H ₂	100	70	Deste trabalho

Solventes, BDO: 1,4-butanediol, FFA: furfural.

5 CONCLUSÕES GERAIS

O objetivo desta tese foi avançar na tecnologia de produção de 2-metilfurano a partir de furfural, estudando a química da reação, abordando aspectos como mecanismo MPV e CTH de transferência de hidrogênio e redução de carbonilas. Neste trabalho, também foram desenvolvidos e otimizados catalisadores para a reação proposta.

Para obter uma compreensão fundamental do papel do doador de hidrogênio, examinamos a reação de hidrodeoxigenação de furfural para MF e a hidrogenólise de álcool furfurílico para MF. Foram avaliados o efeito da temperatura, solventes e experimentos de marcação isotópica foram realizados para investigar os produtos intermediários e finais da reação utilizando fonte direta de hidrogênio molecular, comparando com resultados publicados utilizando 2-propanol como doador de hidrogênio (fonte indireta). Em temperaturas elevadas, a reação de hidrodeoxigenação do furfural é favorecida, sendo o 2-metilfurano o principal produto. Em baixas temperaturas, não foi observado MF, enquanto o furano é o principal produto. Não foi observado nenhuma quantidade de álcool furfurílico (FA) em qualquer intervalo de temperatura.

Quando se realizou a reação a partir de FA, observou-se a formação de dímeros, éteres e possivelmente oligômeros. No mesmo intervalo de temperatura, a conversão de FA foi cerca de três vezes maior que a conversão quando se utiliza furfural como material de partida e em todas as temperaturas examinadas o MF é o produto principal. No entanto, o balanço de carbono foi baixo, possivelmente devido a formação de compostos maiores não identificados. Em relação aos solventes, o 2-propanol aumentou a conversão em relação ao tolueno, embora também tenha aumentado a formação de produtos indesejáveis.

Os estudos de marcação isotópica revelaram que existe um efeito isotópico significativo, sugerindo que a transferência de hidrogênio ou deutério para o metal é a etapa limitante da velocidade da reação, também pode ser sugerido que a etapa de ativação do anel furânico para MF é a etapa limitante. A partir desses resultados, sugeriu-se então um mecanismo de reação para quando se utiliza hidrogênio molecular como fonte de hidrogênio para a reação. Além disso, o uso de H₂ molecular pode impactar drasticamente na seletividade dos produtos.

Em outro estudo, para alcançar um alto rendimento de 2-metilfurano a partir do furfural, deve existir uma rápida hidrogenação com posterior hidrogenólise, sem formação de furano e CO. Para esses experimentos uma gama de catalisadores de ferro e/ou níquel suportados em alumina, sílica e carbono foram sintetizados, caracterizados e avaliados na reação de conversão de furfural para MF com 2-propanol e/ou hidrogênio molecular.

O rendimento para MF é dependente da proporção entre níquel e ferro, sendo função também das propriedades texturais dos catalisadores. Em catalisadores monometálicos não foi observado a obtenção de MF, onde a presença de um segundo metal parece alterar a superfície do catalisador de modo a favorecer a reação de hidrogenólise para MF. Para os catalisadores bimetálicos a melhor proporção foi de 1:1 para os três suportes.

Em relação a temperatura, o MF é o principal produto a partir de 180°C, enquanto em temperaturas inferiores foi observado álcool furfurílico, porém a hidrogenólise não é favorecida nessas temperaturas para esse tipo de catalisador. Um aumento na concentração de hidrogênio proporcionou um aumento no rendimento de MF, possivelmente pela maior disponibilidade de hidrogênio na superfície do catalisador.

O melhor catalisador da série foi o 1Ni1Fe/C, apresentando conversão de 100% e rendimento para MF de 70% na presença de hidrogênio molecular e de 63% quando se utilizou 2-propanol como doador de hidrogênio, resultado superior à de outros catalisadores publicados.

Análise de isotermas de N₂ revelaram que esse catalisador tem a maior área superficial e análise de MEV/EDX revelaram uma boa dispersão dos metais sobre esse suporte, fatores que facilitam a difusão de reagentes e produtos nos sítios catalíticos.

REFERÊNCIAS

- AGARWAL, U., Raman imaging to investigate ultrastructure and composition of plant cell walls: Distribution of lignin and cellulose in black spruce wood (*Picea mariana*), *Planta* v. 224, p. 1141- 1153, 2006.
- ALONSO, D.M., BOND, J.Q., Dumesic, J.A., Catalytic conversion of biomass to biofuels *Green Chem.*, v.12, p. 1493, 2010.
- ANBARASAN, P., BAER, Z.C., SREEKUMAR, S., GROSS, E., BINDER, J.B., BLANCH, H.W., CLARK, D.S., TOSTE, F.D., Integration of chemical catalysis with extractive fermentation to produce fuels, *Nature*, v. 491, p. 235-239, 2012.
- ANP
Disponível no link: <http://www.anp.gov.br> - pagina acessada em 19/12/2017.
- AUTOMOTIVE FUELS, Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2007.
- AYCOCK, D. F., Solvent Applications of 2-Methyltetrahydrofuran in Organometallic and Biphase Reactions, *Org. Process Res. Dev.*, v. 11, p. 156–159, 2007.
- BARBARO, P., LIGUORI, F. LINARES, N., MARRODAN, C.M., Heterogeneous bifunctional metal/acid catalysts for selective chemical processes, *Eur. J. Inorg. Chem.*, v. 24, p. 3807–3823, 2012.
- BERNDES, G., HANSON, J., Bioenergy expansion in the EU: Cost-effective climate change mitigation, employment creation and reduced dependency on imported fuels *Energy Policy*, v. 35, p. 5965 –5979, 2007.
- BIOMASSA E BIOENERGIA, 2016
Disponível no link: http://www.biomassabioenergia.com.br/noticia/petrolina-tera-a-primeira-usina-de-biomassa-do-nordeste/20130228140232_J_890 - pagina acessada em 19/01/2016.
- BORONAT, M., CONCEPCION, P., CORMA, A., RENZ, M. Peculiarities of Sn-Beta and potential industrial applications *Catal. Today.*, v. 121, p. 39-44, 2007.
- BORONAT, M., CORMA, A., RENZ, M., Mechanism of the Meerwein–Ponndorf–Verley–Oppenauer (MPVO) Redox Equilibrium on Sn– and Zr–Beta Zeolite, *Catalysts J. Phys. Chem. B.*, v. 110, 21168-21174, 2006.
- BOZELL, J. J.; PETERSEN, G. R. Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates - the US Department of Energy's Top 10 revisited. *Green Chemistry*, Cambridge, v. 12, p. 539 - 554, 2010.
- BRAGA, T.P., LONGHINOTTI, E., PINHEIRO, A.N., VALENTINI, A., Synthesis of hybrid spheres for the dehydrogenation of ethylbenzene in the presence of CO₂ *Applied Catalysis A:*

General v. 362 p. 139–146, 2009.

BRODEUR G, YAU E, BADAL K, COLLIER J, RAMACHANDRAN KB, RAMAKRISHNAN S. 2011. Chemical and physicochemical pretreatment of lignocellulosic biomass: a review. *Enzyme Res.*, v. 2011, p. 1-17, 2011.

BRUICE, P. Y. *Química Orgânica*. v. 1. 4 ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2006.

BUCKERIDGE, M.S., SANTOS, W.D., SOUZA, A.P. (2010) As rotas para o etanol celulósico no Brasil. In: Cortez, L.A.B. (coordenador) *Bioetanol de cana-de-açúcar: P&D para produtividade e sustentabilidade*. São Paulo: Blucher.

BUI, L., LUO, H., GUNTHER, W.R., ROMÁN-LESHKOV, Y., Domino reaction catalyzed by zeolites with Brønsted and Lewis acid sites for the production of γ -valerolactone from furfural, *Angew. Chem. Int. Ed.*, v. 52, p. 8022-8025, 2013.

BURNETTE, L.W., JOHNS, I.B., HOLDREN, R.F. HIXON, R.M., “Production of 2-Methylfuran by Vapor- Phase Hydrogenation of Furfural,” *Ind. Eng. Chem.*, v. 40, p. 502–505, 1948.

CARVALHEIRO F., GARROTE G., PARAJ J. C., PEREIRA, H., GÍRIO, F.M., Kinetic modeling of brewery's spent grain autohydrolysis *Biotechnol. Prog.*, v. 21, p. 233-243, 2005.

CASONI, A. I., HOCH, P.M., VOLPE, M.A., GUTIERREZ, V.S., Catalytic conversion of furfural from pyrolysis of sunflower seed hulls for producing bio-based furfuryl alcohol *Journal of Cleaner Production* v. 178, p. 237-246, 2018.

CGEE (2010). *Química Verde no Brasil: 2010-2030*. Brasília, DF: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos.

CHEN, B., LI, F., HUANG, Z., YUAN, G., Tuning catalytic selectivity of liquid-phase hydrogenation of furfural via synergistic effects of supported bimetallic catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 500, p. 23–29, 2015.

CHEN, H., RUAN, H., LU, X., FU, J., LANGRISH, T., LU, X., Efficient catalytic transfer hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol in near-critical isopropanol over Cu/MgO-Al₂O₃ catalyst, *Molec. Catal.*, v. 445, p. 94–101, 2018.

CHEMIDPLUS (2017)

Disponível no link: <http://chem.sis.nlm.nih.gov/chemidplus>

Página acessada em 14/12/2017

CHERUBINI F., STRØMMAN, A.H., *Biofuels, Bioprod. Biorefin.*, v. 5, p. 548–561, 2011.

CHOURA, M., BELGACEM, N. M., GANDINI, A., Acid-Catalyzed Polycondensation of Furfuryl Alcohol: Mechanisms of Chromophore Formation and Cross-Linking, *Macromolecules*, v. 29, p. 3839-3850, 1996.

CLIMENT, M. J., CORMA, A., IBORRA, S., Heterogeneous Catalysts for the One-Pot Synthesis of Chemicals and Fine Chemicals, *Chem. Rev.*, v. 111, p. 1072–1133, 2011.

CORMA, A., DE LA TORRE, O., RENZ, M., Production of high quality diesel from cellulose and hemicellulose by the Sylvan process: catalysts and process variables *Energy Environ. Sci.*, v. 5, p. 6328–6344, 2012.

CORMA, A., DOMINE, M.E., NEMETH, L., VALENCIA, S., Al-Free Sn-Beta Zeolite as a Catalyst for the Selective Reduction of Carbonyl Compounds (Meerwein–Ponndorf–Verley Reaction) *J. Am. Chem. Soc.*, v. 124, p. 3194–3195, 2002.

CORMA, A., DOMINE, M.E., VALENCIA, S., Water-resistant solid Lewis acid catalysts: Meerwein–Ponndorf–Verley and Oppenauer reactions catalyzed by tin-beta zeolite *J. Catal.*, v.215, p. 294–304, 2003.

CORMA, A., IBORRA, S., VELTY, A., Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals, *Chem. Rev.*, v. 107, p. 2411-2502, 2007.

CORMA, A., TORRE, O., RENZ, M., VILLANDIER, N., Production of high-quality diesel from biomass waste products. *Angew. Chem. Int. Ed.*, v. 50, p. 2375 –2378, 2011.

DALE, B. E., KIM, S., *Biorefineries—Industrial Processes and Products*, Wiley-VCH, Weinheim, v.1, p. 41-66, 2006.

DENG W, KENNEDY JR, TSILOMELEKIS G, ZHENG W, NIKOLAKIS V., Cellulose hydrolysis in acidified LiBr molten salt hydrate media. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.54, p.5226–5236, 2015.

DHEPE, Paresh L.; FUKUOKA, A. Cracking of Cellulose over Supported Metal Catalysts. *Catal Surv Asia*, v. 11, p.186–191, 2007.

DIÁRIO, 2016

<http://diariodonordeste.verdesmares.com.br/cadernos/regional/cajucultores-querem-ampliar-o-comercio-da-biomassa-1.335604> - pagina acessada em 19/01/2016

EINBALL, J., PARSLAND, C., BENITO, P., BASILE, F., BRANDIN., High temperature water-gas shift step in the production of clean hydrogen rich synthesis gas from gasified biomass, *J. Biomass and bio energy* v. 35, S123-31, 2011.

FURAN, 2017

http://www.furan.com/furfuryl_alcohol_applications.html

FURAN AND DERIVATIVES, Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2005.

GANDARIAS, I., FERNANDEZ, S.G., DOUKKALI, M., REQUIES, J., ARIAS, P.L., Physicochemical Study of Glycerol Hydrogenolysis Over a Ni–Cu/Al₂O₃Catalyst Using Formic Acid as the Hydrogen Source, *Top Catal.*, v. 56, p. 995–100, 2013.

GILKEY, M.J., PANAGIOTOPOULOU, P., MIRONENKO, A.V., JENNESS, G.R., VLACHOS, D.G., XU, B., Mechanistic Insights into Metal Lewis Acid-Mediated Catalytic Transfer Hydrogenation of Furfural to 2-Methylfuran, *ACS Catal.*, v. 5, p. 3988–3994, 2015.

GUO, F., FANG, Z., XU, C.C., JUNIOR, R.L.S., Solid acid mediated hydrolysis of biomass for producing biofuels. *Progress in Energy and Combustion Science* v.38, p. 672-690, 2012.

HEERWEIN H., SCHMIDT R., *Ann. Der Chemie.*, v.444, p. 221, 1925.

HEINEN, R., JOHNSON E., Carbon footprints of biofuels and petrofuels *Ind. Biotechnol.*, v. 4, p. 257 –261, 2008.

HEGDE, H., NITINKUMAR, S.S., Production of Dimethylfuran as Liquid Fuel from Biomass Derived Carbohydrates *Recent Adv Petrochem Sci* v. 1, p. 1-3, 2017.

HOLLADAY E., WHITE J. F., BOZELL J. J., JOHNSON D., Top Value-Added Chemicals from Biomass-Volume II—Results of Screening for Potential Candidates from Biorefinery Lignin, Pacific Northwest National Laboratory (PNNL), Richland, WA (US), 2007.

HRONEC, M., FULAJTAROVÁ, K., “Selective transformation of furfural to cyclopentanone,” *Catal. Commun.*, v. 24, p. 100–104, 2012.

HUBER, G. W., IBORRA, S., CORMA, A., “Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering.” *Chem. Rev.*, v. 106, p. 4044–98, 2006.

HUBER, G. W., SHABAKER, J. W., DUMESIC, J. A., Raney Ni-Sn Catalyst for H₂ Production from Biomass-Derived Hydrocarbons *Science*, v. 300, p. 2075–2077, 2003.

HUTCHINGS, G.S., LUC, W., LU, Q., ZHOU, Y., VLACHOS, D.G., JIAO, F., Nanoporous Cu–Al–Co Alloys for Selective Furfural Hydrodeoxygenation to 2 Methylfuran *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.56, p. 3866–3872, 2017.

IEA 2011

Disponível no link:

https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/WEO2011_WEB.pdf - pagina acessada em 19/01/2016

ISAHAK, W.N.R.W., HISHAM, M.W.M., YARMO, M.A., HIN, T-Y. Y. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, p. 5910-5923, 2012.

JAATINEN, S. K., KARINEN, R. S. LEHTONEN, J. S., Liquid Phase Furfural Hydrotreatment to 2-Methylfuran on Carbon Supported Nickel Catalyst - Effect of Process Conditions, *ChemistrySelect*, v. 1, p. 5363 – 5373, 2016.

JAE, J., ZHENG, W., KARIM, A.M., GUO, W., LOBO, R.F., VLACHOS, D.G., The Role of Ru and RuO₂ in the Catalytic Transfer Hydrogenation of 5-Hydroxymethylfurfural for the Production of 2,5-Dimethylfuran *ChemCatChem*, v.6, p. 848-856, 2014.

JANET, Y., EARL, C., MCCORMICK, R., Utilization of renewable oxygenates as gasoline blending components. National Renewable Energy Laboratory; 2011.

KARINEN, R., VILONEN, K., NIEMELÄ, M., “Biorefining: heterogeneously catalyzed reactions of carbohydrates for the production of furfural and hydroxymethylfurfural.” *ChemSusChem*, v. 4, p. 1002–16, 2011.

KIJEŃSKI, J., WINIAREK, P., PARYJCZAK, T., LEWICKI, A., MIKOŁAJSKA, A., Platinum deposited on monolayer supports in selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol *Appl. Catal. A*, v. 233, p. 171-182, 2002.

KIM, T., ASSARY, R. S., PAULS, R. E., MARSHALL, C. L., CURTISS, L. A., STAIR, P. C. Thermodynamics and reaction pathways of furfuryl alcohol oligomer formation *Catalysis Communications*, v. 46, p. 66–70, 2014.

KONISHI, K., MAKITA, K., AIDA, T., INOUE, S., Highly stereoselective hydrogen transfer from alcohols to carbonyl compounds catalysed by aluminium porphyrins *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, v.10, p.643-645, 1988.

KORENIUK A., MARESZ K., MROWIEC-BIAŁOŃ, J., Supported zirconium-based continuous-flow microreactor for effective Meerwein-Ponndorf-Verley reduction of cyclohexanone *Catal. Commun.*, v.64, p. 48-51, 2015.

LADISCH, M.R, SVARCZKOPF ,J.A., Ethanol production and the cost of fermentable sugars from biomass. *Bioresour. Technol.*, v. 36, p.83–95, 1991.

LANGE, J-P., in *Catalysis for Renewables: From Feedstock to Energy Production* Wiley-VCH, Weinheim, 2007, pp. 21–51.

LANGE, J-P., LEWANDOWSKI, P. Ayoub in *Sustainable Development in the Process Industry—Cases and Impacts* (Eds.: J. Harmsen, J. B. Powell), Wiley, New York, 2010, pp. 171– 208.

LANGE, J.-P., VAN DER HEIDE, E., VAN BUIJTENEN, J., PRICE, R., “Furfural--a promising platform for lignocellulosic biofuels.” *ChemSusChem*, v. 5, p. 150–66, 2012.

LI, H., LUO, H., ZHUANG, L., DAI, W., QIAO, M., Liquid phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over the Fe-promoted Ni-B amorphous alloy catalysts *J. Mol. Catal. A*, v. 203, p. 267-275, 2003.

LIAW, B., CHIANG, S., CHEN, S., CHEN, Y., Preparation and catalysis of amorphous CoNiB and polymer-stabilized CoNiB catalysts for hydrogenation of unsaturated aldehydes *Appl. Catal. A*, v.346, p.179-188, 2008.

LORA, E. E. S., VENTURINI, O.J. *Biocombustíveis* Ed. Interciência 2012.

LUO, J., ARROYO, L., GORTE, R.J., VLACHOS., D. G., Hydrodeoxygenation of HMF Over Pt/C in a Continuous Flow Reactor, *AIChE Journal*, v. 61, p. 590-597, 2015.

MA, X., JIANG, C., XU, H., DING, H., SHUAI, S., Laminar burning characteristics of 2-methylfuran and isooctane blend fuels *FUEL* v. 116, 281–291, 2014.

MAMMAN, A.S., LEE, J.-M., KIM, Y.C., HWANG, J.S. Furfural: Hemicellulose/xylose derived biochemical, *Biofuels, Bioprod. Bioref.*, v. 2, p. 438-454, 2008.

MACHADO, G., LEON, S., SANTOS, F., LOUREGA, R., DULLIUS, J., MOLLMANN, M.E., EICHLER, P., Literature Review on Furfural Production from Lignocellulosic Biomass. *Natural Resources*, v. 7, p. 115-129, 2016.

METTLER M.S, PAULSEN A.D, VLACHOS D.G, DAUENHAUER P.J., Tuning cellulose pyrolysis chemistry: selective decarbonylation via catalyst-impregnated pyrolysis. *Catal. Sci. Technol.*, v. 4, p.3822–25, 2014.

MITRA, J., ZHOU, X., RAUCHFUSS, T. Pd/C-catalyzed reactions of HMF: decarbonylation, hydrogenation, and hydrogenolysis, *Green Chem.*, v. 17, p. 307-313, 2015.

MOK, W. S.; JERRY; A.M., GABOR, V., Productive and parasitic pathways in dilute acid-catalyzed hydrolysis of cellulose *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 31, p. 94-100, 1992.

OCTANE AND OTHER GASOLINE BASICS.

Disponível no link:

www.petrocanada.ca - pagina acessada em 19/03/2017

OUBAL, M., PICAUD, S., RAYEZ, M.T., RAYEZ, J.C., A theoretical characterization of the interaction of water with oxidized carbonaceous clusters, *Carbon*, v.48, p. 1570-1579, 2010.

PANAGIOTOPOULOU, P., MARTIN, N., VLACHOS, D.G., Effect of hydrogen donor on liquid phase catalytic transfer hydrogenation of furfural over a Ru/RuO₂/C catalyst, *J. Mol. Catal. A: Chem.* v. 392, p. 223–228, 2014.

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

PENNAKEM, 2011 Disponível no link: http://www.pennakem.com/msds/534-22-5_Methylfuran_PAK_msds.pdf. pagina acessada em 19/12/2017

PERLACK, R.D.; WRIGHT, L.L.; TURHOLLOW, A.F.; GRAHAM, R.L.; STOKES, B. J.; ERBACK, D.C.; U.S. Department of energy, biomass, as feedstock for a bioenergy and bioproducts industry: the technical feasibility of a billion-ton annual supply, 2005

PDE -Plano Decenal de Expansão de Energia – 2023

Disponível no link.

http://www.epe.gov.br/Estudos/Documents/PDE2023_ConsultaPublica.pdf

pagina acessada em 18/12/2017

PUSHKAREV, V.V., MUSSELWHITE, N., AN, K.J., ALAYOGLU, S., SOMORJAI, G.A., High Structure Sensitivity of Vapor-Phase Furfural Decarbonylation/Hydrogenation Reaction Network as a Function of Size and Shape of Pt Nanoparticles, *Nano Lett.*, v. 12, p. 5196–5201, 2012.

RAGAUSKAS, A.J., WILLIAMS, C.K., DAVISON, B.H., BRITOVSEK, G., CAIRNEY, J., ECKERT, C.A., FREDERICK, W.J., JR., HALLETT, J.P., LEAK, D.J., LIOTTA, C.L., MIELENZ, J.R., MURPHY, R., TEMPLER, R., TSCHAPLINSKI, T., The Path Forward for Biofuels and Biomaterials Science, v. 311, p.484-489, 2006.

ROMÁN-LESHKOV, Y., BARRETT, C.J, LIU, Z.Y, DUMESIC, J.A., Production of dimethylfuran for liquid fuels from biomass-derived carbohydrates, *Nature*, v. 447, p. 982-986, 2007.

SAMUEL, P.P., SHYLESH, S., SINGH, A.P., Catalytic properties of tin-containing mesoporous molecular sieves in the selective reduction of carbonyl compounds (Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV) reaction) *J. Mol. Catal. A: Chem.*, v. 266, p. 11-20, 2007.

SASIDHARAN, M., KIYOZUMI, Y., MAL, N.K., PAUL, M., RAJAMOCHANAN P. R., BHAUMIK, A., Incorporation of tin in different types of pores in SBA-15: synthesis, characterization and catalytic activity *Microporous Mesoporous Mater.*, v. 126, p. 234-244, 2009.

SAHA B, ABU-OMAR M.M., Advances in 5-hydroxymethylfurfural production from biomass in biphasic solvents. *Green Chem.*, v.16, p.24–38, 2014.

SÁNCHEZ, O. J.; CARDONA, C. A., Trends in biotechnological production of fuel ethanol from different feedstocks *Bioresource Technology* v. 99, p. 5270, 2008.

SASAKI, M., FANG, Z., FUKUSHIMA, Y., ADSCHIRI, T., ARAI, K., Dissolution and Hydrolysis of Cellulose in Subcritical and Supercritical Water *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.39, p. 2883-2890, 2000.

SCHNIEPP, L.E., GELLER, H.H., VON KORFF, R.W., “The preparation of Acetopropyl Alcohol and 1,4-Pentanediol from Methylfuran,” *J. Am. Chem. Soc.*, v. 69, p. 672–674, 1947.

SCHOLZ, D., AELLIG, C., HERMANS, I., Catalytic Transfer Hydrogenation/Hydrogenolysis for Reductive Upgrading of Furfural and 5-(Hydroxymethyl) furfural, *ChemSusChem*, v. 7, p. 268-275, 2014.

SINGH, U.K., VANNICE, M.A., Kinetics of liquid-phase hydrogenation reactions over supported metal catalysts — a review *Appl. Catal. A: Gen.*, v. 213, p. 1–24, 2001.

SITTHISA, S., AN, W., RESASCO, D.E., Selective conversion of furfural to methylfuran over silica-supported Ni-Fe bimetallic catalysts *Journal of Catalysis*, v. 284, p. 90–101, 2011.

SITTHISA, S., PHAM, T., PRASOMRSRI, T., SOOKNOI, T., MALLINSON, R.G., RESASCO, D.E., Conversion of furfural and 2-methylpentanal on Pd/SiO₂ and Pd-Cu/SiO₂ catalysts, *J. Catal.*, v.280, p-17-27, 2011.

SITTHISA, S., SOOKNOI, T., MA, Y., BALBUENA, P. B., RESASCO, D. E. Kinetics and mechanism of hydrogenation of furfural on Cu/SiO₂ catalysts, *Journal of Catalysis*, v. 277, p. 1–13, 2011.

SOLOMON, B. D., Biofuels and sustainability, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, v. 1185, p. 119-134, 2010.

SUTTON A.D., WALDIE F.D., WU R., SCHLAF M., SILKS III L.A., GORDON J.C., The hydrodeoxygenation of bioderived furans into alkanes, *J. C. Nat. Chem.*, v. 5, p. 428–432, 2013.

SWIFT T.D, NGUYEN H, ERDMAN Z, KRUGER J.S, NIKOLAKIS V, VLACHOS D.G. 2016. Tandem Lewis acid/Bronsted acid-catalyzed conversion of carbohydrates to 5-hydroxymethylfurfural using zeolite beta. *J. Catal.*, v. 333, p. 149–161, 2016.

UYSAL, B., BUYUKTAS, B.S., Kinetics of catalytic Meerwein-Ponndorf-Verley reduction of aldehydes and ketones using boron triethoxide *Chem. Pap.*, v. 64, p.123-126, 2010.

VARGAS-HERNÁNDEZ, D., RUBIO-CABALLERO, J-M. SANTAMARIA-GONZALEZ, J. R. MORENO-TOST, R. MERIDA-ROBLES, J.M. PEREZ-CRUZ, M.A. JIMENEZ-LOPEZ, A. HERNANDEZ-HUESCA, R., MAIRELES-TORRES, P., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 383– 384, p. 106– 113, 2014

VAN DE VYVER, S., GEBOERS, J., JACOBS, P.A., SELS, B.F., Recent advances in the catalytic conversion of cellulose, *ChemCatChem*. v.3, p. 82–94, 2011.

VOROTNIKOV, V., MPOURMPAKIS G, VLACHOS D. G., DFT Study of Furfural Conversion to Furan, Furfuryl Alcohol, and 2-Methylfuran on Pd(111), *ACS Catal.*, v.2, p. 2496–2504, 2012.

WAN, H., VITTER, A., CHAUDHARI, R.V., SUBRAMANIAM, B., Kinetic investigations of unusual solvent effects during Ru/C catalyzed hydrogenation of model oxygenates *J. Catal.*, v. 309, p.174–184, 2014.

WANG, C., XU, H., DANIEL, R., GHAFOURIAN, A., HERREROS, J.M., SHUAI, S., MA, X., Combustion characteristics and emissions of 2-methylfuran compared to 2,5-dimethylfuran, gasoline and ethanol in a DISI engine,” *Fuel*, v. 103, p. 200–211, 2013.

WANG, S., VOROTNIKOV, V. VLACHOS, D. G., Coverage-Induced Conformational Effects on Activity and Selectivity: Hydrogenation and Decarbonylation of Furfural on Pd (111), *ACS Catal.*, v.5, p. 104–112, 2015.

WHITE J.F., HOLLADAY J.E., ZACHER A.A., FRYE J.G JR., WERPY T.A., Challenges in catalytic manufacture of renewable pyrrolidinones from fermentation derived succinate. *Top. Catal.*, v.57, p.1325–34, 2014

YAN, K., CHEN, A., Selective hydrogenation of furfural and levulinic acid to biofuels on the ecofriendly Cu–Fe catalyst, *Fuel*, v. 115, p. 101–108, 2014

YAN, K., WU, G., LAFLEUR, T., JARVIS, C., “Production, properties and catalytic hydrogenation of furfural to fuel additives and value-added chemicals,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, v. 38, p. 663–676, 2014.

YAN, X., INDERWILDI, O. R., KING, D. A., Biofuels and synthetic fuels in the US and China: A review of Well-to-Wheel energy use and greenhouse gas emissions with the impact of land-use change *Energy Environ. Sci.*, v. 3, p. 190 –197, 2010.

YANG, J., ZHENG, H.Y., ZHU, Y.L., ZHAO, G.W., ZHANG, C.H., TENG, B.T, XIANG, H.W., LI, Y.W., Effects of calcination temperature on performance of Cu–Zn–Al catalyst for synthesizing *c*-butyrolactone and 2-methylfuran through the coupling of dehydrogenation and hydrogenation. *Catal Commun*, v.5, p.505–10, 2004.

YANG, P., XIA, Q., LIU, X., WANG, Y. Catalytic transfer hydrogenation/hydrogenolysis of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-dimethylfuran over Ni-Co/C catalyst, *Fuel*, v. 187, p. 159-166, 2017.

YU, W., XIONG, K., JI, N., POROSOFF, M.D., CHEN, G.J., Theoretical and experimental studies of the adsorption geometry and reaction pathways of furfural over FeNi bimetallic model surfaces and supported catalysts *Journal of catalysis*, v. 317, p. 253–262, 2014.

YU, WJ, TANG, Y, MO, LY, CHEN, P, LOU, H, ZHENG, XM., One-step hydrogenation esterification of furfural and acetic acid over bifunctional Pd catalysts for biooil upgrading. *Bioresour Tech*, v.102, p. 8241–8246, 2011

ZEITSCH, K.J., *The chemistry and technology of furfural and its many by-products*. Elsevier Ltd, 200

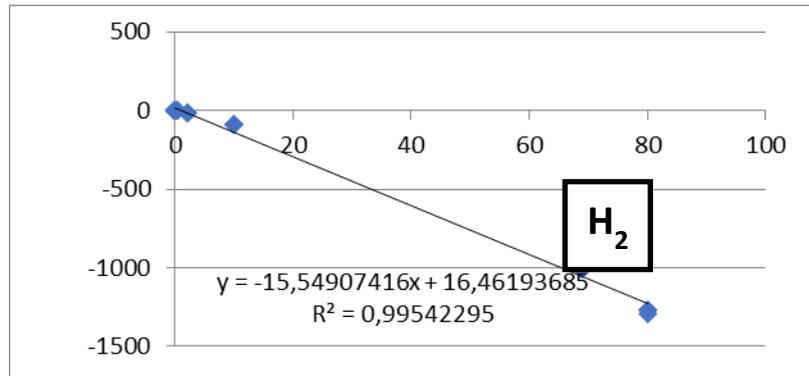
ZHANG, Y.H., LYND, L. R., *Biotechnology and bioengineering*, v. 88, p. 797-824, 2004.

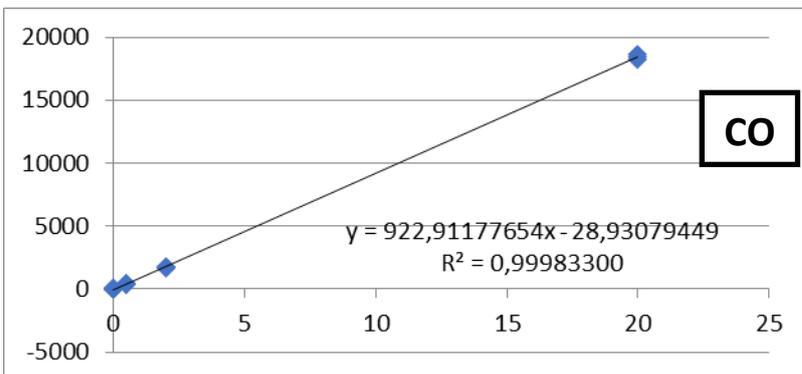
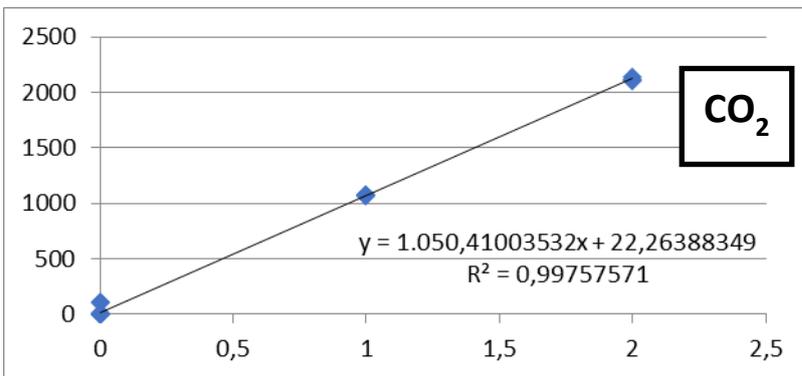
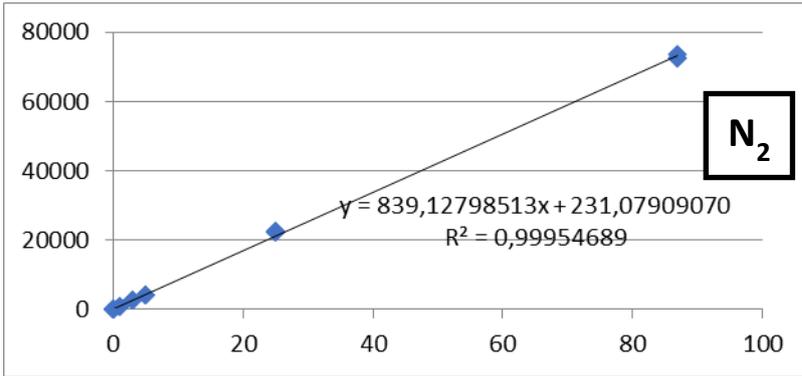
ZHOU, C.H., XIA, X., LIN, C.X., TONG, D.S., BELTRAMINI, J., *Chem. Soc. Rev.*, v. 40, p.5588-5617, 2011.

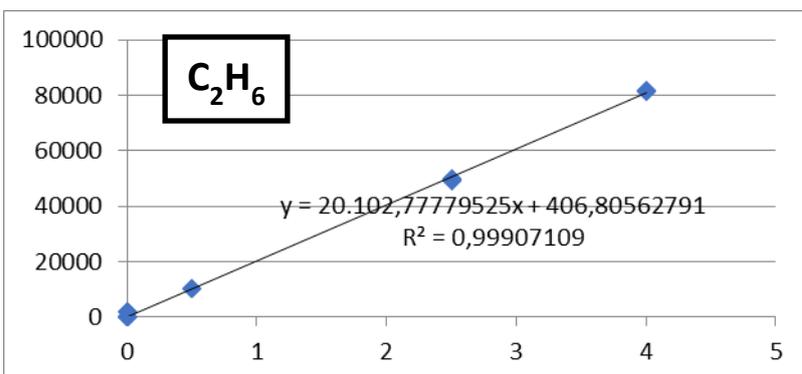
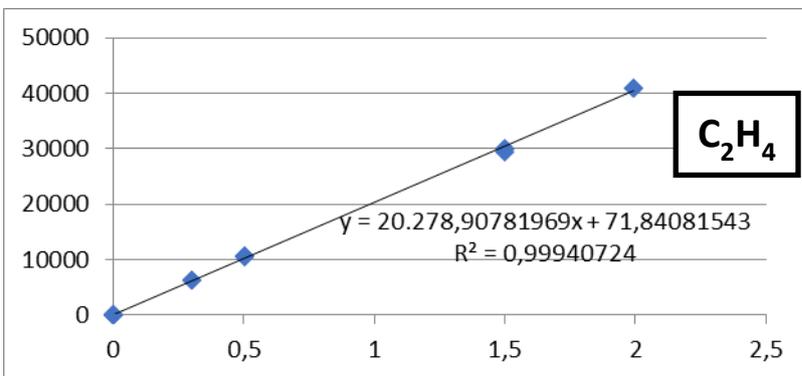
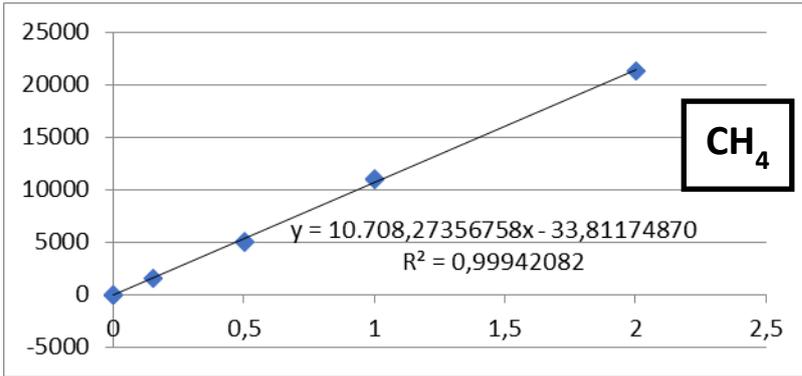
ANEXO A – RENDIMENTO DOS PRODUTOS GASOSOS EM DIFERENTES PRESSÕES DE HIDROGÊNIO

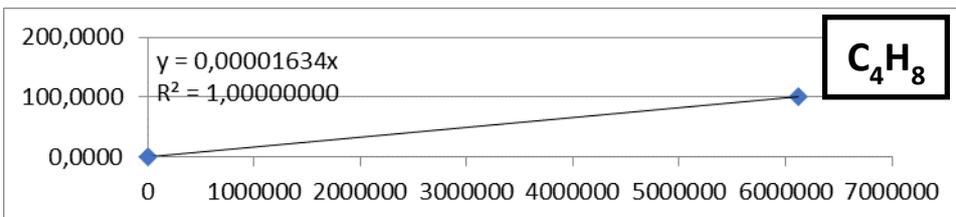
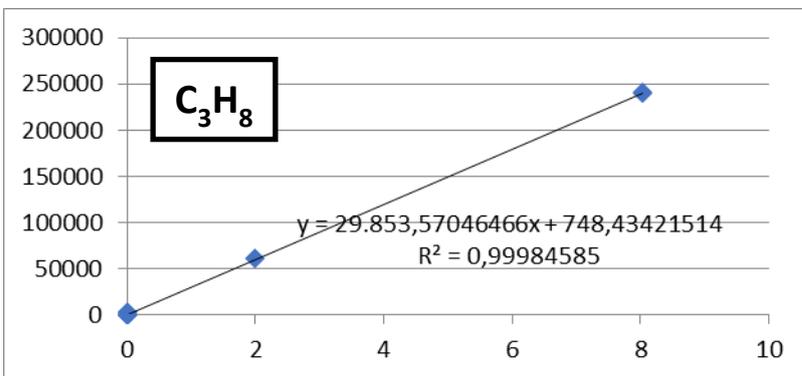
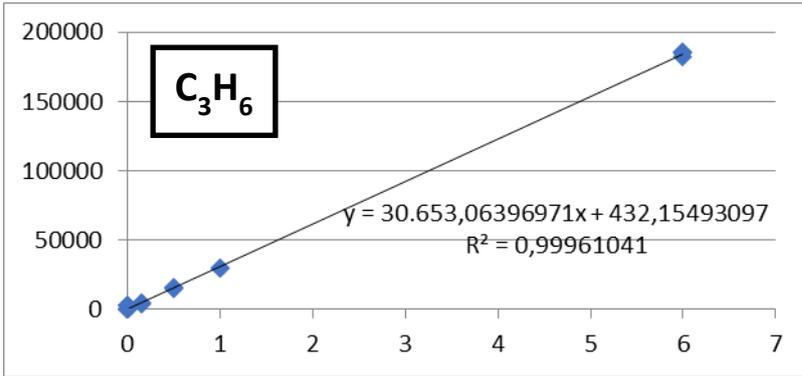
Tabela suplementar 01. Rendimento dos produtos gasosos identificados e quantificados em diferentes pressões de hidrogênio, Condições experimentais: 1 wt.% FUR em IPA. Reações foram conduzidas em um reator de aço de 50mL, tempo de reação: 3h, pressurizado para 20 atm com gás hidrogênio e/ou nitrogênio. Temperatura da reação = 220°C.

Pressão Parcial de H₂ (atm)	Metano	Etano	Propano	Propileno
0	42,07	1,1	0	0,06
10	26,40	0,27	0	0
20	9,52	0,8	10,23	0

ANEXO B – CURVAS DE CALIBRAÇÃO DOS PRODUTOS EM FASE GASOSA







ANEXO C – CURVAS DE CALIBRAÇÃO DOS PRODUTOS EM FASE LÍQUIDA