



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

MIRTES FERNANDA SOBRINHO DE FREITAS

**CONVERSÃO DO FURFURAL UTILIZANDO LEITO
CATALÍTICO DUPLO DE CuY E NiY PARA A OBTENÇÃO
DE PRODUTOS QUÍMICOS SUSTENTÁVEIS**

Salvador

2023

MIRTES FERNANDA SOBRINHO DE FREITAS

**CONVERSÃO DO FURFURAL UTILIZANDO LEITO
CATALÍTICO DUPLO DE CuY E NiY PARA A OBTENÇÃO
DE PRODUTOS QUÍMICOS SUSTENTÁVEIS**

Dissertação apresentada ao Colegiado de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Heloysa Martins Carvalho
Andrade

Coorientador: Prof. Dr. Artur José Santos
Mascarenhas

Salvador

2023

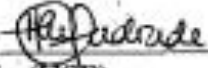



TERMO DE APROVAÇÃO

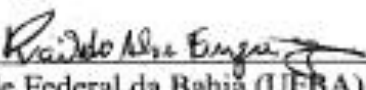
MIRTES FERNANDA SOBRINHO DE FREITAS


"CONVERSÃO DO FURFURAL UTILIZANDO LEITO CATALÍTICO DUPLO DE CuY E NiY PARA A OBTENÇÃO DE PRODUTOS QUÍMICOS SUSTENTÁVEIS"

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre(a) em Química, Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Profa. Dra. Heloysa Martins Carvalho Andrade 
Doutorado em Química, Universidade de São Paulo (USP)
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Artur José Santos Mascarenhas 
Doutorado em Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Raldo Alves Fiuza Junior 
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Cesário Francisco das Virgens 
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade do Estado da Bahia

Salvador, 07 de agosto de 2023

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Universitária de Ciências e Tecnologias Prof. Omar Catunda, SIBI - UFBA.

F866 Freitas, Mirtes F. Sobrinho

Conversão do furfural utilizando leito catalítico duplo de CuY e NiY para a obtenção de produtos químicos Sustentáveis/ Mirtes F. Sobrinho de Freitas. – Salvador, 2023.

107 f.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Heloysa Martins Carvalho Andrade

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal da Bahia. Instituto de Química, 2023.

1. Catálise. 2. Catalisadores Heterogêneos. 3. Produtos Químicos. I. Andrade, Heloysa Martins Carvalho. II. Universidade Federal da Bahia. III. Título.

CDU 547.9

Agradecimentos

A profa. Heloysa Martins Carvalho Andrade pela orientação, ensinamentos, paciência, compartilhar conhecimentos e incentivos.

Ao prof. Artur Mascarenhas pelos ensinamentos.

Ao prof. Raildo Fiuza por toda atenção, apoio técnico e seus ensinamentos sobre ajustes e adaptações.

Ao prof. Silvio Cunha por toda disposição em me ajudar, colaboração, atenção e incentivo.

Aos professores Mauricio Brandão e Fernanda Teixeira e aos colegas do Laboratório de Catálise e Materiais (LABCAT).

Ao CIENAM e ao LABMULTI pela infraestrutura, pelas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura, Difractometria de Raios X, Espectroscopia na região do Infravermelho e GC-MS.

Ednaldo Conceição pela atenção e todos os ensinamentos de cromatografia.

A Valdeci Brito e Clebson Soares pelo apoio necessário para o meu ingresso ao mestrado.

A Tamille, Fábio, Tatiane e Vilberto pela colaboração, apoio, incentivo e carinho.

Aos meus familiares e amigos pelo apoio, incentivo e carinho.

Resumo

A busca por uma sociedade sustentável tem gerado um significativo interesse de pesquisa e desenvolvimento sobre a conversão de biomassa em produtos químicos de alto valor agregado. O furfural é um reagente que pode ser obtido de biomassa lignocelulósica não comestível e seus derivados são produtos de interesse da biorrefinaria. Este estudo foi desenvolvido com o objetivo de investigar a conversão do furfural (FF) através da reação de hidrodessoxigenação utilizando leito catalítico duplo de CuY e NiY. Os produtos de interesse foram: álcool furfurílico, 2-metilfurano, 2-metiltetrahidrofurano e álcool tetrahidrofurfurílico. Os catalisadores monometálicos suportados em zeólita HY foram preparados pelo método de impregnação com 10, 20 e 30% de cobre e 10% de níquel e caracterizados por EDX, DRX, TG/DTA, MEV, adsorção de nitrogênio, FITR, DRS- UV-Vis e TPR-H₂. Os catalisadores foram avaliados utilizando um reator de bancada de leito fixo, empacotado com leito de um único catalisador ou com leito duplo, composto pelos catalisadores CuY e NiY, formando leitos duplos com diferentes configurações, na faixa de 180 a 260°C. Observou-se um padrão de atividade preferencial do catalisador CuY para ativação do grupo C=O do furfural enquanto que sobre NiY, produtos de reação nos grupos C=C e C=O foram observados. Conversões do furfural próximas a 100% foram obtidas sobre CuY e de 37% sobre o catalisador NiY, em leito único. Altos rendimentos de até 87% em álcool furfurílico foram obtidos com o catalisador CuY a 180°C, enquanto o uso do leito duplo, contendo os catalisadores 20CuY e 10NiY possibilitou a obtenção de 2-metilfurano com rendimento acima de 80%, a 220°C, com alta estabilidade por 10 horas. Independente da ordem de empacotamento do reator, após a reação, os leitos duplos apresentaram menor quantidade de depósitos de coque do que o catalisador CuY, sugerindo uma maior estabilidade em relação ao coqueamento quando o leito duplo é utilizado.

Palavras-chaves: Furfural, Hidrodessoxigenação, 2-Metilfurano, Catalisadores heterogêneos, Leito catalítico duplo.

Abstract

The quest for a sustainable society has generated significant interest in research and development on the conversion of biomass into chemical products with high added value. Furfural is a reagent that can be obtained from inedible lignocellulosic biomass and its derivatives are products of interest in the biorefinery. This study was developed with the objective of investigating the conversion of furfural (FF) through the hydrodeoxygenation reaction using a double catalytic bed of CuY and NiY. The products of interest were: furfuryl alcohol, 2-methylfuran, 2-methyltetrahydrofuran and tetrahydrofurfuryl alcohol. The monometallic catalysts supported on HY zeolite were prepared by the impregnation method with 10, 20 and 30% copper and 10% nickel and were characterized by XRD, TG/DTA, SEM, nitrogen adsorption, FITR, DRS-UV-Vis and TPR- H₂. The catalysts were evaluated in the range of 180 to 260°C, using a fixed bed benchtop reactor, packed with a single catalyst bed or a double bed, composed of CuY and NiY catalysts, forming double beds with different configurations. The pattern of preferential activity of the CuY catalyst for activation of the C=O group of furfural was observed, while on NiY, reaction products in the C=C and C=O groups were observed. Furfural conversions close to 100% were observed over CuY and 37% over the NiY catalyst, in a single bed. High yields of up to 87% of furfuryl alcohol were obtained with the CuY catalyst at 180°C, while the use of a double bed containing the 20CuY and 10NiY catalysts made it possible to obtain 2-methylfuran with a yield above 80%, at 220°C, with high stability for 10 hours. Regardless of the reactor packing order, after the reaction, the double beds showed a smaller volume of coke deposits than the CuY catalyst, suggesting greater stability in relation to coking when the double bed is used.

Keywords: Furfural, Hydrodeoxygenation, 2-Methylfuran, Heterogeneous catalysts, Double catalytic bed.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	13
2. PREMISSAS E OBJETIVOS	16
2.1 PREMISSAS	16
1.2 OBJETIVO GERAL	17
1.1 OBJETIVOS ESPECIFICOS	17
3. REVISÃO DA LITERATURA.....	18
3.1 O DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL E A BIORREFINARIA	18
3.2 BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA	20
3.3 FURFURAL.....	22
3.4 PRODUTOS DERIVADOS DO FURFURAL	23
3.4.1 Álcool furfurílico (FOL).....	24
3.4.2 2-Metilfurano (2-MF).....	24
3.4.3 2-Metiltetrahidrofurfural (2-MTHF)	25
3.4.3 Álcool Tetrahidrofurfurílico (THFOL).....	25
3.5 POTENCIAL DOS DERIVADOS FURÂNICOS COMO ADITIVOS	26
3.6 REAÇÃO DE HIDRODESOXIGENAÇÃO (HDO) DE FURFURAL.....	28
3.6.1 Catalisadores	38
4. METODOLOGIA	41
4.1 SÍNTESE DOS CATALISADORES	41
4.1.1 Síntese dos Catalisadores suportados em Zeólita Y	41
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	42
4.3 TESTE CATALÍTICO	44
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
5.1 ANÁLISE ELEMENTAR	47
5.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X	48
5.3 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR).....	53
5.4 REDUÇÃO TERMOPROGRAMADA DE HIDROGÊNIO (TPR-H ₂).....	54
5.5 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR POR REFLECTÂNCIA DIFUSA (DRS).....	57
5.6 ANÁLISE TÉRMICA.....	59
5.7 ANÁLISE TEXTURAL.....	61

5.8	ANÁLISE MORFOLÓGICA.....	63
5.9	AVALIAÇÃO CATALÍTICA.....	65
5.9.1	Conversão do furfural sobre catalisadores CuY e NiY	65
5.9.2	Conversão do furfural usando leito catalítico duplo.....	72
5.9.3	Estudo da influência dos separadores da sobreposição dos catalisadores em leito duplo	74
5.9.4	Influência das concentrações de cobre sobre a conversão do furfural	78
5.9.5	Estabilidade e a influência da temperatura de redução.....	81
5.9.6	Caracterização dos catalisadores pós-testes catalíticos	83
6.	CONCLUSÃO	88
7.	PERSPECTIVAS	90
8.	REFERÊNCIAS	91
	APÊNDICE	105

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Rotas de reações dos possíveis produtos a partir do furfural.	23
Figura 2. As configurações possíveis de adsorção de furfural na superfície de Cu, (As bolas laranjas, cinzas, vermelhas e brancas representam os átomos de Cu, C, O e H, respectivamente). Adaptada da referência ⁶⁵	30
Figura 3. As configurações possíveis para adsorção de furfural sobre a superfície do Ni, (bolas azuis, cinzas, vermelhas e brancas representam átomos de Ni, C, O e H, respectivamente). Os números de 1 a 7 são usados para rotular os diferentes átomos do furfural. Adaptada da referência ⁶⁶	30
Figura 4. Rotas de reação do furfural. Adaptado da referência ⁶⁹	31
Figura 5. Sistema do teste catalítico da reação de HDO do Furfural.....	45
Figura 6. Difratoograma de raios-X dos catalisadores de níquel e cobre.	49
Figura 7. Apresenta os difratogramas de raios X obtidos dos catalisadores CuY e NiY reduzidos.	51
Figura 8. Espectros na região do infravermelho (FT-IR) dos zeólitos Y impregnados com cobre e níquel.	53
Figura 9. Perfil de TPR-H ₂ dos catalisadores. a. 10NiY; b. 10CuY (ampliado 2X), 20CuY, 30 CuY.....	54
Figura 10. Espectroscopia de absorção molecular por DRS dos catalisadores de NiY e CuY.	58
Figura 11. Curvas TG/DTG/DTA dos catalisadores, obtidas sob atmosfera de ar sintético, com vazão de 50 mLmin ⁻¹ , razão de aquecimento de 10°C min ⁻¹ e cadinho de platina. a. 10NiY; b. 10CuY; c. 20CuY; d. 30CuY.	60
Figura 12. Análise textural dos catalisadores; a) Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ a -196,15°C; b) Volume de poros.....	61
Figura 13. Micrografias eletrônicas de varredura (MEV). a e b 10 NiY; c e d 10CuY; e e f 20CuY; g e h 30CuY.	63
Figura 14. Conversão de furfural e rendimentos dos produtos sobre os catalisadores: (a) e (b) 10 CuY; (c) e (d) 20 CuY; (e) e (f) 30 CuY; (g) e (h) 10 NiY; (i) e (j) HY. Condições de reação: W= 150mg; temperatura do saturador: 88°C; F/W= 0,01533 mol h ⁻¹ g ⁻¹ ; H ₂ /FF= 10,7. Redução Cat.: 1h sob fluxo de 50mL de H ₂ , a Tred.= 300°C.....	66
Figura 15. Via de reação para a hidrogenação do furfural. Produtos: álcool furfurílico (FOL) e 2-metilfurano (2-MF).	68
Figura 16. Mecanismo de reação do furfural: a. reação de hidrogenação a FOL com catalisador de Cu ⁸³ ; b. reação de HDO a 2-MF com catalisador de Ni. ¹²⁸	70
Figura 17. Teste catalítico de leito duplo, com inversão dos leitos para determinar a conversão de furfural e rendimentos dos produtos sobre (a) e (b). 10CuYQZ10NiY; (c) e (d) 10NiYQZ10CuY. Condições de reação: W= 150mg (sendo 0,75mg de CuY e 0,75mg de NiY); temperatura do saturador: 88°C; F/W= 0,01533 mol h ⁻¹ g ⁻¹ ; H ₂ /FF= 10,7. Redução Cat.: 1h sob fluxo de 50mL de H ₂ , Tred.= 300°C.	73
Figura 18. Influencia dos separadores do leito duplo para a conversão do furfural e rendimento dos produtos (a) e (b). 10CuYQZ10NiY; (c) e (d). 10CuHY10NiY; (e) e (f). 10CuYSS10NiY sem separação; (g) e (h). 10CuY10NiY leito misto. Condições de reação: W= 150mg (sendo 0,75mg de Cu e 0,75mg de Ni); temperatura do saturador: 88°C; F/W=	

0,01533mol h ⁻¹ g ⁻¹ ; H ₂ /FF= 10,7. Redução Cat.: 1h sob fluxo de 50mL de H ₂ , a Tred.= 300°C.	75
Figura 19. Influência da concentração do cobre para a conversão do furfural e rendimento dos produtos (a) e (b). 10CuYQZ10NiY; (c) e (d). 20CuQZ10NiY; (e) e (f). 30CuYQZ10NiY. Condições de reação: W= 150mg (sendo 0,75mg de Cu e 0,75mg de Ni); temperatura do saturador: 88°C; F/W= 0,01533mol h ⁻¹ g ⁻¹ ; H ₂ /FF= 10,7. Redução Cat.: 1h sob fluxo de 50mL de H ₂ , a Tr= 300°C.	80
Figura 20. Efeito da variação da temperatura de redução em reação de longa duração para a conversão do furfural e rendimento dos produtos: (a) e (b). T. red 300°C; (c) e (d). T. red. 350°C. Condições de reação: catalisador: 20 CuYQZ10NiY; W= 150mg (sendo 0,75mg de Cu e 0,75mg de Ni); T = 220°C temperatura do saturador: 88°C; F/W= 0,01533 mol h ⁻¹ g ⁻¹ ; H ₂ /FF= 10,7. Redução Cat.: 1h sob fluxo de 50mL de H ₂	82
Figura 22. Difratograma de raios-X dos catalisadores 10 NiY, 10CuY, 10CuYQZ10NiY e 10NiYQZ10CuY Pós-teste catalítico.	84
Figura 23. Termogravimetria dos catalisadores zeolíticos obtidos após-teste catalítico.	86
Figura 24. Perfil de TPR-H ₂ dos catalisadores deconvoluídos. A linha preta é a curva experimental, a linha vermelha é a curva calculada e as linhas verdes são as deconvoluções. a. 10NiY; b. 10CuY; c. 20CuY; d. 30 CuY.	106

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Biomassas e os respectivos rendimentos na produção de furfural. ³¹	21
Tabela 2. Principais trabalhos visando a aplicação da reação de HDO ao furfural nos últimos anos.....	33
Tabela 3. Principais trabalhos visando á aplicação da reação de Hidrogenação ao furfural nos últimos anos.....	36
Tabela 4. Resultados determinados por EDX para os catalisadores de níquel e cobre suportados em zeólito HY, calculados em base seca.....	47
Tabela 5. Composição de fases pelo método semiquantitativo (HighScore Plus) dos catalisadores de cobre.	49
Tabela 6. Composição de fases pelo método semiquantitativo (HighScore Plus) dos catalisadores reduzidos.....	52
Tabela 7. Análise quantitativa da redução Termoprogramada dos catalisadores.	56
Tabela 8. Distribuição de perda de massa relativa do zeólito.....	60
Tabela 9. Propriedades texturais das zeólitas Y.	61
Tabela 10. Composição de fases pelo método semiquantitativo (HighScore Plus) dos catalisadores 10NiY (Figura 14.a e 14.b), 10CuY (Figura 14.c e 14.d), 10CuYQZ10NiY (17.a e 17.b) e 10NiYQZ10CuY(Figuras 17.c e 17.d), pós-teste catalítico.	84
Tabela 11. Distribuição de perda de massa relativa aos catalisadores zeólita Y após-teste catalítico.....	87
Tabela 12. Resultados determinados pelo método espectrofotométrico para determinação de cobre com etilenodiamina dos catalisadores CuY.....	107

LISTAS DE SÍMBOLOS, ABREVIATURAS E SIGLAS

ATM	Atmosfera
FOL	Álcool furfurílico
THFOL	Álcool tetrahidrofurfurílico
SBET	Área de superfície calculada pela equação BET
Smic	Área de microporos
DTA	Análise Térmica Diferencial, do inglês Differential Thermal Analysis
BET	Brunauer, Emmett e Teller
BJH	Barret, Joyner e Halenda
CG	Cromatografia gasosa
DFT	Teoria do Funcional de Densidade, do inglês Density Functional Theory
DRX	Difração de raios X
DTG	Derivada termogravimétrica
EDX	Espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de energia
EXP	Experimental
FTIR	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier, do inglês Fourier transform infrared spectroscopy
FAU	Fauzazita
FF	Furfural
GVL	Gás Natural Liquefeito
HDO	Hidrodessoxigenação
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada, do inglês International Union of Pure and Applied Chemistry
MD	Momento de dipolo (D)
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
2-MF	2-Metilfurano
2-MTHF	2-Metiltetrahidrofurano
NLDFT	Teoria do Funcional de Densidade não Local na Quantidade adsorvida ($\text{mol g}^{-1} \text{ cat}$)
THF	Tetrahidrofurano
PE	Ponto de ebulição ($^{\circ}\text{C}$)
Pvapor	Pressão de vapor (kPa)
P/P0	Pressão relativa
TPR-H ₂	Redução termoprogramada de hidrogênio
T	Temperatura
TG	Termogravimetria, do inglês Thermogravimetry
Tred	Temperatura de redução
W	Massa de catalisador (g)
nm	Nanômetro
NOM	Nominal
F	Vazão total gasosa
Vmic	Volume de microporos ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)

Vmeso	Volume de mesoporos ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
Vtotal	Volume de poros total ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
GHSV	Velocidade espacial horária gasosa, do inglês gas hourly space velocity
HY	Zeólita Y

1. INTRODUÇÃO

A queima de combustíveis fósseis tem contribuído para o aumento da temperatura da Terra, sendo amplamente reconhecida como uma das principais causas do fenômeno do aquecimento global. Como resultado, surge a necessidade de fortalecer o compromisso com o meio ambiente, integrando-o de forma sustentável com o crescimento socioeconômico.

A busca por uma sociedade ambientalmente amigável tem despertado um interesse considerável em medidas como a diminuição do consumo de recursos derivados do petróleo, promoção de fontes de energia renovável e a conversão de biomassa lignocelulósica em produtos químicos de valor agregado.¹

As biorrefinarias desempenham um papel crucial ao possibilitar a aplicação de novas tecnologias para converter biomassa não comestível em uma ampla variedade de produtos comerciáveis sustentáveis. A biomassa lignocelulósica é um recurso renovável composto por matéria orgânica rica em celulose, hemicelulose e lignina, além de outros componentes.^{2,3}

A partir da biomassa é possível obter o furfural (FF), um produto que se destaca como matéria prima altamente promissora para a produção de biocombustíveis; resinas; aditivos e solventes.⁴ Através da reação de Hidrodesoxigenação (HDO) do furfural, podem ser obtidos diversos produtos incluindo o álcool furfurílico (FOL), o 2-metilfurano (2-MF), o álcool tetrahydrofurfurílico (THFOL), o 2-metiltetrahydrofurano (2-MTHF), furano, THF, entre outros produtos que podem ser obtidos numa complexa rede de reações.⁵

Conforme descrito na literatura, a hidrodesoxigenação (HDO) do FF é geralmente realizada em condições otimizadas de pressão atmosférica, temperaturas moderadas e em fase de vapor.^{6,7,8} O objetivo principal dessas condições é promover as reações de hidrogenação e desidratação, possibilitando a transformação seletiva do furfural aos produtos desejados de elevado valor agregado como os álcoois furfurílico (FOL) e tetrahydrofurfurílico (THFOL), o 2-metiltetrahydrofurano (2-MTHF) e o 2-metilfurano (2-MF).

Diversos catalisadores têm sido estudados para a reação de HDO do FF, apresentando em geral boa atividade, porém seletividade baixa.⁹ Parte dos trabalhos tem explorado a SiO_2 e Al_2O_3 como suporte e metais como níquel, paládio, platina e cobre, como fase ativa. Os catalisadores baseados em metais nobres, Pd e Pt, são em geral muito ativos e seletivos para a HDO, porém o custo destes metais pode ser uma desvantagem para o seu uso.¹⁰ Por esta razão, os catalisadores baseados em Cu e Ni são alternativas de interesse, pois apresentam custo e padrões de atividade e seletividade adequados para a reação.

Embora as zeólitas apresentem características importantes, tais como microporosidade, alta área superficial, estabilidade hidrotérmica e baixo custo¹¹, poucos estudos são relatados sobre o seu uso como suporte para catalisadores metálicos na HDO do furfural. Por outro lado, a rede de reações na conversão do FF indica a formação de água como subproduto,¹² de modo que o uso de uma zeólita pode contribuir para a intensificação do processo, por remoção da água formada, reduzindo a desativação dos sítios metálicos e melhorando a seletividade aos produtos alvo como o 2-MF e 2-MTHF.

A conversão do furfural sobre catalisadores heterogêneos é geralmente conduzida em reatores de leito fixo, único ou sequenciais¹³ contendo catalisadores específicos para as diferentes etapas da reação de HDO. Em 2015, Dong e colaboradores¹⁴ relataram a utilização de um único reator contendo um leito duplo de catalisadores de Cu e de Pd suportados em sílica como estratégia para a obtenção seletiva de derivados específicos da HDO do FF. Assim, a utilização de catalisadores combinados em um reator único visa o controle da seletividade do processo para a obtenção de altos rendimentos do(s) produto(s) desejado(s) em uma única etapa, em função da forma como o leito catalítico duplo é operado. Adicionalmente, esta estratégia é ambientalmente mais sustentável pois gera menos efluentes, envolvendo menos consumo de energia.

Neste trabalho, a HDO do FF foi investigada utilizando catalisadores CuY e NiY em leitos duplos, nos quais os catalisadores foram empacotados de diferentes formas no reator de leito fixo, visando ao melhor aproveitamento dos diferentes padrões de atividade dos catalisadores individuais para o controle da seletividade da

reação global. Para tanto, os padrões de atividade dos catalisadores CuY e NiY também foram investigados nas mesmas condições reacionais.

A presente Dissertação foi organizada em 8 capítulos, numerados do modo a seguir:

1. Introdução geral: onde são apresentadas a reação de Hidrodesoxigenação (HDO) do Furfural e os possíveis meios de reação para produção de produtos comerciáveis de maneira economicamente viável e sustentável.
2. Premissas, objetivo geral e os objetivos específicos.
3. Revisão da Literatura: aborda a importância do desenvolvimento sustentável e a biorrefinaria, a utilização da biomassa lignocelulósica na obtenção do Furfural e a conversão do furfural em produtos de maior valor agregado e suas possíveis aplicações.
4. Metodologia: é apresentado o estudo da hidrodesoxigenação catalítica de furfural para a obtenção de álcool furfurílico, 2-metilfurano, 2-metiltetrahydrofurano e álcool tetrahydrofurfurílico em fase vapor sobre catalisadores de CuY e NiY em leito catalítico único e em leito combinado.
5. Resultados e Discussão: são apresentadas as análises das caracterizações dos catalisadores, juntamente com os resultados obtidos da reação de HDO do furfural.
6. Conclusões: são apresentadas as conclusões gerais do trabalho.
7. Perspectivas: possíveis avanços para os trabalhos futuros são apresentadas.
8. Referências: são apresentadas em lista de fontes utilizadas para apoiar o desenvolvimento da dissertação.

2. PREMISSAS E OBJETIVOS

2.1 PREMISSAS

Para a definição dos objetivos deste trabalho, algumas premissas foram levantadas:

- A produção seletiva de derivados do FF em um único reator é econômica e ambientalmente de interesse.^{13,14}
- A ordem de empacotamento do reator com catalisadores diferentes afetam a distribuição dos produtos.¹⁴
- A produção seletiva de um derivado específico do FF deve ser estabelecida com base no mecanismo da reação, além da formulação dos catalisadores e das condições de operação dos reatores.
- A seletividade do processo depende do modo de adsorção do reagente sobre a superfície do catalisador.¹⁵
- Catalisadores de Cu e de Ni apresentam padrões de atividade distintos, levando a diferentes produtos de interesse na conversão do FF, justificando o uso combinado destes catalisadores.¹⁵
- Ligas Cu-Ni são muito ativas na hidrogenólise e hidrogenação do anel furânico, mas geram CO e se desativam rapidamente.¹⁶
- A seletividade do catalisador de Ni é fortemente afetada pela água formada na reação.⁹
- O uso de um suporte adequado favorece a estabilidade do padrão de atividade do catalisador de Ni.¹¹
- A diferença na temperatura de redução de catalisadores de Cu e de Ni pode limitar a utilização destes catalisadores em um único reator.¹³

1.2 OBJETIVO GERAL

Investigar a conversão do furfural (FF) através da reação de hidrodessoxigenação a produtos sustentáveis e de maior valor agregado utilizando leito catalítico duplo de CuY e NiY.

1.1 OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Avaliar o padrão de atividade dos catalisadores individuais, CuY e NiY, na conversão de FF.

- Avaliar a influência da concentração de cobre sobre o padrão de atividade dos catalisadores CuY na reação de HDO.

- Avaliar o perfil de atividade de leitos duplos CuY-NiY, na conversão de FF, com o teor de Ni constante no catalisador NiY, visando obter produto(s) de maior valor agregado de modo seletivo.

- Avaliar o uso da zeólita Y como suporte e separador entre os leitos catalíticos, visando à intensificação do processo pela remoção de água formada na reação ocorrida no primeiro leito.

- Investigar a influência da temperatura de redução do leito duplo, considerando as diferenças entre as fases ativas nos dois leitos catalíticos.

- Avaliar a estabilidade do leito duplo CuY-NiY nas condições selecionadas de reação.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 O DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL E A BIORREFINARIA

No século XIX, cientistas alertaram o mundo sobre as atuações do homem na natureza, essas ações vêm causando elevação da temperatura da Terra com uma taxa maior do que as relatadas pelos registros históricos, o chamado efeito estufa, tendo como principal causa do efeito estufa a queima dos combustíveis fósseis.¹⁷

Em vista das preocupações com o clima no mundo, estabeleceram-se responsabilidades para as nações que participaram do Protocolo de Kyoto, ratificado em 1999, com vigência a partir de 2005, cujo protocolo incluía a limitação de emissões de gases causadores do efeito estufa, gerenciamento de resíduos e dos sistemas energéticos, bem como a promoção de fontes energéticas renováveis.¹⁸ Além disso, tem o Acordo de Paris, firmado em 2015, este representa um esforço global para combater o aquecimento global. Oficialmente em vigor desde 2016, o Brasil assumiu o compromisso de reduzir suas emissões de gases de efeito estufa (GEE) para 43% dos níveis de 2005 até o ano de 2030.¹⁹

O compromisso com o meio ambiente e com o crescimento socioeconômico de forma ambientalmente amigável estabelece grandes projeções para 2030. Estima-se uma redução de 40% nas emissões de gases de efeito estufa (GEE), 27% de participação de fontes renováveis no consumo energético e 27% de aumento na eficiência energética, comparados a 1990. Além disso, uma redução de 85 a 90% nas emissões de GEE em 2050. Tais medidas englobam os setores: energia, agricultura, floresta, resíduos e processos industriais.²⁰

Existe uma transição em curso impulsionada principalmente pelo aumento das preocupações com a exaustão dos combustíveis fósseis, as mudanças climáticas e a segurança nacional. Essa transição tem como objetivo reduzir o consumo de recursos petrolíferos, direcionando-se para alternativas renováveis na produção de combustíveis e produtos químicos.^{1,2}

Diante disso, emergem as biorrefinarias lignocelulósicas, nas quais novas tecnologias podem ser usadas para converter biomassa não comestível em combustíveis de transporte e produtos químicos “plataforma”. Biorrefinaria é uma

instalação que realiza a conversão sustentável de matéria-prima renovável em uma ampla variedade de produtos comerciáveis sustentáveis.^{2,3}

A essência fundamental da biorrefinaria reside no desenvolvimento de tecnologias capazes de decompor recursos naturais complexos em seus componentes básicos de construção²¹ e podem ser categorizadas em termos de produtos e energia.^{1,2}

No caso da biorrefinaria orientada a produtos, os principais geradores de receita são os produtos químicos de alto volume de mercado (plataforma), enquanto que a energia é um coproduto podendo ser na forma de biocombustível ou eletricidade.^{1,2} Em ambos os casos, essas biorrefinarias são especialmente relevantes para a indústria química e de combustíveis.

Para alcançar competitividade econômica, as biorrefinarias precisam enfrentar desafios que envolvem o uso eficiente de biomassa com geração mínima de resíduos buscando utilizar todos os componentes da biomassa e não apenas uma fração específica. Isso inclui o aproveitamento dos resíduos e subprodutos, reduzindo o desperdício e o consumo de energia, conseqüentemente aumentando a eficiência global do processo.²²

Outro fator é a obtenção de coprodução flexível de produtos voltados para o mercado com a integração de diferentes setores industriais, como agricultura, química, energia e materiais. Isso resulta em sinergias entre as indústrias, aproveitando as interconexões entre os processos e criando uma cadeia de valor mais integrada e eficiente.²¹

Por fim, a biorrefinaria emerge como um conceito promissor que utiliza biomassa como matéria-prima para a produção energética, produtos químicos de base e materiais. A transformação de biomassa lignocelulósica em bioquímicos de alto valor agregado tem suscitado um interesse significativo na busca por uma sociedade sustentável.

3.2 BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

A biomassa lignocelulósica constitui a maior fonte de carboidratos naturais do mundo. É considerado o recurso biológico renovável mais abundante da terra, composta por qualquer matéria orgânica disponível de forma renovável que inclui culturas energéticas, resíduos agrícolas, plantas aquáticas, madeira e seus resíduos, entre outros, além do seu uso não agredir o meio ambiente. Materiais lignocelulósicos apresentam uma composição química pouco variável o que torna a formação dos produtos químicos mais acessíveis.²³

A constituição química da biomassa lignocelulósica contém aproximadamente 35-50% de celulose, seguido de 20-35% de hemicelulose, 10-25% de lignina, pectina e uma pequena quantidade de cinzas e extrativos.^{24,25} Os extrativos são responsáveis pelas diferenças morfológicas, abrangem terpenos, óleos essenciais, resinas, taninos, graxas, pigmentos e compostos inorgânicos, estes são encontrados em quantidades mínimas, cerca de 5% da matéria seca.²⁴

A celulose é o componente mais abundante nos materiais lignocelulósicos, um polissacarídeo linear onde a sua estrutura amorfa e cristalina podem ser classificadas em três níveis organizacionais. O primeiro é definido pela sequência de resíduos β -D-glicopiranosídicos unidos por ligações covalentes, formando o homopolímero de anidroglicose com ligações β -D (1 \rightarrow 4) glicosídicas, de fórmula geral $(C_6H_{10}O_5)_n$.²⁶

O segundo nível descreve a conformação molecular, isto é, a organização espacial das unidades repetitivas que são caracterizadas pelas distâncias das ligações com respectivos ângulos e pelas ligações de hidrogênio intramoleculares. O último nível define a associação das moléculas formando agregados com uma determinada estrutura cristalina. Agregados que atribuem uma grande resistência à tensão, tornando a celulose insolúvel em água e em um grande número de outros solventes.^{26,}

A lignina, diferente dos polissacarídeos, é uma macromolécula aromática formada a partir do acoplamento radicalar de alcoóis hidroxi-cinâmílicos. É um heteropolímero amorfo que consiste em três fragmentos fenilpropanos: álcool p-cumarílico, álcool coferílico e álcool sinapílico.^{27,28} Essa macromolécula não possui uma estrutura homogênea, sendo algumas regiões amorfas e estruturas globulares.

A composição e organização dos seus constituintes variam de uma espécie para outra de acordo com a matriz de celulose-hemicelulose, do mesmo modo, a lignina possui baixa biodegradabilidade.^{27,28}

As polioses ou hemiceluloses são heteropolissacarídeos ramificados com massa molar menor que a celulose. A cadeia principal consiste em xilose e seus ramos podem conter complexos compostos por D-glucose, D-galactose, D-manose, L-arabinose, ácido D-glucurônico e ácido 4-O-metil-glucurônico e grupos acetila.^{27,28} A estrutura apresenta ramificações que interagem facilmente com a celulose, dando estabilidade e flexibilidade ao agregado. Comparadas com a celulose, as hemiceluloses apresentam maior susceptibilidade à hidrólise ácida, pois oferecem uma maior acessibilidade aos ácidos minerais comumente utilizados como catalisadores. Esta reatividade é usualmente atribuída ao caráter amorfo destes polissacarídeos.²⁴

O interesse na utilização de resíduos agrícolas e florestais na obtenção de produtos de valor agregado tem crescido. Um subproduto interessante que pode ser produzido no processo de aquisição do etanol, é o furfural. Biomassas ricas em hemiceluloses como sabugo de milho, bagaço de cana de açúcar, casca de arroz e farelo de trigo são as principais fontes produtivas para obter furfural.²⁹

O bagaço de cana e a espiga de milho são os dois materiais mais utilizados nessa produção e são responsáveis por mais de 98% de todo o furfural produzido.³⁰ A Tabela 1 apresenta fontes de obtenção e os respectivos rendimentos de algumas biomassas. Estes rendimentos variam de acordo com a quantidade de pentosano presente em sua estrutura.³¹

Tabela 1. Biomassas e os respectivos rendimentos na produção de furfural.³¹

BIOMASSA	RENDIMENTO DE FURFURAL
Espiga de milho	10 a 12%
Casca de arroz	5 a 7%
Resíduos de linho	5 a 7%
Cascos de algodão	8 a 11%
Bagaço de cana de açúcar	8 a 11%
Madeira	4 a 8%

3.3 FURFURAL

Recentemente, o furfural (FF) foi identificado como um dos reagentes mais promissores para a produção sustentável de biocombustíveis e aditivos do século XXI.³² A princípio, quaisquer resíduos lignocelulósicos contendo pentosanos podem ser usados como sua matéria-prima.⁴ Acerca de 1922, pela primeira vez o furfural foi produzido em grandes quantidades nos EUA pela Quaker Oats Company, e o consequente desenvolvimento de indústria de furfural avançou rapidamente.³³

Em escala industrial foi iniciada sua produção usando subprodutos agrícolas, como bagaço da cana-de-açúcar e espigas de milho.³⁴ Atualmente, China, África do Sul e os países República Dominicana são os principais produtores de furfural, um domínio de quase 90% de toda a produção mundial.⁴

A tecnologia das biorrefinarias mostra que é possível separar hemicelulose da biomassa lignocelulósica obtendo produtos de alto valor agregado e energia em grande escala. Atualmente ainda não existe uma rota sintética para a produção furfural.³⁵ A hemicelulose dos lignocelulósicos é a principal matéria-prima de base biológica para a sua produção, em torno de 250.000 toneladas por ano.^{23,27}

O furfural possui a fórmula molecular $C_5H_4O_2$, é um óleo límpido, incolor, com ponto de ebulição de $162^\circ C$ e um cheiro semelhante a amêndoas. É um aldeído heterocíclico e aromático conhecido também como 2-furanocarboxialdeído, furaldeído, 2-furinaldeído, fural e furfuraldeído.²³

Além disso, suas propriedades físicas tornam este aldeído heteroaromático um solvente seletivo para remover aromáticos de óleos lubrificantes com o objetivo de melhorar a relação entre viscosidade e temperatura, também para remover aromáticos de combustíveis diesel, melhorando as propriedades de ignição e na formação de polímeros reticulados.³³

Sendo assim, esta substância pode substituir compostos químicos orgânicos derivados de combustíveis fósseis na preparação de resinas, lubrificantes, adesivos e plásticos. Também é considerado um solvente seletivo muito reativo e usado em larga escala na purificação de óleos minerais, vegetais e animais.^{5,36}

A molécula de furfural possui dois grupos funcionais, um aldeído ($C=O$) e um sistema conjugado ($C=C-C=C$). Seu grupo aldeído ($C=O$) pode sofrer reações como acetalização, acilação, condensação de aldol e Knoevenagel, redução em álcoois, aminação redutiva em aminas, descarbonilação, oxidação em ácidos carboxílicos e

reações de Grignard. Enquanto que o sistema conjugado do anel furano ($C=C-C=C$) pode passar por reações de alquilação, hidrogenação, oxidação, halogenação, abertura do anel e nitração.³³ As inúmeras possibilidades de reações propicia a produção de diversas substâncias oriundas de um único reagente, ratificando o seu caráter promissor.

3.4 PRODUTOS DERIVADOS DO FURFURAL

Através da Figura 1 é possível observar diversas rotas de reações a partir do furfural, que variam de acordo com o sistema catalítico empregado e em função dos produtos de interesse.

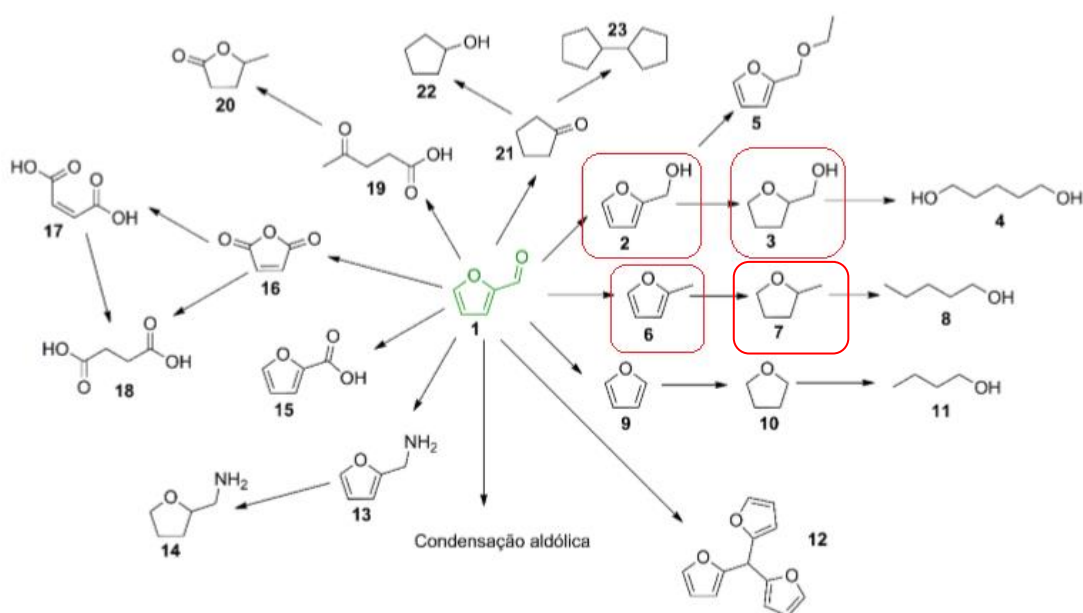


Figura 1. Rotas de reações dos possíveis produtos a partir do furfural. Adaptado da referência³⁷

Os produtos representados na figura 1 são: furfural (1), álcool furfúrico (2), álcool tetrahydrofurfúrico (3), 1,5-pentanodiol (4), etil furfúrico éter (5), 2-metilfurano (6), 2-metiltetrahydrofurano (7), 1-pentanol (8), furano (9), tetrahydrofurano (10), 1-butanol (11), oligômero de condensação (12), furfúrico amina (13), tetrahydrofurfúrico amina (14), ácido furóico (15), anidrido maleico (16), ácido maleico (17), ácido succínico (18), ácido levulínico (19), gama-valerolactona (20), ciclopentanona (21), ciclopentanol (22), biciclopentano (23).

3.4.1 Álcool furfurílico (FOL)

O álcool furfurílico possui fórmula molecular $C_5H_6O_2$, ponto de ebulição de $170^\circ C$ e é uma substância moderadamente tóxica por inalação. Apresenta estrutura composta por um anel furânico e um grupo álcool. Segundo as estatísticas, 62% do FF global é convertido em FOL.³⁸

O FOL é um importante produto químico bem conhecido na indústria de polímeros, usado principalmente como precursor para a produção de resinas termostáticas com alta resistência química a ácidos, bases e certos solventes, resinas líquidas para fortalecer a cerâmica, bem como na produção de várias fibras sintéticas, borrachas-resinas, aglutinantes de fundição, adesivos para madeira compensada e móveis, e produtos químicos agrícolas.^{39,15,40,41,42}

Na síntese orgânica, o álcool furfurílico é uma matéria-prima valiosa para a produção de álcool tetrahidrofurfurílico e 2,3-di-hidropirano. Além disso, como intermediário químico é empregado na fabricação de lisina, vitamina C, lubrificante, agente dispersantes e plastificantes^{39,15,40,41,42}

3.4.2 2-Metilfurano (2-MF)

O 2-Metilfurano é um composto orgânico de fórmula molecular C_5H_6O , possui um baixo ponto de ebulição quando comparado aos demais produtos, de aproximadamente $64^\circ C$.³³ Em sua estrutura, a presença do grupamento metila reduz a possibilidade de reações paralelas, tornando-o mais estável comparando a outros derivados de FF⁴³

O reagente 2-MF é usado como material de partida na produção de tolueno em escala comercial. É avaliado como um solvente verde apresentando um vasto uso nas biorrefinarias e nas indústrias químicas. Devido a sua miscibilidade em água e solubilidade em muitos solventes orgânicos possibilita a sua aplicação na formação de blocos de construção e na indústria farmacêutica.⁴³

Na indústria farmacêutica tem uma importante aplicação como intermediário na produção de insumos químicos da cloroquina (droga usada no tratamento da malária que recentemente ganhou visibilidade nos testes em pacientes com o novo Corona Virus Disease (COVID-19)).⁴⁴

3.4.3 2-Metiltetrahidrofurfural (2-MTHF)

O 2-Metiltetrahidrofurfural é um composto orgânico com a fórmula molecular $C_5H_{10}O$ e com ponto de ebulição de $80,2^{\circ}C$. Apresenta uma propriedade incomum, na qual sua solubilidade diminui à medida que a temperatura aumenta. Ademais, tem miscibilidade limitada com água e é facilmente degradado na luz solar e no ar, o que o torna ambientalmente promissor em várias aplicações.⁴⁵

O composto é utilizado na criação de eletrólitos para eletrodos secundários de lítio, bem como, um componente em combustíveis alternativos. Além disso, destaca-se como um solvente de grande valor em reações de baixa temperatura, frequentemente empregado em estudos espectroscópicos realizados em temperatura de $-196^{\circ}C$.⁴⁶ Portanto, o 2-MTHF está sendo cada vez mais usado em processos químicos organometálicos e bifásicos pois estas combinações de propriedades oferecem oportunidades para a simplificação do processo.⁴⁶

3.4.3 Álcool Tetrahidrofurfurílico (THFOL)

O álcool tetrahidrofurfurílico (THFOL) possui fórmula molecular $C_5H_{10}O_2$, é incolor, miscível em água, possui ponto de ebulição de $178^{\circ}C$, cheiro suave, baixa toxicidade e está presente na natureza nos óleos de lavanda e manga e na soja fermentada.⁴⁷

É um composto orgânico que apresenta características versáteis, abrangendo alta solvência para materiais orgânicos e inorgânicos, estabilidade química e térmica e biodegradabilidade.³³

Nos últimos tempos, o THFOL tem recebido atenção por ser um solvente ecológico, graças à sua capacidade de biodegradação. Essa característica torna possível a sua utilização no setor agrícola sem comprometer a proteção ambiental.³³

Além disso, é precursor do 1,5-pentanodiol e na produção de fármacos. Outra aplicação promissora é a possibilidade de substituição para os éteres de glicol, que por sua vez, possui aplicações agrícolas como biocidas, herbicida e pesticidas e no

setor industrial na produção de revestimentos, corantes e formulações de decapagem.⁴⁸

3.5 POTENCIAL DOS DERIVADOS FURÂNICOS COMO ADITIVOS

As aplicações dos biocombustíveis variam de acordo com a sua composição química e propriedades físico-químicas, podendo ser utilizados diretamente ou associados com aditivo.⁴⁹

Algumas características dos combustíveis que valem ser destacados e que garantem a sua aplicabilidade são:⁴⁹⁻⁵² O alto calor latente de vaporização, o que significa uma maior potência para o motor; Baixo ponto de fulgor, o que confere maior estabilidade na combustão, diminuindo os problemas de partida a frio (problema geralmente associado ao etanol); Alta densidade energética; Número de octanas elevado; Grande pico de pressão no cilindro, onde mais ar e combustível são injetados produzido mais energia e, por fim, uma boa eficiência térmica, possivelmente associada à presença de oxigênio na estrutura, o que contribui para um aumento da eficiência da combustão.

A mistura de aditivos à gasolina é um método que vem ganhando aplicação devido à configuração e projetos dos motores. Em muitos casos a substituição total do combustível requer uma mudança nos sistemas de suprimento do combustível dos veículos.⁵³ Porém, misturar uma baixa porcentagem pode reduzir os custos de modificação dos sistemas de produção, transporte, armazenamento e venda do combustível.⁵⁰

O FOL polimerizado pode formar uma resina de poli-álcool furfurílico usada para reforçar resíduos de substratos celulósicos como blocos para fabricar novos combustíveis sólidos alternativos ambientalmente amigáveis. A partir disso, tem sido explorado na tentativa de impedir o retorno do uso exaustivo do carvão, sendo este, um combustível fóssil extremamente poluente.⁵⁴

A aplicação da resina garante um aumento na estabilidade térmica e do valor calorífico dos biocombustíveis, os tornam promissores em termos de liberação de calor desejável e tempo de queima quando comparado ao carvão.

É sabido que a sensibilidade à umidade da biomassa obstrui o processo de queima e emite gases tóxicos, tornando a biomassa uma fonte de energia

desfavorável. Portanto, a propriedade da resina álcool poli furfurílico como matriz de reforço confere 100% de capacidade hidrofóbica da biomassa, ao mesmo tempo, minimiza as emissões dos poluentes CO e CO₂ na atmosfera.⁵⁵

Por outro lado, o 2-MF tornou-se bastante atraente em estudos como combustível alternativo por causa de suas semelhanças com a gasolina. Recentemente, foi comprovado que o uso de biocombustíveis em baixas concentrações, combinados com gasolina, apresenta um desempenho satisfatório em veículos convencionais. Isso se deve às propriedades de combustão eficientes dos biocombustíveis, sua rápida taxa de queima em comparação à gasolina e sua competitividade em termos de emissões de gases poluentes carbonáceos.⁴⁹

O 2-MF possui características importantes como insolubilidade em água, alta densidade energética (33,7 a 30,4 MJ/kg), alto índice de octanagem (103) e alto índice de octanagem motor (86), assim quando exposto a altas temperaturas tem maior resistência a batidas que a gasolina.⁵¹

Quando comparado o nível de hidrocarbonetos não reagido, o 2-MF apresenta uma taxa menor que o da gasolina, provavelmente devido à alta temperatura de combustão e o alto teor de oxigênio.⁴⁹ Apesar disso, devido à alta temperatura adiabática da chama do 2-MF, o nível de emissão de NO_x é preocupante.^{52,56}

Outro produto promissor como aditivo de combustível e precursor é o 2-MTHF. Além de desempenhar um papel crucial na redução da volatilidade do combustível, o 2-MTHF também contribui para a diminuição das emissões de particulados em motores a gasolina de injeção direta, promovendo melhorias na qualidade ambiental.⁵⁷

O 2-MTHF tem potencial para solucionar as limitações do Gás Natural Liquefeito (GVL) como aditivo de combustível, incluindo elevada solubilidade em água, limite de mistura para aplicação em motores de combustão convencionais, corrosividade no armazenamento e baixa densidade de energia em relação aos combustíveis convencionais.⁵⁸

É importante ressaltar que o 2-MTHF pode ser adicionado em até 30% em volume ao petróleo, sem apresentar efeitos adversos no desempenho. Além disso, não são necessárias modificações no motor para essa aplicação. Por fim, este produto possui o número de octanas 86 e o número de octanas do motor 73, que corrobora para sua ampla e promissora exploração.^{57,58}

THFOL é uma molécula alvo para aplicação em motores. O mercado é atraído pelo seu número de octanagem motor (83) competitivo, uma vez que a gasolina possui 89.7 e 2-MF 86. Com isso, cada vez mais vem ganhando espaço e se tornando um aditivos de combustível bastante estudado na atualidade. Diversos testes mostram sua aplicação com sucesso como aditivo permitindo que a sua mistura em etanol e diesel produza combustíveis mais limpos.⁵⁹

3.6 REAÇÃO DE HIDRODESOXIGENAÇÃO (HDO) DE FURFURAL

A Catálise é uma área de conhecimento essencial na indústria química moderna e desempenha um papel efetivo na produção da grande maioria de produtos químicos de valor comercial. Catalisadores homogêneos e heterogêneos são usados tanto na indústria petroquímica quanto na utilização de processos que envolvem biomassa e seus derivados.^{60,61}

A catálise heterogênea é uma área de conhecimento que tem destaque em diversas pesquisas, novos processos químicos sustentáveis e potenciais, pois oferece alternativas viáveis às reações estequiométricas, atuando como força motriz em direção a uma indústria química mais sustentável. Além disso, possibilita a reutilização eficiente do catalisador, possui uma maior estabilidade e facilidade de separação dos materiais frente à catálise homogênea.^{61,9}

O FF é um composto multifuncional e, deste modo, distintas reações podem ocorrer em sua conversão catalítica, entre elas: hidrodessoxigenação (HDO), hidrogenação da ligação C=C ou ligação C=O, desidratação, hidrogenólise, rearranjo (formação de ácido levulínico e ciclopentanona), descarbonilação, polimerização, entre outras.⁶²

A reação de HDO do FF pode ser realizada sob diversas variáveis, normalmente adotam-se pressão atmosférica, temperaturas moderadas e reagente na fase vapor.^{6,7,8} Além disso, é possível obter baixo consumo de gás hidrogênio e a conservação do anel furano aromático evitando a perda de carbono do produto final através da descarbonilação,⁸ sendo assim, o número de carbono total é mantido impedindo uma possível emissão de gases poluentes a base de carbono.⁶³

Na catálise, características bifuncionais como sítios metálicos e sítios ácidos (este último, presente principalmente nos suportes) são fundamentais na reação de HDO, cujo objetivo é promover as reações de hidrogenação e desidratação.⁶⁴

A adição de hidrogênio à ligação C=C é termodinâmica e cineticamente mais favorável, pois a sua energia de ligação corresponde a 147 kcal/mol, quando comparada à ligação C=O que possui energia de ligação 170 kcal/mol.⁶⁴ No entanto, é possível hidrogenar seletivamente a ligação C=O com catalisadores específicos e condições reacionais adequadas.⁶⁵ O controle da seletividade da hidrogenação desses dois grupos é uma das mais importantes pautas de pesquisa no desenvolvimento desses catalisadores.⁶⁶

O processo de formação dos produtos de interesse a partir do FF envolve um mecanismo de reação que começa com a etapa de adsorção, na qual o furfural e as moléculas de hidrogênio (H₂) são adsorvidos na superfície do catalisador.^{10,67}

O hidrogênio molecular (H₂) adsorvido é quebrado, formando átomos de hidrogênio adsorvidos (H^{*}). Esses átomos de hidrogênio reagem com o furfural, quebrando a ligação pi (π) C=C ou C=O, transferindo o hidrogênio e resultando na formação do produto.^{10,67}

Sobre a superfície do catalisador, o furfural que possui dois tipos de configurações, cis e trans, assume uma configuração preferencial de adsorção a depender do metal presente no catalisador. Com isso, haverá a determinação de qual grupo funcional ficará diretamente adsorvido podendo formar inúmeros produtos como FOL, 2-MF, 2MTHF, THFOL.¹⁵

A Figura 2 mostra as possíveis formas de adsorção da molécula de furfural sobre o catalisador de cobre.

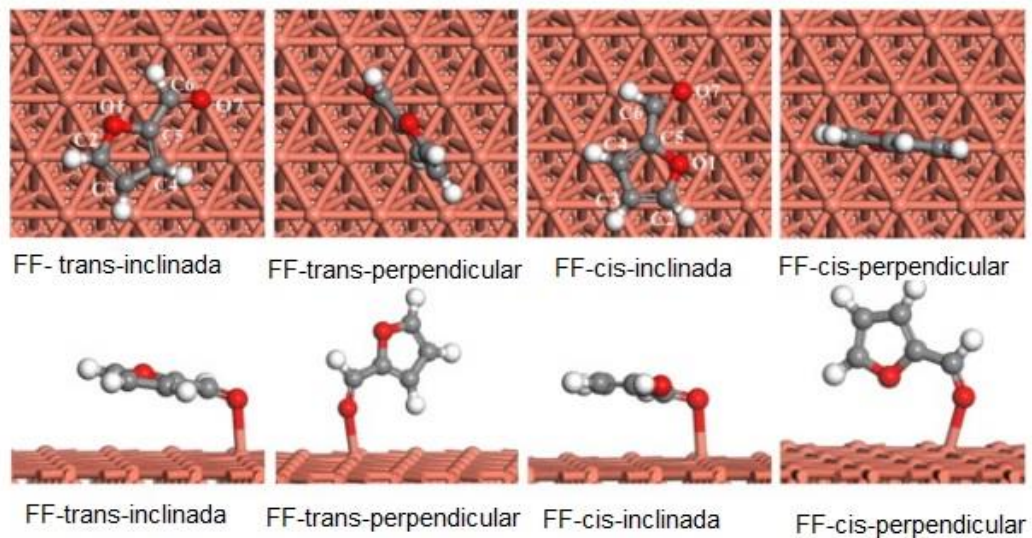


Figura 2. As configurações possíveis de adsorção de furfural na superfície de Cu, (As bolas laranjas, cinzas, vermelhas e brancas representam os átomos de Cu, C, O e H, respectivamente). Adaptada da referência ⁶⁷

Na Figura 3 é observa-se as possíveis configurações de adsorção da molécula de furfural sobre o catalisador de níquel.

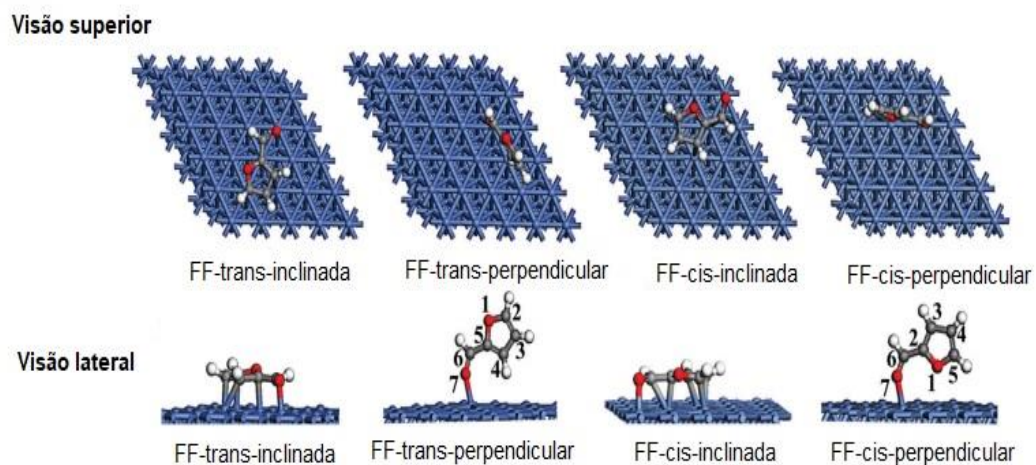


Figura 3. As configurações possíveis para adsorção de furfural sobre a superfície do Ni, (bolas azuis, cinzas, vermelhas e brancas representam átomos de Ni, C, O e H, respectivamente). Os números de 1 a 7 são usados para rotular os diferentes átomos do furfural. Adaptada da referência ⁶⁸

Como a atividade e o padrão de seletividade estão intimamente relacionados às condições catalíticas e à natureza da fase ativa, metais como Cu, Ni e outros metais nobre e de transição têm despertado um grande interesse nos estudos devido às suas diferentes propriedades catalíticas.

Sobre a superfície do catalisador de cobre, conforme a Figura 2, a molécula de FF adota preferencialmente a configuração trans-inclinada, onde a molécula é adsorvida em uma posição inclinada devido à interação entre o átomo de oxigênio (O) da ligação C=O e a superfície do catalisador, levando a FOL e 2-MF como principais produtos.^{15,40,69 10}

Por outro lado, estudos anteriores indicaram que a configuração de adsorção do furfural na superfície do metal Ni difere da configuração do Cu, sendo uma geometria de adsorção plana, permitindo que a superfície do Ni fique paralela ao anel furano e ao grupo formila podendo interagir com ambos, conforme a Figura 3. Essa interação resulta em uma ampla variedade de produtos, como FOL, 2-MF, 2-MTHF, THFOL, THF, furano e até mesmo a abertura do anel.^{50,55,70} Para mais, os catalisadores contendo níquel apresentam uma maior capacidade de hidrogenação em comparação aos catalisadores à base de cobre.^{10,67}

Na Figura 4 são apresentadas duas rotas de reação para a formação de alguns produtos de maior interesse a biorrefinaria.

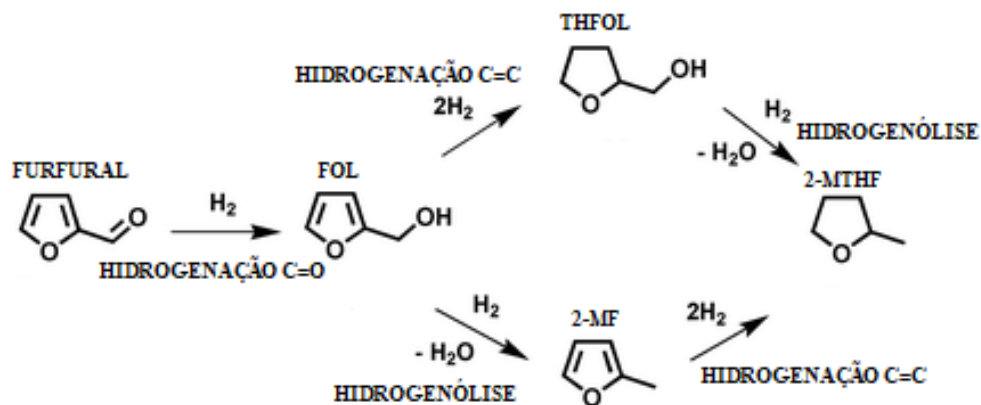


Figura 4. Rotas de reação do furfural. Adaptado da referência ⁷¹

De acordo com a Figura 4, o FF pode sofrer hidrogenação no grupo carbonila C=O, formando FOL seguido de uma hidrogenólise resultando no 2-MF. Em seguida,

por meio de uma reação adicional de hidrogenação, desta vez no anel furano, ocorre a quebra da ligação pi (π) C=C do 2-MF, resultando na formação de 2-MTHF.

Além disso, a reação pode ocorrer através da hidrogenação do FF para formar o FOL, seguido por uma hidrogenação consecutiva no anel furano para produzir o THFOL, conforme ilustrado na Figura 4.

Do mesmo modo, os demais produtos a partir do FF são oriundos de processos de descarbonilação, hidrogenações consecutivas, abertura do anel furano entre outras rotas de reação sugeridas na Figura 1, que não são de interesse nesta pesquisa.

Na Tabela 2 estão listadas as principais publicações contidas na literatura aberta, apresentando as condições utilizadas na reação de HDO com o FF. Incluindo as propriedades dos catalisadores e parâmetros reacionais são apresentadas tais como: a natureza do suporte, a natureza da fase ativa, pressão, temperatura e solvente.

Tabela 2. Principais trabalhos visando a aplicação da reação de HDO ao furfural nos últimos anos.

Catalisadores		Solvente	Produtos	P (atm)	T (°C)	Referência
Fase Ativa	Suporte					
Cu, Pd, Ni	SiO ₂	-	FOL, 2-MF, THF,	1	210–290	9
Fe/Pt	SiO ₂	-	2MF	1	300	72
Cu e Pd	SiO ₂	-	2-MTHF	1	140-200	14
Cu, Ni	SiO ₂	-	2-MTHF e THFOL	1	200	13
Fe e/ou Ni	alumina e sílica	2propanol	2-MF	20	160-240	60
Pd–Ni, Pd–Co, Pd–Fe, Ru–Ni, Ru–Co, Ru–Fe, Pt–Ni, Pt–Co, and Pt–Fe	γ-Al ₂ O ₃	-	FOL, THFA	5,3x10 ⁻⁸	100	73
Cu	Al ₂ O ₃	-	2-MF	1	190-250	74
Mo ₂ C	Carbeto	-	2-MF	1	200-250	62
Pt	Carbeto	1-propanol	DMF, FOL	1	180	8
Co, Mo	Carbeto	-	2-MF	1	250	6
Pt/C, Co/C, Ni/C e Fe/C PtCo ₃ (NCs)*	Carbeto	1-propanol	2-MF, THFA, FOL, MTHF	0,98 e 32,56	180-250	63
Pt, Pd e Ru	Lama vermelha	-	2-MF, FOL, Furano, (abertura do anel)	1	350	75

Ni	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , ZSM-5, MCM-41, SBA-15	metanol, etanol ou isopropanol	2-MF	1	30-250	7
ZrNi / Ir-ZSM-5 e Pd / C	ZSM-5 e carvão ativado	12 tipos de solventes	FOL, 2-MF	1	77 - 177	76
Cu-Al-Co	ligas nanoporosas	-	2-MF	1	210-270	77
Ni, NiB	Liga metálica	-	Furano	0,98	227-277	78
NiMo	hidróxidos duplos em camadas (LDHs)	iso-PrOH	2-MF	9,8x10 ⁻¹⁰	200	79
NiPMoS	laponita	Tolueno, álcool isopropílico	2-MF, 2-pentanol	9,86–29,6	150-190	80
PdNi	nanoestruturas ligadas	solução eletrolítica	2-MF	1	25	81
CuNi	TiO ₂	-	2-MF	1	200	10

Tabela 2. Principais trabalhos visando a aplicação da reação de HDO ao furfural nos últimos anos (continuação).

Considerando a Tabela 2, as reações são realizadas majoritariamente em pressão atmosférica e na faixa de temperatura de 100-250°C. Os metais Cu, Ni, Pt, e Pd são os mais investigados em diferentes suportes, nas condições de monometálicos e bimetálicos.

Metais nobres como Pt e Pd são relativamente caros em comparação com outros metais, por exemplo o Ni, e isso pode limitar sua viabilidade econômica em larga escala. Estudos demonstraram que o uso de Pd e Pt resulta na formação apenas de pequenas quantidades de FOL, o que sugere que a descarbonilação é mais favorável do que a reação de hidrogenação.^{82,83} Além disso, é necessário alta pressão de H₂ para se obter uma melhor seletividade com o catalisador de Pt. A razão para a forte dependência da pressão de H₂ nos produtos da reação é provavelmente devido a mudanças na cobertura da superfície de hidrogênio, reportado por Jing e colaboradores.⁸

A Tabela 3 reúne as principais publicações contidas na literatura, apresentando as condições utilizadas na reação de hidrogenação do FF. Além disso, algumas propriedades dos catalisadores e parâmetros reacionais são apresentadas tais como: natureza do suporte, natureza da fase ativa, pressão, temperatura e solvente.

De acordo com a Tabela 3, o uso dos catalisadores monometálicos e bimetálicos a base de Cu, Ni, Al e Pt recebem uma atenção maior que os demais metais e vem se mostrando promissores nas reações de hidrogenação. A faixa de temperatura preferencial é de 77-177°C e pressão atmosférica. Nessa reação majoritariamente o álcool furfurílico é formado, enquanto que na reação de HDO este álcool é o intermediário imprescindível.

Durante décadas, catalisadores de cromita de cobre Cu/CuO/CuCr₂O₄ são utilizados em larga escala para a reação de hidrogenação do FF na obtenção de FOL, sendo este processo razoavelmente eficaz.⁶⁴ No entanto, a aplicação deste catalisador expõe desvantagens, como a alta toxicidade para o meio ambiente devido à presença do cromo e atividade moderada.⁴⁰

Diante dessas informações é evidente a necessidade de realizar mais pesquisas a fim de explorar de forma mais abrangente essa biomolécula, buscando tornar o processo de formação de produtos de interesse para a biorrefinaria economicamente viável e ambientalmente sustentável.

Tabela 3. Principais trabalhos visando á aplicação da reação de hidrogenação ao furfural nos últimos anos.

Catalisadores		Solvente	Produtos	P (atm)	T (°C)	Referência
Fase Ativa	Suporte					
Cu	SiO ₂	-	FOL, 2-MF	1	210	84
Cu, CuMgAl, CuZnAl, CuCr	SiO ₂	2-propanol	FOL	9,86	110	40
Cu	SBA-15	-	FOL	1	170-270	69
Fe(NiFe)O ₄ -SiO ₂	SiO ₂	heptano	FOL	4,9-19,7	90-250	39
Ni, Cu	γ-Al ₂ O ₃	2-propanol	2-MF, DMF	3,9x10 ⁻⁸	130-220	83
Pd, Pt, PtRu	Carbeto	-	FOL, 2-MF, MTHF, THFA	1	30-70	85
PtCo/C	Carbeto	Methanol Ethanol 1-Propanol, 2- Propanol 1-Butanol, água 2-Butanol, Tolueno,	FOL	9,8x10 ⁻¹⁰ 9,8x10 ⁻⁹	35-200	41
Ni	CN	-	FOL	1,97-12,8	160-220	71
Ir	Carbeto	-	2-MF	6,8–51,	140-240	43
Pd / C	Carbeto	tetra-hidrofurano, isopropanol	THF	24,6–74,	100-200	86
CuMgO	Cr ₂ O ₃	ciclohexanol	FOL	1	180-250	87

Zn, Zr, Cu, Cr	Óxidos	-	FOL	$9,8 \times 10^{-9}$ $3,9 \times 10^{-8}$	140-170	15
Cu, Cr, Ca, Co	Cu-MgO	-	FOL	1	180	88
Ir/Nb ₂ O ₅		Etanol, heptano	FOL	$4,7 \times 10^{-9}$ $9,6 \times 10^{-9}$	120-180	64
Ni-Mg-Al e Ni-Co-Al		-	FOL e THFA	1	155-175	89
Ni	sepiolite	-	FOL 2-MF	1	190	70
Cu, CuLa	MCM-41	-	FOL	1	140-280	90
PdCu	MCM-41	isopropanol	FOL	1	160	91
xCo-yNi	carbono nitrogênio	Metano, água	FOL, ciclopentanona	$4,9 \times 10^{-9}$ $1,9 \times 10^{-8}$	600-900	92
Co	CN	etanol	FOL	$1,9 \times 10^{-8}$	145	93
Ni e NiP	Al ₂ O ₃ e MgO- Al ₂ O ₃	-	FOL e THFOL	$3,9 \times 10^{-8}$	67-147	94

Tabela 3. Principais trabalhos visando á aplicação da reação de hidrogenação ao furfural nos últimos anos (continuação)

3.6.1 Catalisadores

Atualmente, as zeólitas são amplamente utilizadas em processos industriais principalmente em plantas químicas, petroquímicas e refinarias. As zeólitas com poros uniformes de uma, duas ou frequentemente tridimensionais são catalisadores apropriados para diferentes reações devido à seletividade de forma da estrutura, juntamente com alta atividade em processos catalíticos.^{95,96}

A zeólita Y, estrutura faujasita (FAU), possui uma alta área superficial, alta estabilidade hidrotérmica, uma considerável acidez de Brønsted e baixo custo. São aluminosilicatos cristalinos e seus elementos estruturais são de base tetraédricas ($[AlO_4^-]$ e $[SiO_4]$), ligados entre si, pelos seus vértices, originando no seio da estrutura uma porosidade formada de cavidades ligadas entre si por janelas poligonais que controlam a entrada da molécula.⁹⁷

A faujasita possui um diâmetro 0,74 nm e a soma de átomos que constituem os poros é de 12 (silício + alumínio). Sua restrição espacial e acidez são responsáveis pelas propriedades catalíticas. A natureza microporosa permite adsorção seletiva de moléculas e íons iguais ou menores em tamanho que a abertura dos poros.⁹⁶

Nas reações de HDO, catalisadores suportados em zeólitas têm despertado interesse devido as propriedades mencionadas, como alta área superficial, estabilidade hidrotérmica e estrutura porosa que auxiliam na seletividade.^{98,99,100}

Em um estudo conduzido por Hong¹¹ e colaboradores foi realizada uma comparação entre diferentes suportes na catalisação de HDO do fenol utilizando Pt como catalisador. Os resultados revelaram que os suportes zeolíticos apresentam desempenho superior em relação ao SiO_2 e Al_2O_3 , exibindo uma maior seletividade na produção de produtos desoxigenados. Uma prerrogativa dos catalisadores suportados por zeólita é a presença de sítios ácidos que ativam as ligações C=O e melhoram a reação de desidratação.⁹⁸

O único trabalho encontrado na literatura aplicando zeólita Y impregnada com níquel na reação de conversão de FF a ciclopentanona foi realizado por Chuan e colaboradores.¹⁰¹ De acordo com os autores a presença de canais microporosos estreitos naturalmente limita a difusão dos reagentes para alcançar os sítios ativos,

bem como a separação dos produtos da reação desses sítios ativos. Conseqüentemente, um tempo prolongado de retenção dos produtos da reação em sítios com acidez elevada pode levar à formação de crequeamento secundárias e à produção excessiva de subprodutos. Com isso, eles utilizaram a zeólita Y hierárquica que apresenta uma combinação de mesoporos e uma forte acidez. Com base nessas considerações, torna-se evidente a necessidade de explorar mais a aplicação da zeólita Y.

Uma outra proposta para ressignificar a reação de HDO do FF, e que ainda não foi suficientemente explorada na literatura, é a utilização de um único reator com leito duplo ou de reatores sequenciais. Através desse método é possível unir diferentes catalisadores na tentativa de extrair a melhor funcionalidade de cada um para que juntos apresentem respostas satisfatórias na melhoria do processo, especialmente na obtenção seletiva de um produto específico. A aplicação do leito catalítico duplo é uma prática ainda pouco explorada para esta reação, foram encontrados apenas dois trabalhos com proposta semelhante.

O trabalho de Dong e colaboradores¹⁴ apresentou um processo sucessivo para a síntese de 2-MTHF em um único reator, sob pressão atmosférica, de modo a permitir um controle eficiente da conversão de intermediários, com base na natureza dos grupos funcionais do furfural. Nesse caso, a seletividade do processo era fortemente dependente do método de preenchimento do reator com leitos duplos de catalisadores de Cu e de Pd.

Para o catalisador $\text{Cu}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_2$, o principal produto foi o 2-MF acima de 170 °C, que derivou da hidrogenação-desoxigenação no furfural. No entanto, em Pd/SiO₂, os produtos majoritários foram álcool tetrahydrofurfurílico (THFOL) em baixa temperatura e furano em alta temperatura, tendo uma baixa seletividade para o produto desejado 2-MTHF. Diante disso, ocorreu a junção dos catalisadores e o furfural foi convertido para 2-MF sobre $\text{Cu}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_2$ na parte superior do reator e depois convertido para 2-MTHF sobre Pd/SiO₂ catalisador no fundo do reator.

Portanto, foi descoberto que quando a parte superior do reator foi preenchida com Cu e o Pd estava no fundo do reator, uma seletividade de 85,5% para 2-MTHF foi obtida. Ao contrário, quando o catalisador Pd estava na parte superior do reator, o THFOL e o THF foram obtidos.

O trabalho mais recente, aplicando reatores sequenciais, foi desenvolvido por Qianhe e colaboradores¹³ usando catalisadores a base de cobre e níquel suportados

em sílica. Os reatores foram operados em duas sequencias, cada etapa com a finalidade de obter seletivamente diferentes produtos. Para a produção de FOL e 2-MF foi usado o primeiro reator, contendo o catalisador Cu/SiO₂ e, em sequência, o reator contendo Ni/SiO₂ para produzir THFOL e 2-MTHF. A separação dos reatores teve também como objetivo a remoção da água produzida na etapa de hidrogenólise evitando assim uma possível desativação do catalisador no segundo reator. É sabido que a água produzida da etapa de hidrogenólise do FOL a 2-MF atua na desativação do catalisador de Ni ou de Pd suportado em sílica.¹³ No entanto, este aspecto não estava contemplado no trabalho utilizando o leito duplo em um único reator.

O níquel está sujeito a diversos mecanismos de desativação, como a coqueamento, envenenamento e sinterização. Na incrustação por carbono ou coqueificação, o carbono tem a capacidade de se ligar quimicamente de forma intensa, formando uma monocamada, ou se adsorver fisicamente em múltiplas camadas. Em ambos os casos, ocorre o bloqueio do acesso dos reagentes aos sítios da superfície do metal, ou obstrução dos microporos de tal maneira que o acesso dos reagentes é negado a vários cristalitos localizados nesses poros.¹⁰²

A sinterização refere-se ao processo no qual os cristalitos da fase ativa se aglomeram, resultando na perda da superfície ativa e, conseqüentemente, em uma diminuição da atividade catalítica. Diversos parâmetros influenciam esse processo, sendo os mais relevantes a temperatura e a atmosfera na qual os catalisadores são submetidos. A sinterização ocorre em taxas cada vez maiores à medida que a temperatura aumenta, sendo especialmente acentuado na presença de água.¹⁰³

Na reação de HDO ocorre à liberação de água, os sítios catalíticos do níquel são mais sensíveis à presença de água do que os do cobre, devido às diferenças em suas propriedades químicas e estruturais.¹² O níquel é mais suscetível à oxidação e a presença de água pode levar à formação de óxidos de níquel ou outros compostos indesejados na superfície do catalisador que, por sua vez, catalisam reações indesejáveis para o presente estudo, tais como as reações de abertura de anel.^{103,12}

Por outro lado, o cobre é menos propenso à oxidação. Ele forma uma camada de óxido protetora na sua superfície, que impede a reação adicional com a água. Isso protege os sítios catalíticos do cobre e permite que eles mantenham sua atividade catalítica por mais tempo.^{103,12}

Por fim, diante do levantamento de literatura, torna-se evidente a importância do estudo sobre a utilização da zeólita Y em combinação com metais cobre e níquel aplicando os catalisadores em leito duplo na reação com o furfural. Essa abordagem tem o potencial de proporcionar uma compreensão mais abrangente sobre o tema e obter resultados mais promissores nesse campo de pesquisa.

4. METODOLOGIA

4.1 SÍNTESE DOS CATALISADORES

4.1.1 Síntese dos Catalisadores suportados em Zeólita Y

A zeólita Y foi adquirido na forma amoniacal na empresa Sigma-Aldrich (Catalogo nº 33,441-3; Lote nº 00220BZ). Inicialmente a zeólita Y passou pelo processo de calcinação em atmosfera de $N_2(g)$, com vazão de 50 mL min^{-1} , com taxa de aquecimento de 2°C min^{-1} até a temperatura de 400°C . Em seguida, houve a troca de gás para ar sintético com vazão de 50 mL min^{-1} , durante 3 h a 400°C . Posteriormente, as zeólitas contendo cobre e níquel foram preparados pelo método de impregnação.

A solução impregnante foi preparada com volume de 25 mL de água destilada e utilizando como precursores dos metais os respectivos nitratos de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2/5\text{H}_2\text{O}$ ACROS ORGANICOS: Lote A0190264001) e de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ SIGMA-ALDRICH: Lote BCBR5231V). A quantidade de precursor adicionada foi calculada para atingir um teor de 10%, 20% e 30% de cobre metálico e apenas 10% níquel metálico. Após a preparação da solução, em um balão de 50 mL foi misturada a 3 g de zeólita Y. A mistura foi seca no evaporador rotativo a uma temperatura de 50°C e velocidade de rotação 30 por cerca de 4 a 5 h. Após a impregnação os catalisadores foram secos a 50°C durante a noite e, posteriormente, calcinados, inicialmente, com uma taxa de $2^\circ\text{C. min}^{-1}$ até atingir a temperatura de 400°C , sob uma vazão de 50 mL.min^{-1} de $N_2(g)$. Em seguida permaneceu durante 3 h a uma temperatura de 400°C , sob uma vazão de 50 mL.min^{-1} de ar sintético. Finalmente, desaglomerado e peneirado com auxílio de uma peneira granulométrica de 150 mesh.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

A análise elementar foi realizada em um espectrômetro de raios-X por dispersão de energia, EDX-720 Shimadzu, com fonte de radiação de ródio, operando a 50 kV (Ti a U), e fenda colimadora de 10 mm. As amostras foram analisadas na forma de pó em suportes de polipropileno com diâmetro de 5 mm, vedados com filme de polipropileno de 5 µm de espessura.

Para determinação das concentrações de cobre das amostra 10CuY, 20CuY e 30CuY, as massas usadas foram 0,07, 0,03 e 0,02 g, respectivamente. Essas massa foram secas e digeridas com 3 mL HCl (Merck PA) e 1 mL de HNO₃ (Merck PA), em um béquer, separadamente. Os béqueres foram aquecidos em banho de areia até a secura. A adição de ácido seguida de evaporação foi repetida até completa dissolução das amostras. Aos sais formados foram adicionados cerca de 5 mL de etilenedeamina e água deionizada, a solução final foi transferida para um balão volumétrico de 100 mL e seu volume completo com água deionizada. Foi preparada uma solução padrão de cobre 9,34 g/L a partir da dissolução do cobre eletrolítico com HNO₃ (Merck PA) em aquecimento. Posteriormente, foi feita a solução de trabalho com concentração 1 mg/mL de cobre. A curva de calibração construída foi de 0 – 100 mg/L. As análises foram realizadas em triplicata por espectroscopia no ultravioleta visível UV-1800 da Shimadzu.

Os difratogramas de raios X (DRX) foram coletados em um difratômetro Shimadzu, modelo XRD6000, com monocromador de grafite, operando com radiação CuKα gerada a 40 kV, 30 mA, numa velocidade 2 min⁻¹, com varredura 2θ de 1,4° a 60°. Para a coleta dos difratogramas dos catalisadores reduzidos, as amostras passaram por um processo de redução a 300°C sob um fluxo de H₂ de 50 ml.min⁻¹ por 1 hora, antes da análise.

O tamanho médio de partículas foi calculado de acordo com a equação de Scherrer.

$$D_c = \frac{K \times \lambda}{\beta \times \cos \theta} \quad (1)$$

Em que:

D_c é o tamanho médio das partículas (nm);

K é a constante de Scherrer, 0,91 (varia de acordo com a simetria do cristal);

λ é o comprimento de onda da radiação do Cu (0,154056 nm);

β é a largura à meia altura do pico de difração (radiano);

θ é o ângulo de Bragg (radiano).

Os espectros de infravermelho foram coletados em um espectrômetro FTIR Perkin Elmer Spectrum 400, MID-NIR. As amostras foram preparadas com KBr na forma de pastilhas, e posteriormente submetidas a uma varredura na região de 4000 a 400 cm^{-1} com resolução de 8 cm^{-1} . Os *backgrounds* foram coletados empregando-se KBr grau espectroscópico, por conter KBr no preparo das amostra submetidas a análise.

Os espectro de DRS foram coletados em um espectrômetro Thermo-Fischer Scientific Evolution 600 UV-Vis, empregando o acessório Praying MartinsTM da Harrick, na faixa de 200 a 800 nm. O branco foi realizado com o compartimento vazio.

A análise de redução termoprogramada (TPR- H_2) foi conduzida num equipamento Chemsorb 2720, Pulse Chemisorption System da Micromeritics, equipado com um detector de condutividade térmica (TCD), reator de quartzo e um sistema de alimentação de gases. Aproximadamente 20 mg das amostras foram inicialmente pré-tratadas, a 300°C por 1 h sob vazão de ar sintético (30 mL min^{-1}). Este tratamento tem a finalidade de remoção da umidade e possíveis voláteis presentes na amostra, além de certificar que o material esteja completamente oxidado. Após o pré-tratamento, a amostra é resfriada e então submetida a uma mistura redutora de 10% de H_2 em hélio (30 mL min^{-1}) e aquecida até 800°C, com taxa de aquecimento de 10°C min^{-1} . O sinal correspondente ao consumo de hidrogênio detectado no TCD é processado no software Chemsorb TPx.

As análises termogravimétricas das amostras recém-sintetizadas foram conduzidas em um equipamento Shimadzu TG/DTA-H60 numa faixa de temperatura de 10 a 800°C com taxa de aquecimento de 10°C min^{-1} sob vazão de nitrogênio 50 mL min^{-1} .

As isotermas de adsorção de nitrogênio dos materiais foram obtidas com um equipamento da Micromeritics ASAP 2020, a -196°C. As amostras foram pré-tratadas a 300°C por 3 horas sob vácuo (2 μmHg), com o objetivo de remover

qualquer espécie fisissorvida na superfície da amostra. A distribuição de tamanho de poros foi determinada usando o método de Barret, Joyner e Halenda (BJH), usando o ramo da dessorção das isotermas coletadas.

Para determinar a morfologia, foram obtidas imagens por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Para tanto, as amostras foram depositadas sobre uma fita de carbono que estava sobre um suporte de alumínio. As micrografias foram coletadas em diferentes magnificações, usando um microscópio eletrônico de varredura MEV S-3400 HITACHI.

4.3 TESTE CATALÍTICO

Os catalisadores foram avaliados na reação de HDO de furfural em fase vapor, em unidade de bancada (Figura 5), com um reator de leito fixo de quartzo, em U (10 mm diâmetro interno).

No primeiro momento foram analisados os catalisadores monometálicos 10 CuY, 20 CuY, 30 CuY, 10 NiY e zeólito Y separadamente, em leito fixo. Em seguida, foram testados os catalisadores em leito duplo, usando o mesmo reator, a separação dos leitos foi realizada com a introdução de esferas de quartzo (massa= 250 mg) entre os catalisadores. Inicialmente, foi testado 10CuY (superior) 10NiY (inferior). Posteriormente, foi invertido a posição dos catalisadores 10NiY (superior) 10CuY (inferior).

A terceira etapa dos testes consiste no estudo da influência dos separadores dos catalisadores sobrepostos no leito duplo, mantendo a ordem de empacotamento dos catalisadores: 10CuY (superior) e 10NiY (inferior). Foi avaliada a separação utilizando esferas de quartzo (QZ) (massa= 250 mg), zeólita Y (HY) (massa= 30 mg), catalisadores sem separação (um sobre o outro) e os catalisadores misturados por agitação manual.

Na quarta etapa, foi avaliada a influência das concentrações de cobre sobre a conversão do furfural mantendo a concentração de níquel de 10% e a ordem dos catalisadores em todas as reações: CuY (10, 20 e 30%) no leito superior e 10%NiY no leito inferior.

O catalisador (150 mg para o monometálico e no leito duplo foram 75 mg de cada catalisador totalizando 150 mg) foi inicialmente reduzido in situ sob fluxo de 50

mL min⁻¹ de H₂ puro (99,999%) a 300°C, razão de 10°C min⁻¹, por 1 h e, em seguida, foi resfriado até a temperatura inicial de reação a 180°C, sob fluxo de H₂.

As reações foram realizadas utilizando o gás H₂ em um fluxo de 10 mL min⁻¹, passando pelo saturador contendo furfural. O saturador foi mantido sob aquecimento com o auxílio de um banho termostático circulante em uma temperatura de 88°C. A mistura total gasosa passou pelo reator contendo o catalisador, que estava em forno aquecido na temperatura de reação selecionada. Todas as linhas e válvulas de transferências do saturador ao injetor de GC on-line, foram envolvidas por fitas de aquecimento para evitar a condensação do reagente e/ou dos produtos, e a reação foi monitorada por cromatografia gasosa.

Os produtos da reação foram analisados em triplicata por cromatografia gasosa em um equipamento Shimadzu GC-2014 equipado com duas colunas, uma empacotada Carboxen (15 ft x 1/8in x 2,1 mm) e detector de condutividade térmica (DCT) para análise de hidrogênio e gases leves, e a segunda uma coluna capilar DB5 (30,0 m x 0,25 mm) e detector de ionização de chama (FID) para análise dos compostos orgânicos. As condições operacionais empregadas foram: vazão de gás de arraste (argônio) = 1,06 mL min⁻¹; modo splitless; temperatura do injetor = 200°C; temperatura do detector = 220°C. O programa de temperatura do forno adotado foi: 31°C durante 7 minutos, com taxa de aquecimento de 5°C min⁻¹ até 40°C, permanecendo por 3 minutos. Finalmente, um aquecimento com a taxa de 8°C min⁻¹ até 200°C, permanecendo nessa temperatura por 2 minutos.

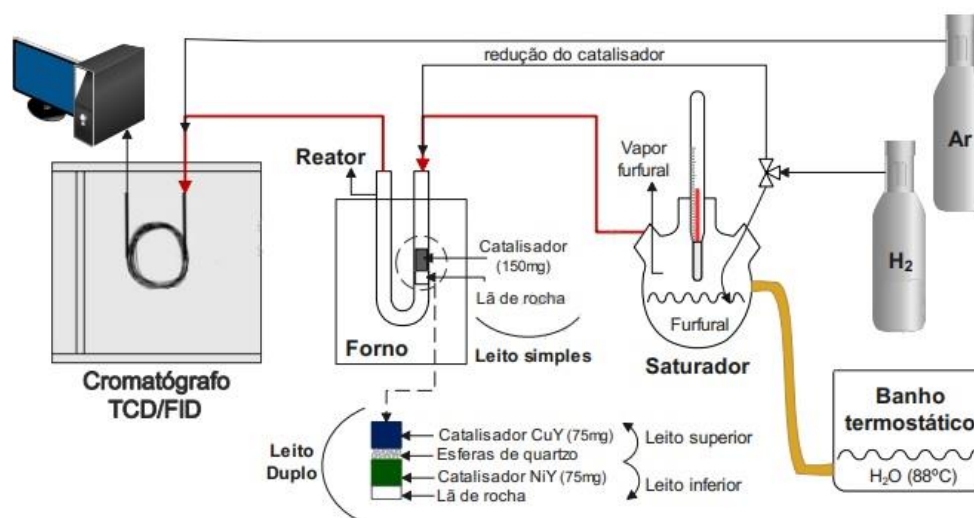


Figura 5. Sistema do teste catalítico da reação de HDO do Furfural.

A conversão, seletividade e rendimento foram calculadas e são definidas nas seguintes equações:

$$\text{Conversão (\%)} = \frac{n_{\text{FF convertido}}}{n_{\text{FF entrada}}} \times 100 \quad \text{(2)}$$

$$\text{Seletividade (\%)} = \frac{n_{\text{produto formado}}}{n_{\text{FF convertido}}} \times 100 \quad \text{(3)}$$

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{n_{\text{produto formado}}}{n_{\text{FF entrada}}} \times 100 = \frac{\text{Conversão} \times \text{Seletividade}}{100} \quad \text{(4)}$$

Sendo:

$n_{\text{furfural, convertido}}$ é a quantidade de substância, em mol, de furfural convertido ($n_{\text{furfural, entrada}} - n_{\text{furfural, saída}}$);

$n_{\text{furfural, entrada}}$ é a quantidade de substância, em mol, de furfural na entrada do reator;

$n_{\text{furfural, saída}}$ é a quantidade de substância, em mol, de furfural na saída do reator;

n , *produto formado* é a quantidade de substância, em mol, de álcool furfurílico, 2-metilfurano, 2-metiltetrahydrofurano ou álcool tetrahydrofurfurílico na saída do reator.

Para determinar a seletividade na cadeia foi realizado a soma das seletividades do álcool furfurílico e 2-metilfurano.

Para determinar a seletividade no anel foi realizado a soma das seletividades do 2-metiltetrahydrofurano e álcool tetrahydrofurfurílico.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ANÁLISE ELEMENTAR

Os catalisadores foram analisados por EDX e os resultados das composições estão descritas nas Tabelas 4 e 5.

Tabela 4. Resultados determinados por EDX para os catalisadores de níquel e cobre suportados em zeólito HY, calculados em base seca.

Catalisadores	Cu (%)		CuO (%)		Ni (%)		NiO (%)		SiO ₂ (%)		Al ₂ O ₃ (%)		Erro (%)	Razão Si/Al
	Nom.	Exp.	Nom.	Exp.	Nom.	Exp.	Nom.	Exp.	Nom.	Exp.	Nom.	Exp.		
H-Y Aldrich	-	-	-	-	-	-	-	-	63,07	62,87	36,93	37,13	-	2,5
NiY 10%	-	-	-	-	10	8,44	12,69	10,75	65,77	70,26	21,49	21,30	15,6	2,7
CuY 10%	10	8,20	12,50	10,27	-	-	-	-	65,95	66,30	21,55	23,43	18	2,7
CuY 20%	20	17,64	25,05	22,08	-	-	-	-	56,50	58,25	18,45	19,67	11,8	2,7
CuY 30%	30	25,60	37,55	32,05	-	-	-	-	47,06	44,28	15,39	23,67	14,66	2,7

Os teores experimentais de Cu e de Ni foram inferiores aos valores nominais, com discrepância observados entre 11% e 18%, e podem ser devidos ao uso de reagentes excessivamente hidratados.

Para confirmar os resultados obtidos por EDX, o teor de CuO nos catalisadores CuY foi também determinado pelo método espectrofotométrico para determinação de cobre,¹⁰⁴ através da espectrofotometria do cobre empregando etilenodiamina. Foram preparadas amostras para viabilizar a quantificação, seguidas por análise UV/Vis (apêndice B), e constatou-se que os percentuais dos metais estão em conformidade com os valores determinados por EDX descritos na tabela.

Deste modo, as variações observadas após o preparo dos catalisadores podem ser atribuídas aos aspectos intrínsecos da metodologia, tais como a variação do comportamento hidrocópico dos reagentes precursores, aparatos de síntese empregados para o procedimento de evaporação, além de variações nas pesagens efetuadas em função da alta adsorção de água dos precursores.

5.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

As fases formadas nos catalisadores sintetizados foram investigadas por difratometria de raios X, conforme apresentado na Figura 6. Posteriormente, a identificação das fases foi realizada com base na comparação dos difratogramas dos catalisadores zeolítico em estudo com dados do ICSD- Inorganic Crystal Structure Database

Os perfis obtidos foram comparados com os padrões disponíveis na base de dados ICSD e analisados no HighScore Plus v.3.0.5 no modo semiquantitativo e a composição das fases é mostrada na Tabela 5.

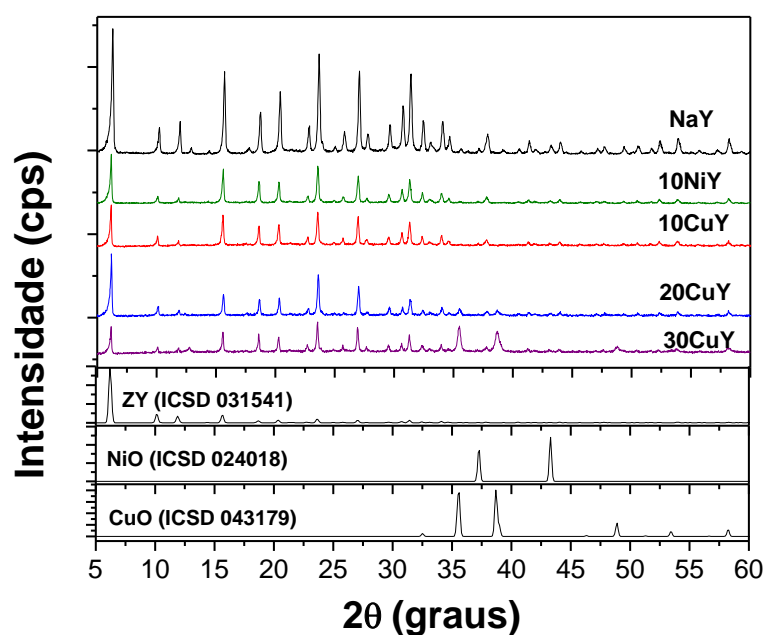


Figura 6. Difratograma de raios-X dos catalisadores de níquel e cobre.

Os perfis obtidos foram comparados com os padrões disponíveis na base de dados ICSD e analisados por meio do software HighScore Plus v.3.0.5, no modo semiquantitativo. A Tabela 5 apresenta a composição das fases identificadas

Tabela 5. Composição de fases cristalinas pelo método semiquantitativo (HighScore Plus) dos catalisadores de cobre.

Catalisadores	Teor de fases (%)		
	Zeólita Y	CuO	NiO
Zeólita Y	100	-	-
10 NiY	97,0	-	3,0
10 CuY	100	-	-
20 CuY	79,0	21,0	-
30 CuY	69,0	31,0	-

Na Figura 6, as reflexões características de DRX da estrutura de topologia faujasita foram observadas em todos os difratogramas dos catalisadores de níquel e cobre, exceto por uma leve diminuição das intensidades dos picos. Entretanto, a estrutura zeolítica não sofreu nenhuma alteração estrutural significativa, sendo preservada após a impregnação e calcinação.

De acordo com a literatura, é provável que a diminuição da cristalinidade na estrutura zeolítica após a impregnação do metal esteja relacionada ao efeito de diluição causado pela presença desse metal. Esse efeito tende a aumentar à medida que a porcentagem de metal adicionado é incrementada.^{105,106}

O catalisador 10NiY apresentou picos de difração característicos de 97% da fase majoritária zeólita Y (ICSD 064731) e os picos característicos da fase NiO (ICSD 076959) foram de 3,0% sendo representados pelos picos nos ângulos de $2\theta = 37,12^\circ$ e $43,3^\circ$. Os picos de difração da fase de óxido exibem baixa intensidade.

Diante disso, pode-se presumir que as partículas de NiO formadas podem ser muito pequenas em tamanho detectáveis (~ 4 nm)¹⁰⁷ e pode ter ocorrido uma possível alta dispersão do óxido na superfície e nos poros do suporte, obtendo nessa análise percentuais de óxido com valor inferior ao obtido por EDX. As fases de NiO que estiverem dispersas finamente na superfície ou nas cavidades do catalisador será avaliada por TPR-H₂, MEV e ASAP.

O catalisador 10CuY apresentou apenas picos de difração característicos da fase do suporte zeolítico (ICSD 02692). Nenhum pico de difração relacionado ao óxido de cobre foi detectado no difratograma, sugerindo que a espécie de óxido de cobre formado pode ser muito pequeno em tamanho, o que leva a inferir que uma possível alta dispersão na superfície da matriz sólida (zeólita Y). Diante desta possibilidade de uma alta dispersão, a fase CuO que estiver finamente dispersa na superfície e nos poros do catalisador com tamanho de partícula menor que o limite de detecção do DRX (~ 4 nm),¹⁰⁷ será investigada por TPR-H₂, MEV e ASAP.

Os picos de difração observados para o catalisador 20CuY consiste em 79% da fase majoritária zeólita Y (ICSD 02692) e 21% da fase CuO (ICSD 043179), os picos referente a fase do óxido possuem baixa intensidade e estão situados em $2\theta = 35,44^\circ$ e $38,72^\circ$.

No catalisador 30CuY observa-se que a elevação da concentração de cobre resulta no aumento da intensidade dos picos em $2\theta = 35,44^\circ$, $38,72^\circ$ e $48,70^\circ$, essa fase corresponde a 31% de CuO. Além disso, os picos de difração característicos da fase zeolítica (ICSD 02692) correspondem a 69%. Com isso, pode-se afirmar que os

resultados obtidos com os catalisadores 20CuY e 30CuY estão em consonância com os determinados por EDX.

De acordo com os resultados de EDX, foi realizado o cálculo da razão Si/Al para aprofundar o estudo relacionado a estrutura da zeólita Y após impregnação e calcinação. Segundo a literatura⁹⁶, a zeólita Y caracteriza-se por apresentar maior proporção de silício alumínio, com razão acima de 2,5. Todas as amostras preparadas por impregnação apresentaram uma razão Si/Al de 2,7, o que está de acordo a conservação da estrutura zeolítica.

Foram conduzidas análises de difração de raios X (DRX) das fases formadas durante a etapa de redução, o objetivo foi quantificar as fases presentes em sua composição antes da reação. Para esta análise, os catalisadores foram submetidos a redução nas mesmas condições do teste catalítico, sob fluxo de 50 mL min⁻¹ de H₂ puro (99,999%) a 300°C, com rampa de 10°C min⁻¹, permanecendo nessa temperatura por 1 h, posteriormente, foram analisados.

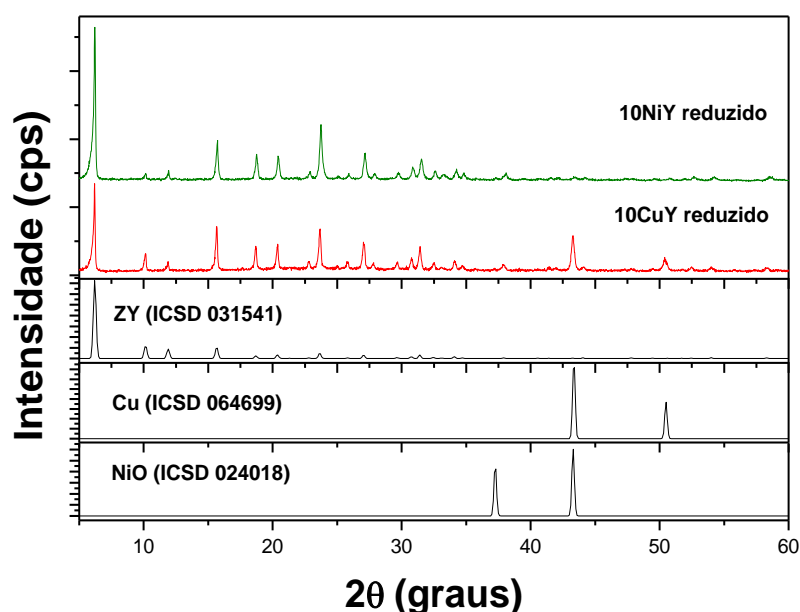


Figura 7. Apresenta os difratogramas de raios X obtidos dos catalisadores CuY e NiY reduzidos.

Os perfis obtidos foram comparados com os padrões disponíveis na base de dados ICSD e analisados por meio do software HighScore Plus v.3.0.5, no modo semiquantitativo. A Tabela 6 apresenta a composição das fases identificadas

Tabela 6. Composição de fases pelo método semiquantitativo (HighScore Plus) dos catalisadores reduzidos.

Catalisadores	Zeólita Y	Cu	NiO	D_c^a
Novos Reduzidos		(%)	(%)	(nm)
10 NiY	97,0	-	3,0	50,4
10 CuY	95,0	5,0	-	9,4

^a tamanho médio de partícula calculado pela equação de Scherrer.

O catalisador 10NiY, após a redução, de acordo com o difratograma da Figura 7, possui picos de difração característicos da fase NiO, cerca de 3% (ICSD 024018) e a zeólita Y possui 97% dos picos característicos da fase (ICSD 031541).

De acordo com a análise de TPR-H₂ o níquel possui uma alta temperatura de redução, iniciada a partir de 300°C. A partir disso, podemos inferir que a redução do metal impregnado no suporte não foi completa, e apenas as partículas menores, finamente dispersas sobre a zeólita Y sofreram redução. Em um estudo anterior, Bacariza e colaboradores¹⁰⁸ relataram que, mesmo quando submetido a uma redução a 470°C, o catalisador NiY ainda era possível detectar o NiO na superfície externa não reduzidos, além da presença de NiO e/ou Ni²⁺ nas cavidades das zeólitas.

Após a redução, o catalisador 10CuY apresentou picos de difração característicos da fase metálica de cobre correspondendo a 5% do metal (ICSD 064699) e 95% do suporte zeolítico (ICSD 031541), conforme a Figura 7.

De acordo com os tamanhos médio de partículas dos catalisadores 10CuY e 10NiY calculados pela equação de Scherrer, verifica-se que o catalisador 10NiY possui um grande tamanho de partícula de óxido de níquel, indicando que o tratamento utilizado não foi efetivo para reduzi-lo a níquel metálico, mas pode ter favorecido a aglomeração ou coalescência das partículas de NiO no catalisador. Por outro lado, o 10CuY apresenta um menor tamanho de partículas de cobre metálico, um indicativo de melhor dispersão do metal.

5.3 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A Figura 8 mostra os espectros infravermelhos por transformada de Fourier (FTIR) dos catalisadores CuY e NiY, nos quais os principais grupos funcionais característicos da faujasita podem ser observados.

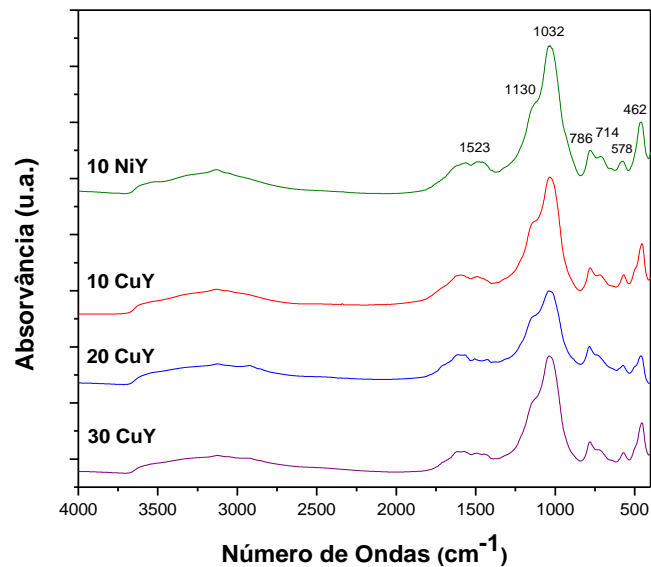


Figura 8. Espectros na região do infravermelho (FTIR) das zeólitas HY impregnadas com cobre e níquel e calcinadas.

Algumas características comuns da zeólita Y como as vibrações duplas do anel, estiramento assimétrico e simétrico e modos de deformação angular T-O são analisadas nos espectros na região do infravermelho.¹⁰⁹

A banda em 462 cm^{-1} é atribuída às vibrações de flexão e alongamento simétrico das ligações Si-O ou Al-O. A banda indicada em 578 cm^{-1} mostra os anéis estruturais duplos de 6 membros dos prismas hexagonais da estrutura microporosa da zeólita Y.^{110,111}

Do mesmo modo, a banda em 1032 cm^{-1} é característica de materiais altamente silícicos e corresponde a vibrações internas dos tetraedros (TO_4), ou mais especificamente, ao estiramento assimétrico. A banda em 1130 cm^{-1} possivelmente corresponde às vibrações relacionadas a ligações entre tetraedros.^{110,111}

As bandas em aproximadamente 1523 a 3650 cm^{-1} são relativas ao estiramento OH de moléculas de água adsorvidas. Os resultados adquiridos estão em conformidade com resultados disponíveis na literatura.^{110,111,112}

5.4 REDUÇÃO TERMOPROGRAMADA DE HIDROGÊNIO (TPR-H₂)

As Figuras 9 mostram os estudos de TPR-H₂ que foram conduzidos para determinar as diferenças relativas na redutibilidade dos catalisadores impregnados com diferentes cargas de metais.

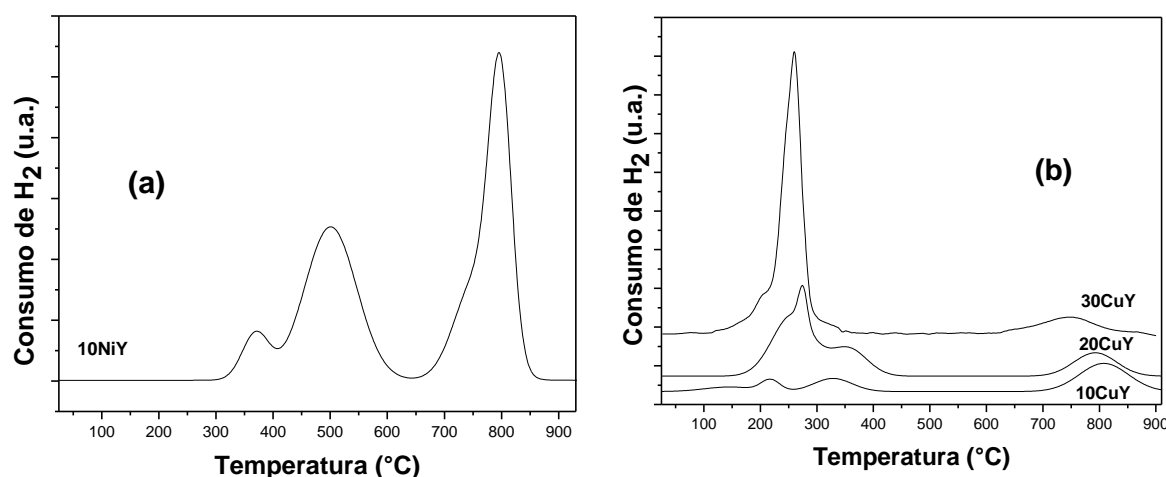
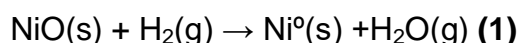


Figura 9. Perfil de TPR-H₂ dos catalisadores. a. 10NiY; b. 10CuY (ampliado 2X), 20CuY, 30 CuY.

No catalisador 10NiY, Figura 9.a, são observados três picos de redução. O óxido de níquel é reduzido a níquel metálico na etapa:

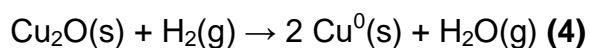
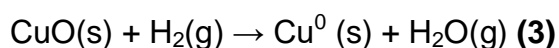
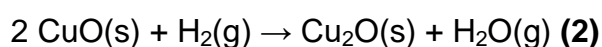


O aparecimento de picos em temperaturas distintas está relacionado à redução de diferentes espécies de óxido de níquel. O primeiro pico a 350°C pode ser atribuído à redução de partículas de NiO que estão na superfície externa da zeólita e que são mais facilmente reduzidas. Entretanto, o pico em 500°C pode ser atribuído à presença de partículas menores de NiO localizadas dentro dos canais da zeólita, as

quais são menos facilmente reduzidas devido a uma interação metal-suporte mais forte em comparação com as partículas de NiO na localização externa.^{113,114}

Os picos de consumo de hidrogênio acima de 700°C podem ser explicados pela redução dos cátions Ni²⁺ que estão localizados tanto nas cavidade sodalita (pico-β) quanto nos prismas hexagonais (pico-Γ).¹¹⁵

A Figura 9b mostra as análises de Redução Termoprogramada de hidrogênio dos catalisadores de cobre. A redução do cobre ocorre de acordo com as reações abaixo:



O catalisador 10CuY apresentou na temperatura de aproximadamente 180°C o pico de redução do CuO finamente disperso na superfície externa ou nos canais da zeólita. Em 250°C pode ser atribuído a espécies catiônicas oligoméricas [Cu–O–Cu]²⁺. Entretanto, o pico a 350°C pode ser atribuído a presença de espécies de CuO bulk segregado.¹¹⁶ O pico formado a partir de 700°C em todos os catalisadores de CuY, sugere a redução da espécie isoladas de Cu(I) a Cu(0), essa região de consumo de H₂(g) também foi detectada em outros trabalhos.^{117,118}

Através da análise de difração de raios-X (DRX) não foi possível detectar a fase CuO no catalisador 10CuY. No entanto, é possível inferir a presença do CuO com base nos picos de redução observados. Quando os materiais estão finamente dispersos na superfície ou dentro dos poros da zeólita a difração de raios X é dificultada devido às diferentes orientações dos cristais e a falta de um arranjo tridimensional periódico conforme observado pelo DRX nas Figuras 6 e 7.

O catalisador 20CuY apresentou pico de redução à 250°C sugerindo a presença de CuO finamente disperso dentro dos poros da zeólita. O pico de redução em 280°C pode ser atribuído a espécies catiônica oligomérica [Cu–O–Cu]²⁺.¹¹⁹ Contudo, o pico em 350°C atribui-se a presença de espécies de CuO bulk segregado.

O catalisador 30CuY apresentou pico em 220°C referente ao CuO disperso depositado nos canais da zeólita e ou na superfície externa do catalisador e em 280°C as espécies catiônica oligomérica.

A Tabela 7 apresenta o consumo de H₂ nas diferentes temperaturas de pico máximo e o consumo total calculado a partir do TPR-H₂ para os catalisadores.

Os valores de consumo apresentados na Tabela 7 para as razões molares H₂/Ni e H₂/Cu levam em consideração a redução tanto dos óxidos metálicos cristalinos quanto dos óxidos metálicos dispersos.

Tabela 7. Análise quantitativa da redução Termoprogramada dos catalisadores.

Catalisadores	Temperatura pico máx. (°C)	Consumo de H ₂ (μmol g ⁻¹)		H ₂ /metal molar (experimental)
		Parcial	Total	
10NiY	369	1,25	19,55	0,75
	500	7,98		
	755	4,22		
	797	6,10		
10CuY	145	0,91	9,17	0,78
	217	0,82		
	328	1,98		
	807	5,46		
20CuY	256	19,43	38,01	0,72
	275	2,41		
	354	8,31		
	792	7,86		
30CuY	226	11,23	47,03	0,69
	258	31,36		
	741	4,44		

A Tabela 7 mostra uma diminuição da razão H₂/Cu com o aumento da concentração do cobre impregnado. Com base na equação (3), pode ocorrer a redução do Cu²⁺ a Cu⁰, essa razão será H₂/Cu= 1. Dado que o cobre está presente tanto na forma Cu²⁺ quanto na forma Cu⁺, a equação (4) também pode ser observada e a razão será H₂/Cu=0,5. Diante disso, os valores das razões obtidas sugere a coexistência de Cu(I) e Cu(II), em proporções que não podem ser determinadas.

Do mesmo modo, é possível estabelecer uma correlação entre o consumo de hidrogênio e os picos de redução, levando em consideração as proporções entre as quantidades de cada espécie presente. Analisando os resultados de consumo de hidrogênio em cada máximo de temperatura (Tabela 7) , observa-se que para o 10CuY indica o maior consumo na redução da espécie Cu(I) a Cu(0), à 800°C. Para o 20CuY o maior consumo foi em 250°C sugerindo que as espécies dispersas são mais favorecidas. No entanto, em 250°C, para o 30CuY as espécies catiônica oligomérica foram a mais favorecidas.

Com base na equação (1), a redução do níquel ocorre de Ni^{2+} para Ni^0 , com isso, a razão molar $H_2/Ni= 1$. Com base na tabela 7, observa-se que a razão molar para o catalisador NiY foi de $H_2/Ni= 0,75$. Com isso, sugere-se a existência de Ni(II) inacessíveis que não foram reduzidos.

Na correlação entre o consumo de hidrogênio e os picos de redução do catalisador 10NiY, observa-se que a 500°C houve o maior consumo sugerindo a forte presença de Ni^{2+} nas cavidades da zeólita o que corrobora com a análise de DRX.

5.5 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR POR REFLECTÂNCIA DIFUSA (DRS)

Os espectros eletrônicos de absorção molecular por DRS dos catalisadores após a impregnação e calcinação apresentaram algumas bandas de absorção na região do ultravioleta (nm), demonstradas na Figura 10.

No espectro do catalisador 10NiY observa-se uma banda em 209 nm e outras duas mais largas e de menor intensidade entre 300-550 e 650-750 nm que indicam a presença de espécies de NiO. Segundo a literatura, a análise do espectro UV-vis do óxido de níquel (NiO) revela a presença de quatro bandas principais em aproximadamente 290, 388, 430 e 725 nm,¹²⁰ possivelmente, devido a baixa concentração do óxido de níquel presente na zeólita o espectro obtido não mostre essas bandas bem definidas. A presença de NiO mostrada no DRS UV-vis, na região de baixo comprimento de onda, corrobora com os resultados obtidos no

TPR-H₂ em que o processo de redução indica apenas a presença da espécie Ni(II), descartando a possível existência de Ni(III).

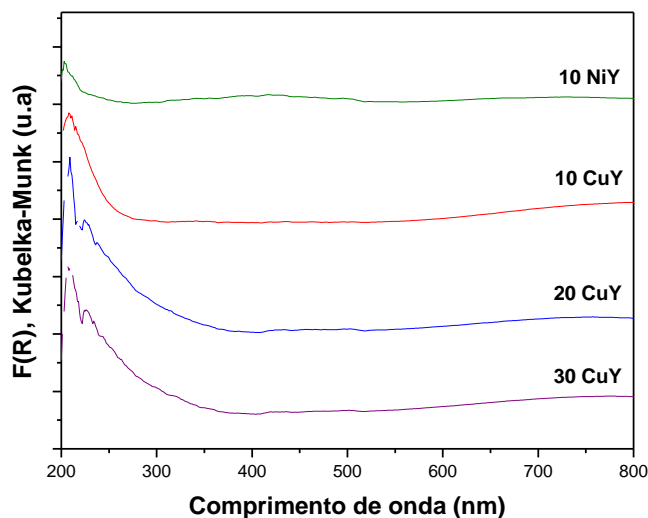


Figura 10. Espectroscopia de absorção molecular por DRS dos catalisadores de NiY e CuY.

Nos espectros dos catalisadores de CuY observa-se a presença de duas bandas de absorção definidas em 209 e 260 nm e a última mais larga e de menor intensidade entre 580-800nm.

Além disso, a medida que o percentual de metal de cobre impregnado aumenta nos catalisadores de CuY, observa-se um aumento nas intensidades das bandas de transferência de carga na faixa de 209 a 260 nm. As bandas em aproximadamente 220 e 260nm podem ser atribuídas à transferência de carga do oxigênio estrutural para os sítios Cu (I) e Cu(II).¹²¹

Como observado nas análises de TPR-H₂, o Cu(I) isolado foi observado em altas temperaturas de redução em todos os catalisadores de CuY. Enquanto que os íons isolados Cu(II) em sítios de troca foi observado na análise de TPR-H₂ no 20CuY.

Uma banda de transferência de carga muito fraca foi encontrada na região de comprimento de onda entorno de 330 nm, o que sugere a presença de espécies [Cu-O-Cu]²⁺ como mostrado também pela análise de TPR-H₂.¹²¹

As bandas de transição d-d na região de comprimento de onda 500-800 nm sugere apenas a espécie Cu(II), uma vez que, o Cu(I) possui o subnível d preenchido.¹²¹

5.6 ANÁLISE TÉRMICA

As Figuras 11 apresentam os resultados da análise termogravimétrica das amostras recém-sintetizadas após a calcinação, revelando as perdas de massa correspondentes às faixas de temperatura específicas. Essas informações foram derivadas das curvas DTG dos catalisadores impregnados.

As Figuras 11 apresentam as curvas TG/DTG/DTA das amostras dos catalisadores zeolíticos obtidos sob atmosfera oxidante (ar), onde observa-se que todas as amostras exibiram perfis térmicos análogos. Além disso, as amostras apresentam duas regiões de perdas de massa. Inicialmente, na faixa até 250°C refere-se à presença de água fisissorvida na superfície externa, nos poros e à perda de água coordenada na estrutura do zeólito,¹²² indicados por eventos endotérmicos na curva DTA. A medida que se aumenta o percentual de cobre impregnado, observa-se uma diminuição na quantidade de água fisissorvida. Isso acontece, pois o metal também interage com a estrutura ocupando espaços que originalmente estavam ocupados por moléculas de água. Os resultados obtidos nas análises de FTIR estão em concordância com a observação de apenas água na estrutura zeolítica, e não foi detectada a presença de nitratos ou qualquer outro resíduo orgânico.

Em seguida, com o aumento da temperatura até 550°C, a leve perda de massa refere-se a desidroxilação progressiva do zeólito. Posteriormente, o evento endotérmico em altas temperaturas pode ser atribuído a um colapso da estrutura. Deste modo, as perdas de massas apresentadas pelas amostras estão demonstradas na Tabela 8.

Para essas análises de TG, observa-se que os catalisadores não apresentaram decomposições térmicas significativas na faixa de temperatura proposta para a reação, apresentando apenas perda de água. A perda percentual

total de todos os catalisadores não apresentou grandes variações. Com isso, pode-se afirmar que o processo de impregnação da zeólita Y não afetou sua estabilidade térmica e todo o nitrato residual foi removido na calcinação.

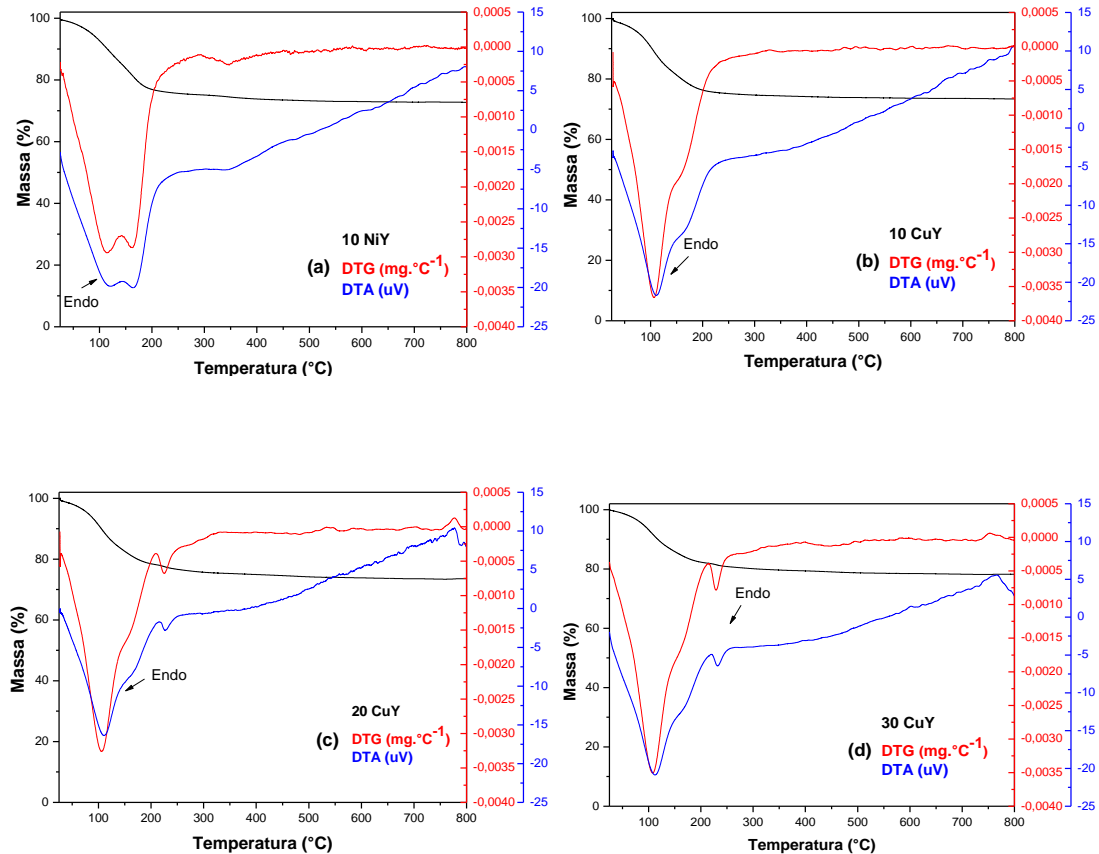


Figura 11. Curvas TG/DTG/DTA dos catalisadores, obtidas sob atmosfera de ar sintético, com vazão de 50 mLmin^{-1} , razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ e cadinho de platina. a. 10NiY ; b. 10CuY ; c. 20CuY ; d. 30CuY .

Na Tabela 8 observa-se as perdas de massas pelos catalisadores após a calcinação.

Tabela 8. Distribuição de perda de massa relativa do zeólito

Catalisadores	Perda de Massa (%)	
	20-250°C	250-550°C
10 NiY	24,33	2,59
10 CuY	24,85	2,59
20 CuY	23,24	2,63
30 CuY	19,18	2,25

5.7 ANÁLISE TEXTURAL POR ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO

A determinação dos parâmetros texturais foi realizada por fisissorção de nitrogênio a -196°C para determinação de área específica e volume de microporos. Na Figura 12a, são exibidas as isotermas de fisissorção de $\text{N}_2(\text{g})$. A Figura 12b, mostra o volume de poros.

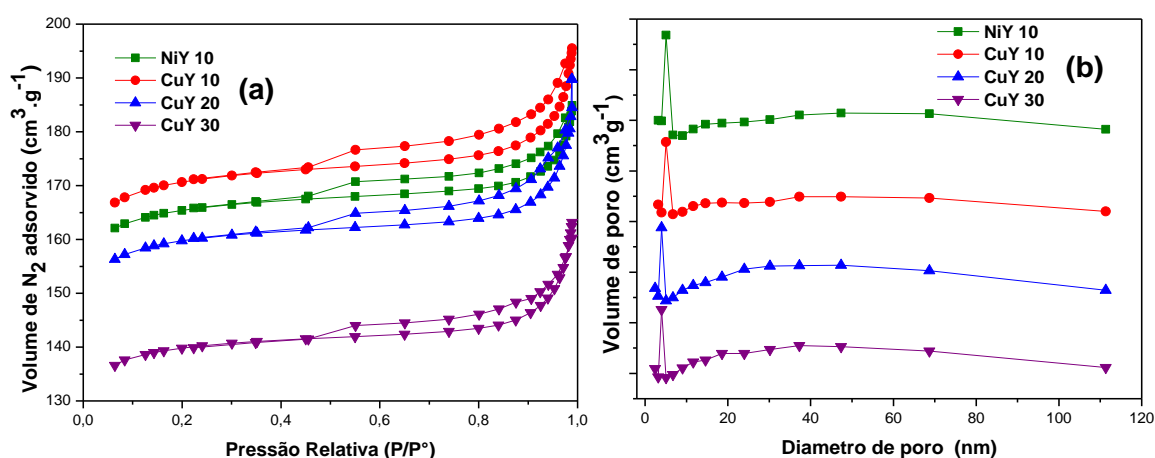


Figura 12. Análise textural dos catalisadores; a) Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 a $-196,15^{\circ}\text{C}$; b) Volume de poros.

A Tabela 9 mostra os valores obtidos a partir da análise textural dos catalisadores.

Tabela 9. Propriedades texturais dos catalisadores NiY e CuY.

Catalisadores	Área BET (m^2g^{-1})	$S_{(\text{micro})}$ (m^2g^{-1}) ^a	$V_{(\text{micro})}$ ^a (cm^3g^{-1})	$V_{(\text{meso})}$ ^b (cm^3g^{-1})	Diâmetro (nm)
NiY 10	552	504	0.2353	0.0370	7.8
CuY 10	570	516	0.2405	0.0461	8.7
CuY 20	534	486	0.2262	0.0532	10.5
CuY 30	468	426	0.1980	0.0626	11.5

a Métodos BET e t-plot

b Método BJH

Os catalisadores exibiram isotermas do Tipo I, segundo classificação da IUPAC. Este padrão do tipo I, são isotermas comuns dadas por adsorventes que

possuem estruturas microporosas onde a adsorção se produz a pressões relativamente baixas, como podemos ver na Figura 12.a.¹²¹

Todas as isotermas apresentaram loop de histerese do tipo H3, caracterizada por dois ramos assintóticos relativamente verticais em $p/p_0 = 1$. Este tipo de loop é associada a agregados não rígidos de partículas em forma de placa, originando poros em fenda. A ligeira inclinação da curva a p/p_0 elevados denota a presença de alguma mesoporosidade resultante da agregação dos cristais.¹²³

A área superficial específica e a natureza dos volumes dos poros exercem uma influência significativa na dispersão do metal e, conseqüentemente, na atividade catalítica dos catalisadores monometálicos suportados.¹²⁴ As análises realizadas revelaram uma redução gradual do volume de nitrogênio adsorvido em baixos valores de P/P_0 à medida que aumenta o percentual de metal incorporado, indicando uma diminuição crescente da disponibilidade de microporos. Considerando esses resultados, o maior volume de adsorção de nitrogênio observado no 10CuY, em baixa pressão relativa, indica uma estrutura cristalina mais uniforme desse catalisador.

Com base nos valores apresentados na Tabela 9, observa-se que a área superficial (BET e S_{micro}) e o volume dos microporos diminuem à medida que o percentual de metal impregnado aumenta. Esse comportamento está em concordância com a diminuição da cristalinidade da zeólita evidenciada nas análises de DRX e do aumento de CuO segregado. Resultado semelhante também foi apresentado em outros trabalhos.^{125,126,127}

A diminuição da área BET nos catalisadores pode ser atribuída à deposição de espécies de cobre ou níquel em poros e/ou superfícies externas de suporte. Esta deposição de espécies de metais em sítios externos facilita ainda mais a aglomeração de partículas e leva à formação de óxidos de cobre e/ou níquel com baixa área superficial.

Com isso, a deposição do íon metálico na superfície externa leva à aglomeração e formação de óxido de Cu e Ni, conforme comprovado por estudos DRX dos catalisadores 10NiY, 20CuY e 30CuY. Além disso, ocorreu um aumento dos valores de mesoporos com o acréscimo da concentração de óxido metálico sobre o suporte zeolítico.

5.8 ANÁLISE MORFOLÓGICA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As micrografias eletrônicas de varredura (MEV) apresentadas nas Figuras 13 permitiram caracterizar a morfologia, uma importante propriedade para catálise heterogênea.

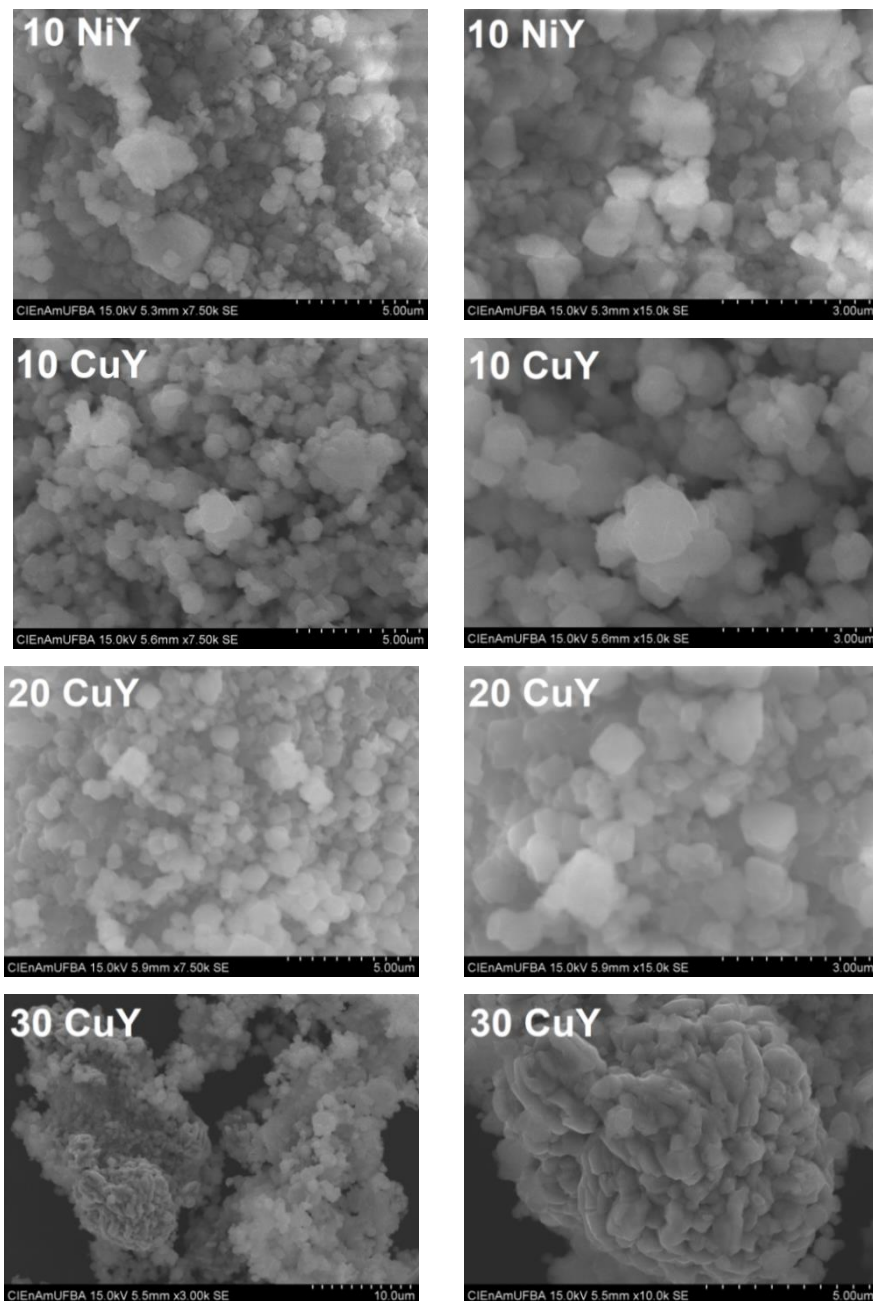


Figura 13. Micrografias eletrônicas de varredura. a e b 10 NiY (7,5 e 15k, respectivamente); c e d 10CuY (7,5 e 15k, respectivamente); e e f 20CuY (7,5 e 15k, respectivamente); g e h 30CuY (3 e 10k, respectivamente).

De acordo com a microscopia eletrônica de varredura, foi observado que o padrão de organização foi preservado nos materiais com menor teor de metais 10NiY e 10CuY, agregados podem variar em tamanho e forma, dependendo das características das partículas individuais e das condições do meio. No entanto, os catalisadores 20CuY e 30CuY apresentaram um aumento na mudança da morfologia devido ao acréscimo da concentração do cobre impregnado, provavelmente ocorreu a coalescência do CuO, conforme indicado por DRX.

O catalisador 10NiY exibiu uma morfologia semelhante a um aglomerado de poliedros irregulares, com as partículas de óxido de níquel distribuídas de forma homogênea em toda a estrutura catalítica. A incorporação de Ni não provocou grandes mudanças na morfologia, mas resultou em uma leve diminuição da uniformidade na distribuição do tamanho dos cristais, sendo mais perceptível com o aumento da magnificação da análise da Figura 13.a para 13.b. No entanto, observa-se que não foram encontradas partículas de óxido de níquel de tamanho significativamente grande na superfície, podendo sugerir a presença do óxido de níquel dentro dos poros da zeólita Y, o que corrobora com os resultados da análise textural e DRX.¹²⁸

O catalisador 10CuY também apresentou uma morfologia atribuída a aglomerados de poliedros irregulares com partículas de cobre uniformemente dispersas sobre as partículas da zeólita Y, como mostra a Figura 13.c. Com isso, a diminuição da uniformidade na distribuição do tamanho dos cristais é melhor observada com o aumento da magnificação na Figura 13.d. Contudo, a morfologia do suporte foi preservada como confirmado previamente pelas análises de DRX¹²⁹ e supõe-se que tenha ocorrido uma dispersão eficiente da fase ativa de cobre.

De acordo com a análise morfológica do catalisador 20CuY, observa-se que os aglomerados consistindo em poliedros irregulares é preservada, exibindo uma maior disparidade na uniformidade do tamanho dos cristais mostrada na Figura 13.f devido ao aumento da concentração do metal incorporado.¹²⁹

Conforme ilustrado na Figura 13.g, o catalisador 30CuY exibe uma morfologia com diferentes estruturas, revelando a presença de aglomerados de poliedros irregulares. Com o aumento da ampliação, é possível observar uma morfologia distinta, sugerindo a presença significativa de aglomerados de óxido de cobre que modificam parcialmente a estrutura anterior. Estes resultados estão coerentes com o aumento da fase CuO observado por raios X.¹²⁹

5.9 AVALIAÇÃO CATALITICA

5.9.1 Conversão do furfural sobre catalisadores CuY e NiY

Os catalisadores CuY e NiY foram testados separadamente nas condições padrões estabelecidas para o estudo visando o estabelecimento dos seus padrões de atividade na conversão do FF por reação de hidrodessoxigenação.

As Figuras 14a e b mostram os desempenhos dos catalisadores monometálicos de cobre nas concentrações 10, 20 e 30%, níquel com 10% e da zeólita Y pura calcinada, frente às condições reacionais empregadas para a reação de HDO de furfural. Visando estabelecer os padrões de atividade dos catalisadores, as Figuras 14a (.a, b, c, d, e) mostram a seletividade aos produtos de reação na cadeia (C=O) e no anel (C=C). Enquanto que a Figuras 14b (a, b, c, d, e) mostram os rendimentos aos produtos.

De acordo com a Figura 14a.a, o catalisador 10CuY apresenta um aumento de conversão do FF com o aumento de temperatura, iniciando com 70% e alcançando o máximo de 95%. Há uma pequena diminuição no final da faixa de temperatura investigada, mas a conversão se mantém acima dos 91%, sugerindo estabilidade. Nessa reação, os resultados de seletividade mostram uma evidente predominância da reação de hidrogenação no grupo aldeído (C=O).

Assim, apresentando maior rendimento ao álcool furfurílico em todas as temperaturas, chegando a produção máxima de 87% a 220°C, como mostra a Figura 14b.a Durante a reação, foi alcançado um rendimento máximo de 15% de 2-MF à temperatura de 180°C. Em seguida, o rendimento se manteve em torno de 10% ao longo de todo o processo.

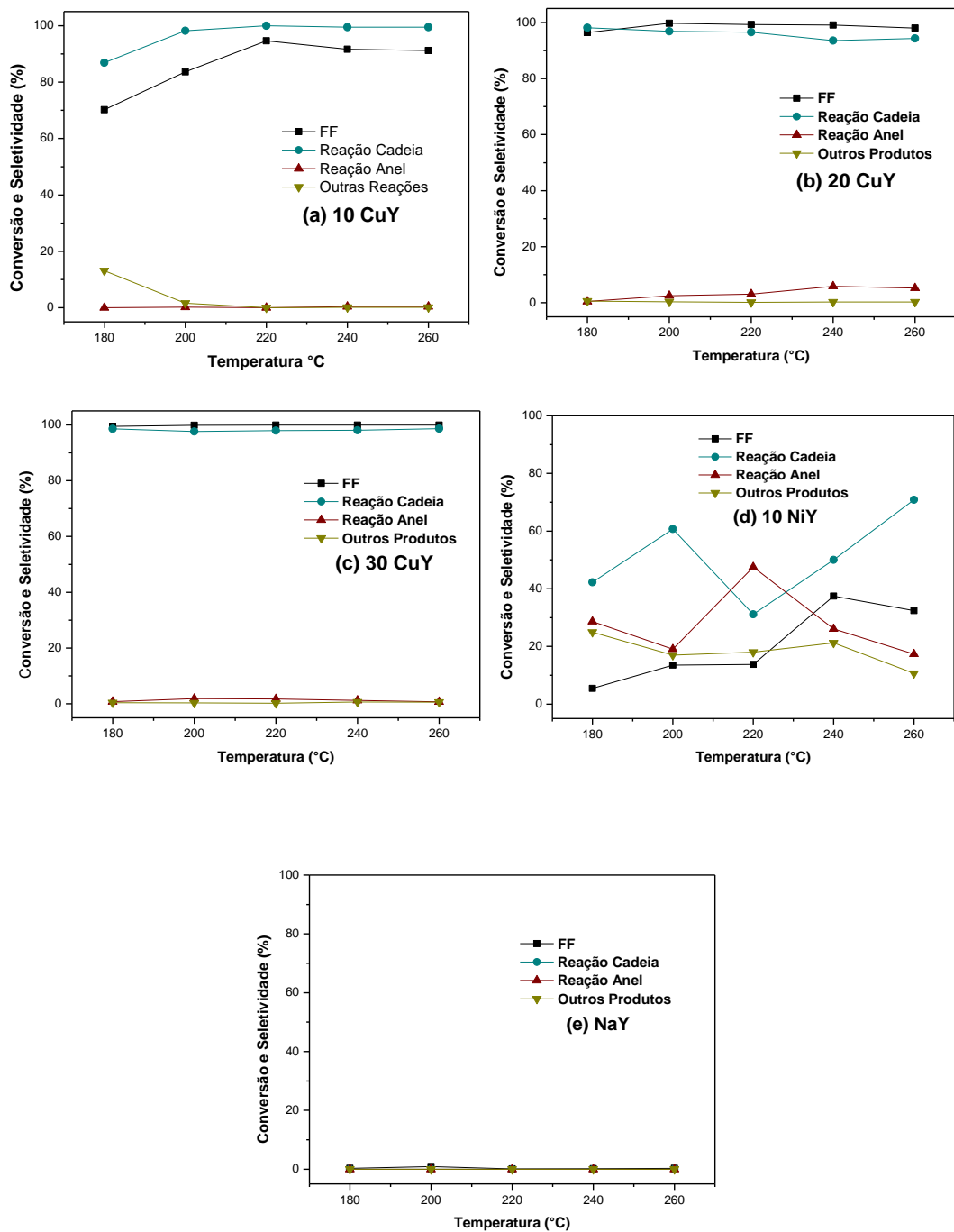


Figura 14a. Conversão de furfural e seletividade dos produtos sobre os catalisadores: (a) 10 CuY; (b) 20 CuY; (c) 30 CuY; (d) 10 NiY; (e) HY. Condições de reação: W= 150mg; temperatura do saturador: 88°C; F/W= 0,01533 mol h⁻¹g⁻¹; H₂/FF= 10,7. Redução Cat.: 1h sob fluxo de 50mL de H₂, a Tred.= 300°C.

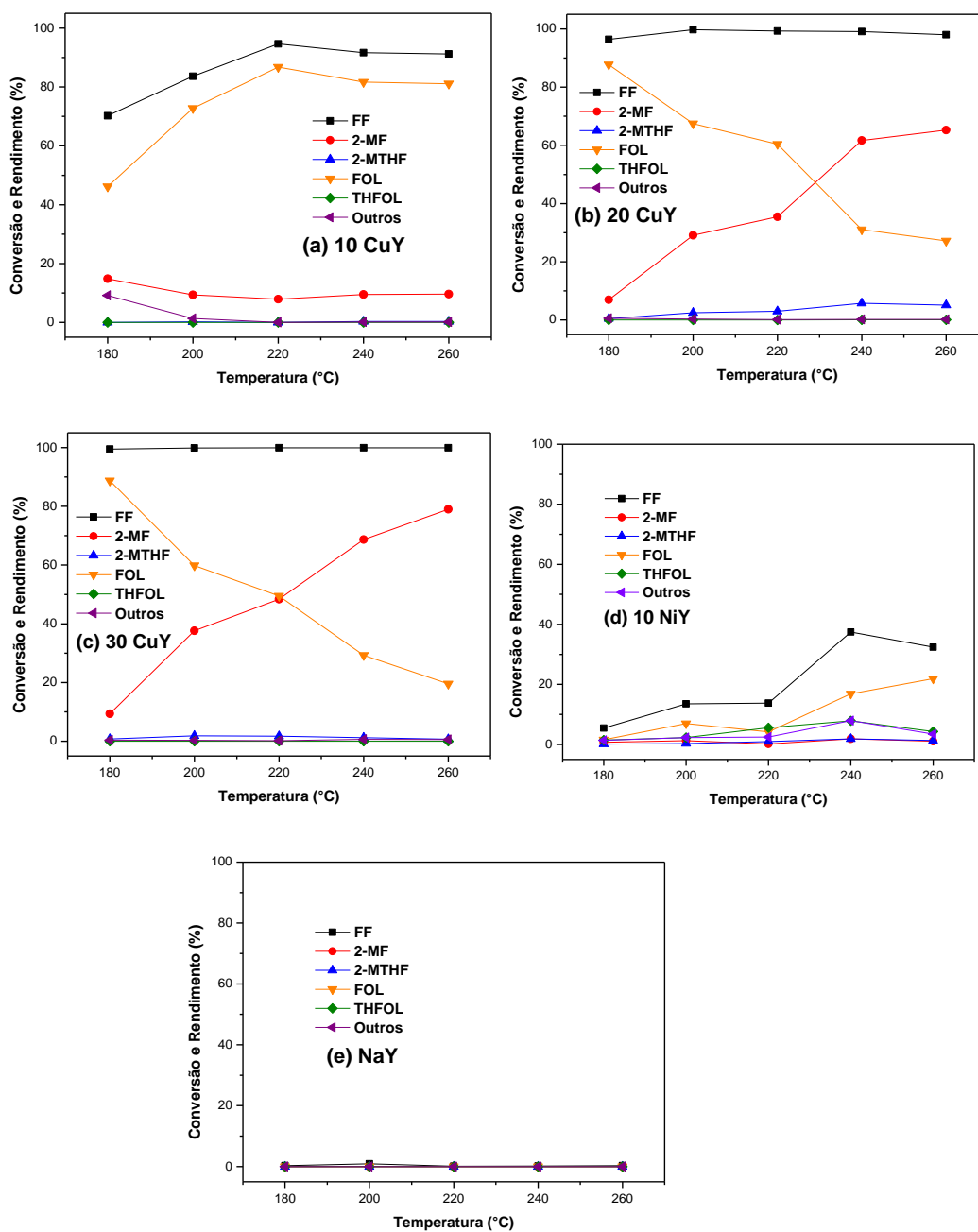


Figura 15b. Conversão de furfural e rendimentos dos produtos sobre os catalisadores: (a) 10 CuY; (b) 20 CuY; (c) 30 CuY; (d) 10 NiY; (e) HY. Condições de reação: W= 150mg; temperatura do saturador: 88°C; F/W= 0,01533 mol h⁻¹g⁻¹; H₂/FF= 10,7. Redução Cat.: 1h sob fluxo de 50mL de H₂, a Tred.= 300°C.

A formação do 2-MF ocorre a partir da hidrogenólise do FOL, que por sua vez, é formado na hidrogenação da carbonila mostrado na Figura 15.^{130,67}

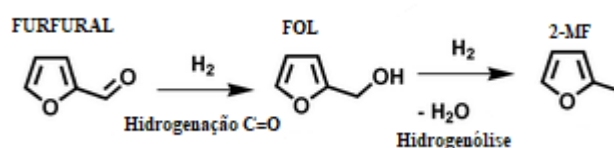


Figura 16. Via de reação para a hidrogenação do furfural. Produtos: álcool furfurílico (FOL) e 2-metilfurano (2-MF).

A produção de outros compostos na Figura 14b.a também foi favorecida em baixa temperatura com 13% diminuindo para 1% nas temperaturas de 180 e 200°C, respectivamente. Em relação aos subprodutos, embora as rotas exatas das reações não sejam totalmente conhecidas, há indicações na literatura de que esses subprodutos possam ser oriundos da abertura do anel⁷⁴ levando a obtenção de 2-pentanol, 1-pentanol, entre outros. No entanto, estes produtos não foram identificados nos efluentes do reator analisador por CG. Dessa forma, a distribuição dos produtos obtidos mostrada na Figura 14a.a evidencia o padrão de atividade esperado para o cobre.

Nas Figuras 14a.b e 14b.b, correspondentes ao catalisador 20CuY, observa-se que praticamente todo FF foi convertido, iniciando com 96% seguindo com 99% e em alta temperatura mostra um leve decréscimo na conversão para 98%. De acordo com a Figura 14b.b, praticamente não houve formação de subprodutos e há uma inversão no perfil dos produtos com o aumento da temperatura. Em baixa temperatura (Figura. 14b.b) praticamente todo FF é convertido em FOL, um rendimento de 88%, enquanto que o 2-MF com apenas 7%. Um ponto de cruzamento das curvas de rendimento ocorre a partir de 230°C quando o rendimento do 2-MF supera os 60% de todo o produto.

Ainda na Figura 14b.b, é observado que o 2-MTHF, um produto de grande valor agregado, atingiu um rendimento máximo de 6%. Sua obtenção é resultado da reação de hidrogenação do 2-MF, sendo que essa hidrogenação ocorre no anel aromático ou pela reação de hidrogenólise do THFOL. No entanto, não havendo indícios de formação do THFOL, a hidrogenação direta no anel parece ser a mais provável.

É importante destacar que a formação direta do 2-MTHF não ocorre de maneira favorável na superfície do cobre devido à forma como a molécula de FF se

adsorve. Nesse caso, a adsorção preferencial ocorre no oxigênio da ligação C=O, o que limita o contato com o anel furano. Assim, a formação do 2-MTHF provavelmente ocorre a partir do 2-MF, em etapa consecutiva à sua formação. Isso evidencia um avanço significativo na utilização desse catalisador para reações envolvendo ligações C=C e a formação do 2-MTHF. Mais uma vez, temos a predominância da seletividade das reações concentradas na cadeia do aldeído, demonstrado na Figura 14a.b.

De acordo com as Figuras 14a.c e 14b.c, referentes ao catalisador 30CuY, a conversão do FF foi praticamente total durante toda reação. A alta conversão ao longo de toda reação sobre os catalisadores 20CuY e 30CuY é devida ao aumento da disponibilidade de sítios metálicos ativos, conferindo a esses catalisadores uma atividade superior ao do 10CuY.

Da forma semelhante ao que acontece com o catalisador 20CuY (Figura 14b.b), os resultados de rendimento dos principais produtos obtidos sobre o catalisador 30CuY retratados na Figura 14b.c revelam uma inversão nos produtos à medida que a temperatura aumenta para 220°C. O alto teor de CuY juntamente com o aumento da temperatura desempenham um papel determinante na rota reacional. Em baixas temperaturas praticamente todo reagente foi convertido ao FOL 89 e 9% de 2-MF, em altas temperaturas obteve-se 80% de 2-MF e 19% de FOL.

As Figuras 14a.d e 14b.d apresentam o padrão da reação utilizando o 10NiY, que exibe um perfil distinto em comparação ao CuY. A conversão foi menor que nas reações anteriores, iniciando com 6%, aumentando gradualmente para 37% e baixando para 32% a 260°C.

Observa-se nas Figuras 14a.d e 14b.d a mudança de seletividade e distribuição dos produtos em comparação com os catalisadores CuY. A principal causa dessas mudanças reside nas diferentes configurações de adsorção da molécula de furfural na superfície dos metais de Cu e Ni,¹³¹ conforme ilustrados nas Figuras 16.a e b, respectivamente.

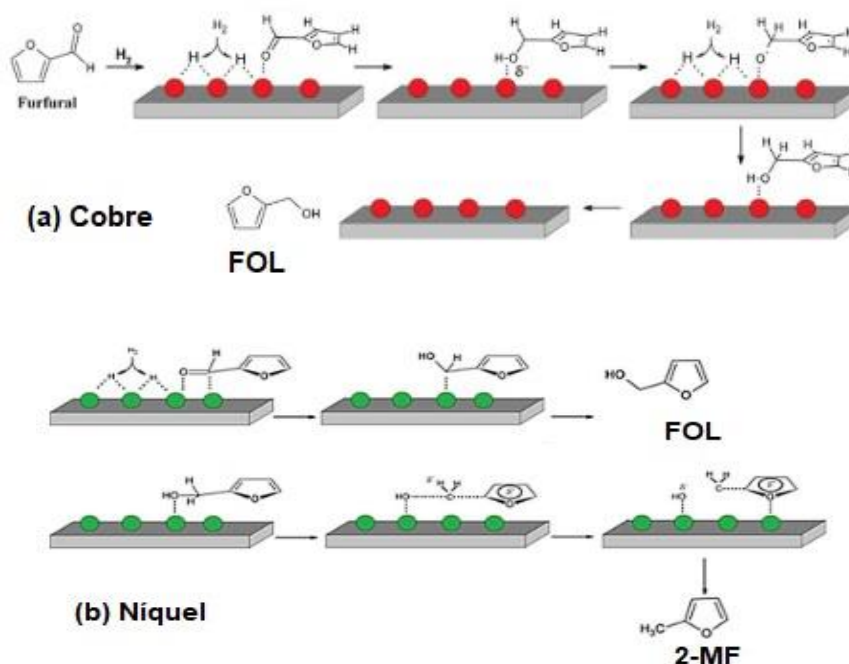


Figura 17. Mecanismo de reação do furfural: a. reação de hidrogenação a FOL com catalisador de Cu⁸⁴; b. reação de HDO a 2-MF com catalisador de Ni.¹³²

A adsorção do FF sobre a superfície do Ni ocorre na posição paralela ao anel furano e ao grupo formila permitindo interagir com ambos e possibilitando formar inúmeros produtos como FOL, 2-MF, THFOL, 2-MTHF, furanos, THF e produtos da abertura do anel.¹³¹ Além disso, a intensidade da interação entre o Ni e o anel furânico é determinante para a natureza dos produtos formados e este fenômeno foi predominante na temperatura de 220°C como mostra a Figura 14a.d.

O rendimento do FOL iniciou com um percentual de aproximadamente 2% alcançando 22% ao final da reação. Como o THFOL é produzido a partir do FOL que sofre a saturação do anel furano, a 220°C, parte do FOL foi convertido a THFOL, evidenciando nesta temperatura atividade preferencial no anel furano, já relatado em outro trabalho.¹³³ No entanto, estudos mecanísticos de Nakagawa et al¹³³ mostraram que a etapa de conversão de FOL a THFOL é inibida pela presença de FF porque o FF adsorve mais fortemente que o FOL sobre os catalisadores de Ni.

Com isso, nessa reação o THFOL foi produzido em todas as temperaturas e o rendimento máximo foi de quase 8% a 240°C. Também foi observada a obtenção de cerca de 2% do 2-MF e 2-MTHF, esse último resultante da hidrogenação no anel do

2-MF sobre o catalisador NiY. Os subprodutos provavelmente produzidos a partir da abertura do anel, como butanol, propanol e/ou outros, alcançaram rendimento de 8% a 240°C, nas demais temperaturas a produção foi insignificante.

Conforme mostrado na Figura 15, durante a reação de HDO, há liberação de água com o aumento da temperatura na etapa da hidrogenólise do FOL a 2-MF. De acordo com estudos de Hashemnejad e Parvari,¹⁰⁰ a água liberada na reação promove a sinterização dos sítios de Ni, reduzindo sua atividade catalítica e resultando na diminuição do desempenho.¹⁰³ Dessa forma, o padrão de atividade dos catalisadores de Ni se modifica ao longo da reação de HDO, gerando diferentes subprodutos.

Outro aspecto a ser considerado, a temperatura de redução do catalisador NiY (300°C) foi mantida relativamente baixa, obtendo apenas a redução das espécies finamente dispersas no suporte, visando o uso combinado com o catalisador CuY em leito duplo, já que o Cu sofre sinterização intensa a temperaturas mais elevadas. A temperatura de redução de 300°C foi estabelecida com base nos perfis de TPR dos catalisadores CuY e NiY preparados (Figuras 9.a e 9.b, respectivamente).

Os resultados anteriores mostram que os padrões de atividade dos catalisadores CuY e NiY estão de acordo com o que está preconizado na literatura para catalisadores contendo esses metais em diferentes suportes, associando as diferentes formas de adsorção do FF sobre os sítios ativos e com a formação de diferentes produtos de interesse da biorrefinaria.

A reação apresentada nas Figuras 14a.e e 14b.e teve como objetivo estudar a influência do suporte zeolítico na conversão do FF. Diante dos resultados pode-se afirmar que a influência da HY é muito pequena. Observa-se que não houve uma conversão significativa do FF e conseqüentemente inexpressíveis valores de rendimento e seletividade. Conforme mencionado no Capítulo 2 (Objetivos), a zeólita HY foi selecionada como suporte neste estudo para contribuir para a remoção da água formada na etapa de hidrogenólise e, efetivamente, não era esperada atividade significativa sobre ela para a HDO do furfural.

5.9.2 Conversão do furfural usando leito catalítico duplo

A avaliação preliminar sobre a utilização do leito duplo foi feita para definir a forma de empacotamento a ser utilizada no estudo.

As curvas apresentadas na Figura 17.a foram realizadas com catalisadores sobrepostos de 10CuY (superior) e 10NiY (inferior), separando os leitos com esferas de quartzo (QZ) e posteriormente, na Figura 17.b, houve uma nova análise a com inversão na posição dos catalisadores 10NiY (superior), 10CuY (inferior) no reator, a fim de investigar a sinergia entre os catalisadores através da melhor posição para combinação dos leitos catalíticos, Figuras 17.c e 17.d.

As Figuras 17.a e 17.b, mostram que ao usar o catalisador 10CuY no leito superior a conversão máxima foi de 48% a 180°C. À medida que a temperatura aumenta a conversão diminui estabilizando-se em torno de 11%.

As conversões mais baixas observadas sobre o leito duplo 10CuYQZ10NiY na Figura 17.b comparadas às observadas sobre os catalisadores em leito único, 10CuY (Figura 14.b) ou 10NiY (Figura 14.h), provavelmente se deve à menor disponibilidade de sítios de Cu para a reação no leito duplo, já que o 10CuY apresentou alta conversão de FF e rendimentos aos produtos principais. Para mais, os resultados termogravimétrico pós testes mostram que o 10 CuY é mais suscetível a formação de coque (Tabela 12, a ser apresentada no item 5.9.6), o que leva a inferir que pode ter ocorrido um bloqueio dos sítios ativos com a formação de uma fina camada de coque sobre o CuY da superfície.

De acordo com a Figura 17.b, observa-se que os rendimentos obtidos com o leito composto por 10CuYQZ10NiY foram exclusivos para os produtos FOL e 2-MF, originados da reação na carbonila, o que indica elevada seletividade. Assim, houve um rendimento de 48% de FOL em 180°C, sendo o único produto formado. Em uma temperatura de 200°C o 2-MF apresentou seu maior rendimento, cerca de 12%, mas esse percentual diminuiu gradualmente para próximo de 1% com o aumento da temperatura, predominando a formação do FOL.

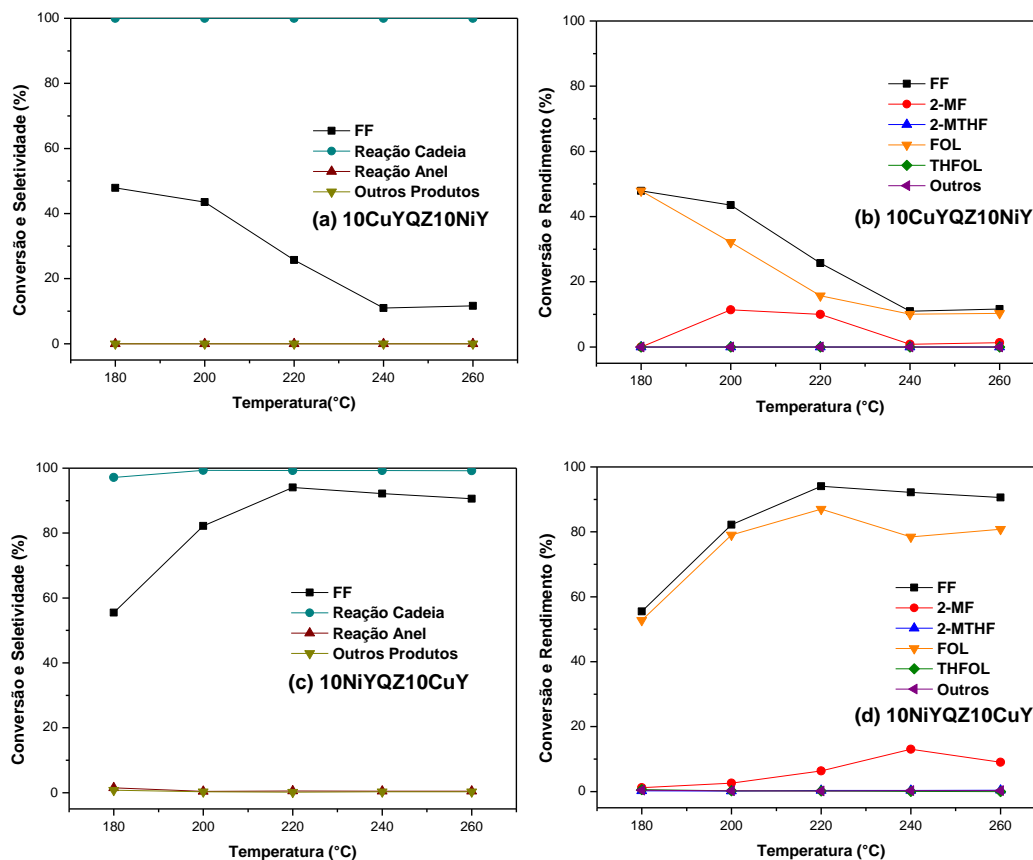


Figura 18. Teste catalítico de leito duplo, com inversão dos leitos para determinar a conversão de furfural e rendimentos dos produtos sobre (a) e (b). 10CuYQZ10NiY; (c) e (d) 10NiYQZ10CuY. Condições de reação: $W = 150\text{mg}$ (sendo $0,75\text{mg}$ de CuY e $0,75\text{mg}$ de NiY); temperatura do saturador: 88°C ; $F/W = 0,01533\text{ mol h}^{-1}\text{g}^{-1}$; $\text{H}_2/\text{FF} = 10,7$. Redução Cat.: 1h sob fluxo de 50mL de H_2 , $T_{\text{red.}} = 300^\circ\text{C}$.

As Figuras 17.c e 17.d mostram que a inversão da posição dos catalisadores (10NiYQZ10CuY) no leito duplo contribuiu para o aumento da conversão. Inicialmente, 55% do FF foi convertido a 180°C , posteriormente, esse percentual foi de quase 100% a 220°C e se manteve estável ao longo de toda reação. O rendimento em baixa temperatura foi de aproximadamente 53% para o FOL alcançando 87% a 220°C . O 2-MF teve o melhor rendimento em alta temperatura 13% a 240°C . Tanto o 2-MTHF quanto o THFOL foram produzidos com um rendimento abaixo de 1% em todas as temperaturas.

O padrão de reação predominante dos catalisadores em leito duplo em ambas as posições foi o perfil do cobre, pois não foram obtidos altos rendimentos dos

produtos que seriam característicos da reação no anel, rota reacional preferencial do NiY.

Uma possível explicação para o melhor desempenho do leito duplo pode ser atribuída à melhor ativação do catalisador NiY no leito superior. Ao unir o cobre com metais que como o níquel, possuem uma maior capacidade de ativar e dissociar o H_2 ,⁸³ espera-se alcançar um equilíbrio desejado entre a atividade catalítica e a seletividade do produto alvo por meio dessa combinação de sinergia.¹³⁰ Portanto, esse efeito de transbordamento de hidrogênio do NiY para o CuY foi favorecido com o NiY no leito superior .

No entanto, tendo em vista a alta atividade e seletividade do catalisador CuY mostrada no conjunto da Figura 14, os demais experimentos foram realizados utilizando sempre o catalisador CuY no leito superior e o NiY no leito inferior.

5.9.3 Estudo da influência dos separadores da sobreposição dos catalisadores em leito duplo

A utilização de uma barreira física entre os leitos catalíticos de CuY e NiY foi investigada como uma alternativa de intensificação do processo, através da remoção da água formada na etapa de hidrogenólise do FOL. Para tanto, foram testados as esferas de Quartzo (QZ), como um material neutro, e a zeólita Y (HY), usada como suporte. Para fins de comparação, foram testados os leitos justapostos, sem separação (SS) e os catalisadores misturados, formando um leito único e misto.

Nas Figuras 18, foram avaliados os catalisadores 10CuY (superior) e 10NiY (inferior) separados por esferas de quartzo (18a.a e 18b.a), separados por zeólita HY(18a.b e 18b.b), sobrepostos sem separação (18a.c e 18b.c) e com os catalisadores em leito misto (18a.d e 18b.d).

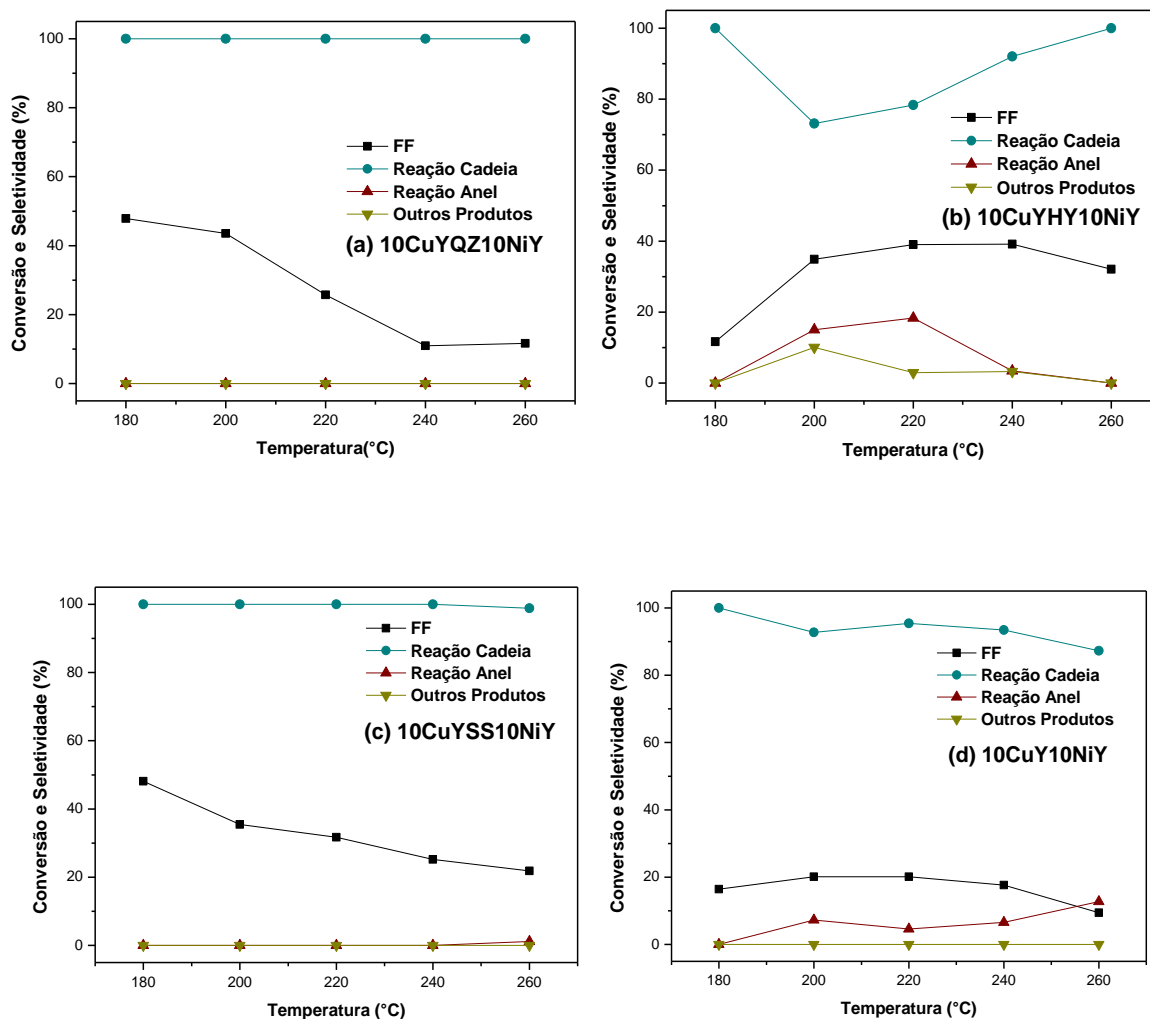


Figura 19a. Influência dos separadores do leito duplo para a conversão do furfural e seletividade dos produtos (a) 10CuYQZ10NiY; (b) 10CuHY10NiY; (c) 10CuYSS10NiY sem separação; (d) 10CuY10NiY leito misto. Condições de reação: $W = 150\text{mg}$; sendo $0,75\text{mg}$ de Cu e $0,75\text{mg}$ de Ni; temperatura do saturador: 88°C ; $F/W = 0,01533\text{mol h}^{-1}\text{g}^{-1}$; $\text{H}_2/\text{FF} = 10,7$. Redução Cat.: 1h sob fluxo de 50mL de H_2 , a $T_{\text{red.}} = 300^\circ\text{C}$.

As Figuras 18a.a e 18b.a mostram a superposição dos leitos separados por esferas de quartzo na conversão do FF, rendimentos e a seletividade da reação. As esferas de quartzo (QZ) atuam como barreiras físicas entre os diferentes leitos, permitindo a distribuição adequada do fluxo de reagentes e melhorando a eficiência da reação.¹³⁴

Observa-se que a conversão máxima alcançada foi de 48% à temperatura de 180°C . Conforme a temperatura aumentava, a conversão apresentou uma tendência de diminuição, estabilizando-se em torno de 11%. Ao analisar a Figura 18b.a

observa-se que todo FF convertido formou FOL, um rendimento de 48% à 180°C. Posteriormente, a 200°C o 2-MF apresentou seu maior rendimento, chegando a cerca de 12% diminuindo gradualmente chegando próximo de 1% em temperaturas maiores. Por fim, houve a formação predominante de FOL.

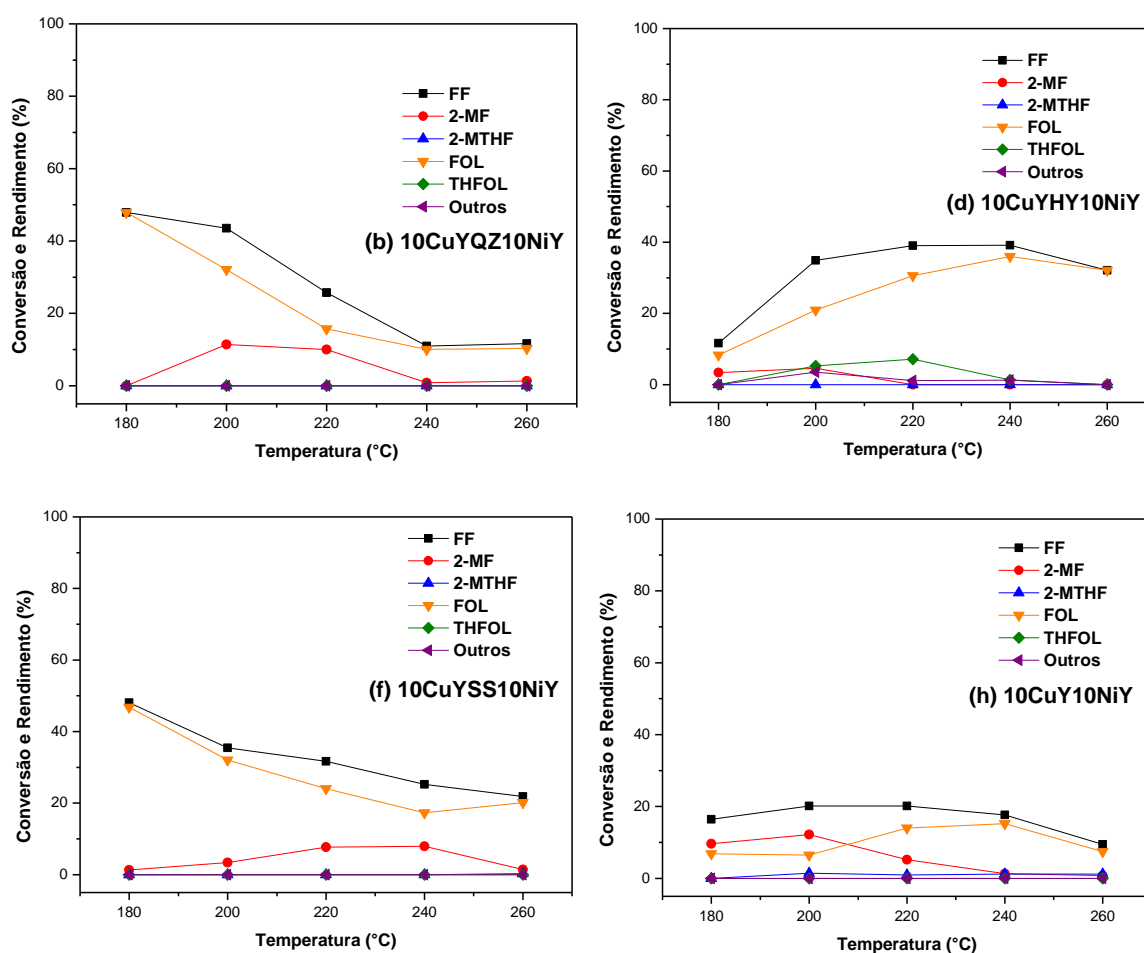


Figura 20b. Influência dos separadores do leito duplo para a conversão do furfural e rendimento dos produtos (a) 10CuYQZ10NiY; (b) 10CuHY10NiY; (c) 10CuYSS10NiY sem separação; (d) 10CuY10NiY leito misto. Condições de reação: W= 150mg (sendo 0,75mg de Cu e 0,75mg de Ni); temperatura do saturador: 88°C; F/W= 0,01533mol h⁻¹ g⁻¹; H₂/FF= 10,7. Redução Cat.: 1h sob fluxo de 50mL de H₂, a Tred.= 300°C.

Nas reações apresentadas nas Figuras 18a.b e 18b.b, a aplicação da peneira molecular se deu por sua característica hidrofílica. A capacidade da zeólita Y (HY) de adsorver água é útil em processos catalíticos onde a presença de água pode desativar os sítios ativos do catalisador ou afetar negativamente a eficiência da

reação. A água pode competir com os reagentes na superfície catalítica, bloquear poros ou causar mudanças na estrutura do catalisador, prejudicando sua atividade. A estrutura porosa da zeólita fornece uma superfície interna de adsorção onde as moléculas de água podem ser retidas.¹³⁵

Possivelmente a água produzida pelo processo de hidrogenólise provocado pelo cobre no leito superior ficou parcialmente retida na peneira evitando a parcial ou total desativação no catalisador do leito inferior. Com isso, os catalisadores se mantiveram mais estáveis e ativos com conversão próxima a 40%. Os produtos oriundos da atividade no anel o 2-MF e THFOL tiveram bons rendimentos em baixa temperatura.

O rendimento a 2-MF foi de 5% a 200°C, enquanto que o de THFOL 7% a 220°C. O produto majoritário em toda reação foi o FOL, com rendimento de até 36%. Ao que tudo indica, nessa temperatura houve uma mudança de rota da reação apenas no anel furano, formando o THFOL e possivelmente produtos oriundo da abertura do anel. Este resultado ratifica que o níquel se manteve total ou parcialmente ativo. Os resultados também indicam que a intensificação do processo pode ser alcançada pelo uso de um pequeno leito de material adsorvente. No entanto esta estratégia ainda precisa ser melhor investigada e aprimorada.

De acordo com as Figuras 18a.c e 18b.c, com os catalisadores sobrepostos sem separação, a conversão inicial foi de 48%, a melhor desse bloco, e este percentual foi semelhante ao alcançado usando o QZ em baixas temperaturas. Com o aumento da temperatura a conversão foi gradualmente diminuindo até 22%.

Esse modo operacional proporcionou um melhor rendimento de 8% do 2-MF em altas temperaturas, mas ainda assim o FOL é o produto majoritário em todas as temperaturas, predominando a reação de hidrogenação. A 260°C houve uma pequena formação de produto oriundo da hidrogenação do anel, o 2-MTHF, com rendimento abaixo de 1%, indicativo de atividade do NiY em alta temperatura. Contudo, não houve obtenção de subprodutos garantindo uma ótima seletividade na reação.

Com base nas Figuras 18a.d e 18b.d, observa-se os resultados obtidos a partir da mistura dos catalisadores. A conversão alcançada foi a menor desse

conjunto de resultados, atingindo o máximo de apenas 21%, seguido da leve desativação em altas temperaturas. Com isso, é possível observar que não houve grande benefício sinérgico com a diminuição da dispersão dos catalisadores.

Comparando os resultados obtidos usando os leitos duplos com os obtidos utilizando o leito único, percebe-se que os valores apresentados com o leito misto, nas Figuras 18.g e 18.h, são inferiores. Obteve-se a vantagem na produção de 2-MF acima do FOL em baixas temperaturas chegando a 12 e 6% a 200°C, respectivamente. Em 220°C, o perfil de reação inverteu, formando mais FOL com 14% que 2-MF com 5%. O 2-MTHF foi formado em todas as temperaturas, um percentual de quase 2%.

Considerando os resultados obtidos, fica evidente a relevância de realizar a separação dos leitos catalíticos, de modo a possibilitar o controle da seletividade do processo a um produto ou produtos específicos. Embora os resultados anteriores (Figura 18b.c) indiquem que o uso dos leitos simplesmente justapostos levem aos melhores resultados, as etapas seguintes deste trabalho foram realizadas com a utilização da separação dos leitos com uma fina camada de Quartzo. Esta decisão foi tomada visando a recuperação dos leitos individuais para caracterização pós-teste, etapa importante para fins de investigação.

5.9.4 Influência das concentrações de cobre sobre a conversão do furfural

Com base nos padrões de atividade dos catalisadores de cobre relatados na literatura, os catalisadores CuY foram tomados como referência neste estudo. Sendo assim, a influência do teor de cobre (10, 20 e 30%) foi investigada na combinação com o catalisador 10NiY, no leito duplo, utilizando Quartzo como separador. Os resultados estão apresentados nas Figuras 19.

O catalisador 10CuYQZ10NiY foi mais ativo a 180°C convertendo 48% do FF, este valor foi diminuindo gradativamente com o aumento da temperatura. Alguns dos possíveis motivos já foram discutidos anteriormente. Além disso, a atividade do catalisador 10CuYQZ10NiY foi mais impactada, uma vez que, os catalisadores com

maiores proporções de metal possuem um maior número de sítios ativos e conseqüentemente, eles sofreram menos interferência, possivelmente causada pelo 10NiY.

Analisando a Figura 19.d, percebe-se que a conversão sobre o leito duplo 20CuYQ10NiY se mantém ao longo da reação muito próxima a 100%, houve uma manutenção da alta seletividade na cadeia e a produção majoritária do 2-MF ocorreu em temperaturas a partir de 210°C. No experimento anterior utilizando o catalisador 20CuY em um único leito (Figura 14.d), foi alcançado um rendimento de FOL de aproximadamente 90% em baixa temperatura, até 230°C, quando houve uma inversão na distribuição dos produtos. No entanto, ao aplicar o mecanismo de leito duplo em alta temperatura, é possível obter altos rendimentos de até 90% de 2-MF, que é um produto de maior valor agregado, em temperaturas mais baixas do que no leito único de 20CuY.

A Figura 19.e mostra uma conversão também satisfatória com um leve decréscimo ao final da reação. Através do gráfico de conversão e seletividade (Figura 19.e) é possível perceber que a seletividade difere completamente de todas as outras reações apresentadas, havendo em 200°C um decréscimo da reação na cadeia 65% e um aumento da reação no anel 35%, resultado semelhante com o 10NiY a 220°C. Nesta reação, obteve-se forte evidência da contribuição do catalisador de níquel nesta configuração do reator.

De acordo com os rendimentos adquiridos, nota-se que é possível selecionar a mistura de produtos majoritários de interesse de acordo com a temperatura. Em comparação com o 30CuY puro (Figura 14.f), também é possível formar FOL com rendimento de 90%. Em contra partida, em leito combinado, em ampla faixa de temperatura, se produz uma grande variedade de produtos, todos de grande interesse da biorrefinaria. Tal como, a 200°C foram obtidos os produtos FOL, THFOL e 2-MF, com rendimentos de 47, 34 e 14%, respectivamente. Este comportamento pode ser atribuído ao fato de que, além da alta disponibilidade de sítios de Cu, devido à conversão quase total de FF, a competição pelos sítios de adsorção é fortemente reduzida, possibilitando a adsorção e conseqüente ativação do FOL para a formação de THFOL e 2-MTHF.

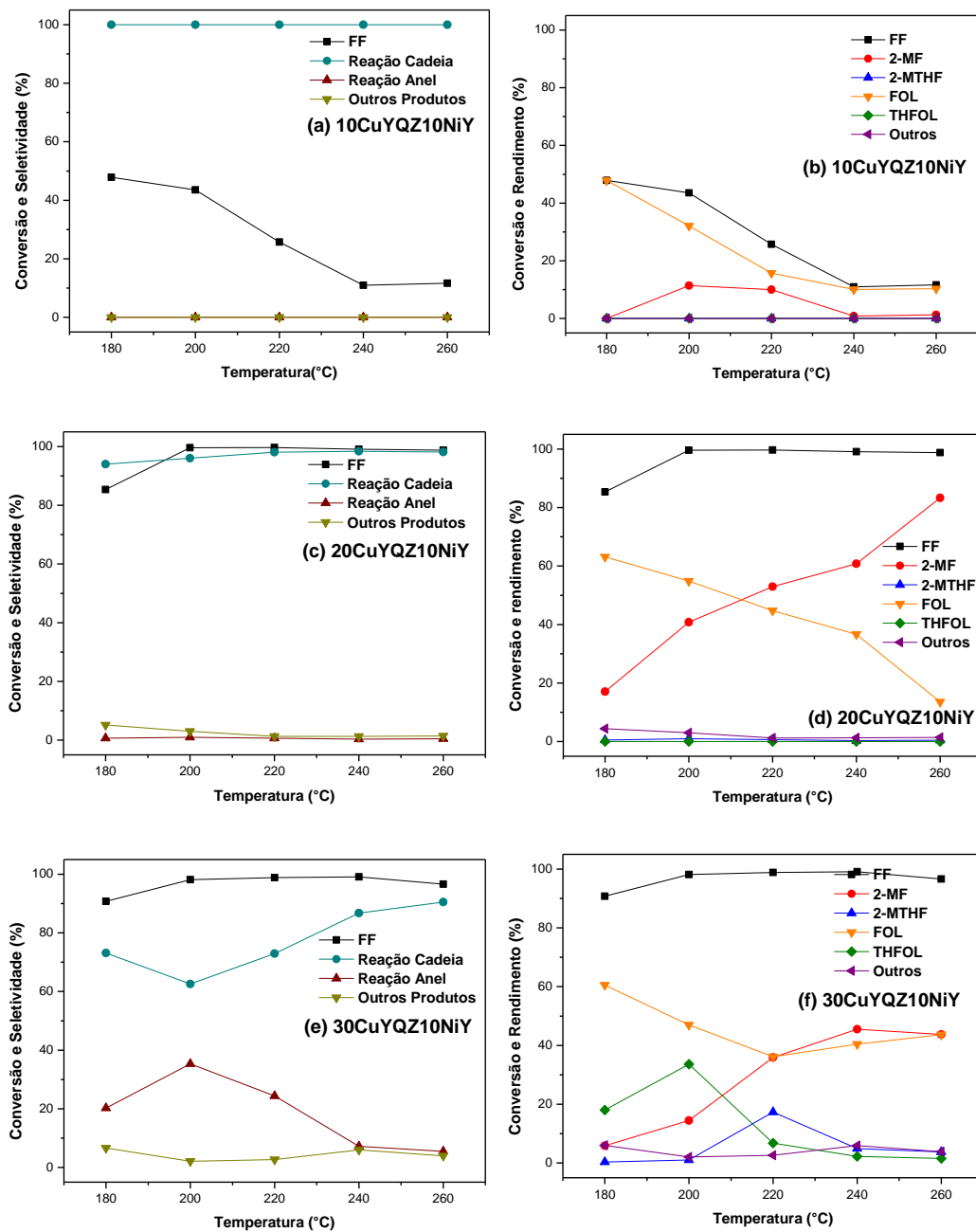


Figura 21. Influência da concentração do cobre para a conversão do furfural e rendimento dos produtos (a) e (b). 10CuYQZ10NiY; (c) e (d). 20CuYQZ10NiY; (e) e (f). 30CuYQZ10NiY. Condições de reação: $W = 150\text{mg}$ (sendo $0,75\text{mg}$ de Cu e $0,75\text{mg}$ de Ni); temperatura do saturador: 88°C ; $F/W = 0,01533\text{mol h}^{-1}\text{g}^{-1}$; $H_2/FF = 10,7$. Redução Cat.: 1h sob fluxo de 50mL de H_2 , a $T_r = 300^\circ\text{C}$.

Ademais, a partir de 220°C , o FOL e o 2-MF foram produzidos com rendimentos semelhantes, de modo distinto ao observado com o leito duplo 20CuYQ10NiY, que permitiu a produção seletiva de 2-MF nesta mesma faixa de temperatura.

Finalmente, os resultados apresentados mostram que a exploração do leito duplo é promissor. A sinergia apresentada pelos catalisadores é de fundamental importância para o desenvolvimento de produtos de valor a baixo custo e energeticamente viável.

5.9.5 Estabilidade e a influência da temperatura de redução

Com base nos resultados anteriores, a influência da temperatura de redução foi estudada em uma reação de longa duração, de modo a avaliar também a estabilidade dos catalisadores nas condições do estudo. Para tanto, o leito duplo 20CuYQZ10NiY foi selecionado por ter apresentado alta conversão e seletividade aos produtos da reação no grupo C=O do FF. Especificamente, altas conversões em torno de 99% de FF e alto rendimento de até 82% de 2-MF foram obtidos a 220°C. Portanto, esta etapa da investigação foi conduzida sob essas condições específicas, as temperaturas de redução de 300 e 350°C e a reação a temperatura constante de 220°C. Os resultados obtidos foram comparados com os resultados obtidos na Figura 19.d.

A partir da análise da Figura 20.a, é evidente que a presença de um catalisador altamente ativo e estável foi crucial para alcançar uma conversão de furfural de alta eficiência ao longo de um período prolongado, sem mostrar sinais de desativação. Além de apresentar uma excelente seletividade de reação na cadeia.

Na Figura 20.b, apresenta altos rendimentos e estabilidade, com conversão de FF superior a 95% e rendimento acima de 80% de 2-MF, ao longo de 10h. O FOL teve o segundo maior rendimento, entre 15 a 20% ao longo nas 10 horas de reação. A formação de 2-MTHF foi de aproximadamente 3%, enquanto o THFOL e outros produtos apresentaram uma taxa abaixo de 1%.

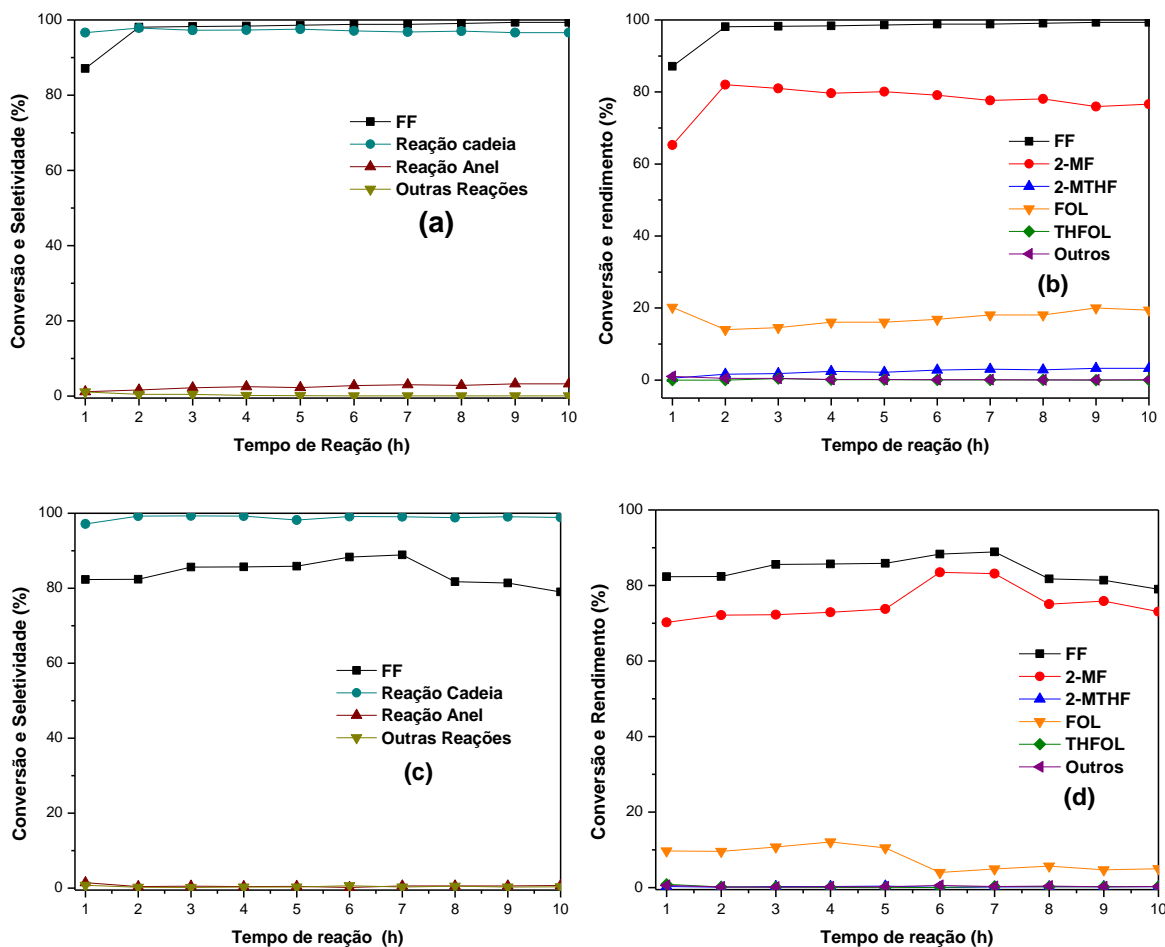


Figura 22. Efeito da variação da temperatura de redução em reação de longa duração para a conversão do furfural e rendimento dos produtos: (a) e (b). T. red 300°C; (c) e (d). T. red. 350°C. Condições de reação: catalisador: 20 CuYQZ10NiY; W= 150mg (sendo 0,75mg de Cu e 0,75mg de Ni); T = 220°C temperatura do saturador: 88°C; F/W= 0,01533 mol h⁻¹ g⁻¹; H₂/FF= 10,7. Redução Cat.: 1h sob fluxo de 50mL de H₂.

No trabalho desenvolvido por Guerreiro e colaboradores,⁷⁰ aplicando catalisador de níquel suportado em sepiolita, o rendimento máximo alcançado foi de 37% de 2-MF em 5 horas de reação. Assim como, Hutchings e colaboradores⁷⁷ produziram uma catalisador de ligas nanoporosas de Cu-Al-Co para produção de 2-MF e obtiveram no máximo 65% de rendimento. Com isso, pode-se observar que foram obtidos resultados superiores ou equivalentes aos disponíveis na literatura.

Observou-se na Figura 20.c que o aumento da temperatura de redução do catalisador alterou o percentual de conversão do FF, havendo uma redução e chegando a atingir o máximo de 89% com uma leve queda após 8 horas de reação. Depois de 10 horas de reação a conversão ficou em torno de 79%. Possivelmente, isso ocorreu devido a diferença da temperatura de redução entre o metal cobre e níquel. De acordo com as análises de TPR (Figura 9.a e 9.b), é possível notar que a

temperatura de redução do Cu é menor que a do Ni, de modo que a elevação temperatura a 350°C pode ter provocado uma sinterização parcial do Cu.

A seletividade e rendimentos foram semelhantes aos da Figura 20.a, o produto de maior rendimento foi do 2-MF, com rendimento médio em torno de 73%, seguido do FOL que formou até 12%, nas 4 horas iniciais de reação. Os rendimentos dos compostos 2-MTHF, THFOL e outros somaram cerca de 1%.

Ao comparar os resultados dos testes de longa duração ao teste apresentado na Figura 20.d percebe-se um perfil de conversão semelhante, mas com diferença nos rendimentos dos produtos. Embora a reação tenha sido realizada mantendo as variáveis constantes (W , temperatura do saturador, F/W , H_2/FF e redução catalisador) existem outros fatores a serem levados em consideração.

Uma das possíveis variáveis é a superfície catalítica. Na reação em função da variação de temperatura ocorre uma reconstrução da superfície catalítica antes de atingir a temperatura de estudo, no caso, 220°C. Por outro lado, na reação em função do tempo, a reconstrução da superfície catalítica ocorre imediatamente quando se inicia a reação em 220°C. Essa reconstrução resulta na formação de superfícies catalíticas distintas e o regime estacionário se estabelece. Por fim, a superfície catalítica formada nesta reação de longa duração apresentou melhores resultados de rendimento para o 2-MF, um excelente produto de grande interesse e valor comercial.

5.9.6 Caracterização dos catalisadores pós-testes catalíticos

Nessa etapa de caracterização dos catalisadores pós-testes catalíticos, foram analisados os catalisadores 10NiY (Figura 14.a e 14.b), 10CuY (Figura 14.c e 14.d), 10CuYQZ10NiY (17.a e 17.b) e 10NiYQZ10CuY (Figuras 17.c e 17.d). O objetivo das análises é avaliar a evolução dos catalisadores nas condições de reação.

Conforme mencionado anteriormente, as esferas de quartzo foram utilizadas com o propósito de separar os leitos para investigar os catalisadores após o teste. No entanto, embora uma camada fina de quartzo tenha sido empregada como separador dos dois catalisadores, observou-se uma coloração uniforme após o teste,

tornando inviável a distinção dos catalisadores. Diante disso, as análises foram realizadas sem a separação, ou seja, com a mistura dos catalisadores.

Foram realizadas análises de difratometria de raios X, mostradas na Figura 21, para investigar a evolução as fases nos catalisadores durante a reação de HDO.

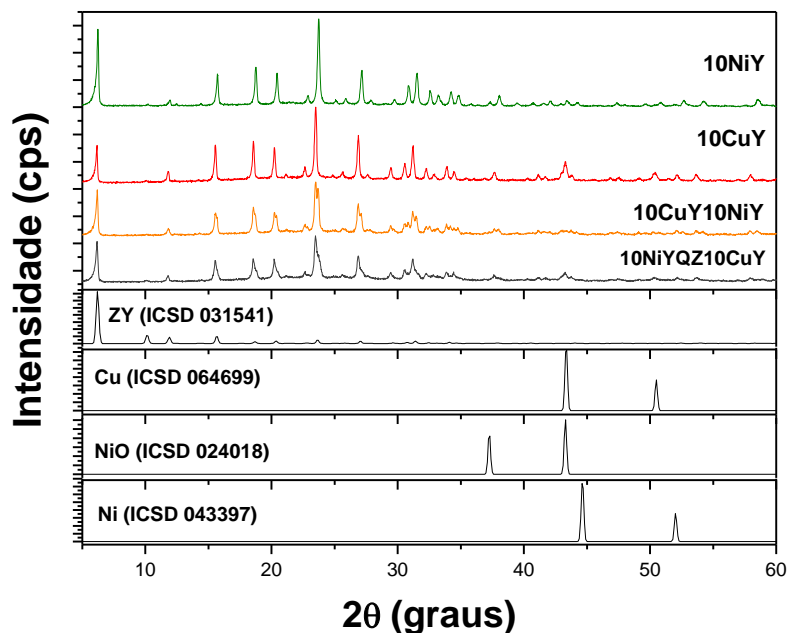


Figura 23. Difratograma de raios X dos catalisadores 10 NiY, 10CuY, 10CuYQZ10NiY e 10NiYQZ10CuY pós-teste catalítico.

Os perfis obtidos foram comparados com os padrões disponíveis na base de dados ICSD e analisados no HighScore Plus v.3.0.5 no modo semiquantitativo e a composição das fases é mostrada na Tabela 10.

Tabela 10. Composição de fases pelo método semiquantitativo (HighScore Plus) dos catalisadores 10NiY (Figura 14.a e 14.b), 10CuY (Figura 14.c e 14.d), 10CuYQZ10NiY (17.a e 17.b) e 10NiYQZ10CuY (Figuras 17.c e 17.d), pós-teste catalítico.

Catalisadores	Zeólita Y	Cu (%)	Ni (%)	NiO (%)	D_c^a (Cu)	D_c^a (Ni)	D_c^a (NiO)
10 NiY	96,0	-	4,0	-	-	7,2	-
10 CuY	67,0	33,0	-	-	4,3	-	-
10CuY10NiY	96,0	1,0	1,0	2,0	26,8	22,3	23,6
10NiY10CuY	92,0	3,0	1,0	4,0	14,4	22,2	17,47

^a tamanho médio de partícula calculado pela equação de Scherrer.

O catalisador 10 NiY apresentou picos de difração característicos das fases Ni metálico com teor de 4,0% (ICSD 043397) e 96,0% do suporte zeolítico (ICSD 031541). Ao comparar esses resultados com os do catalisador reduzido (Tabela 6), além da formação de Ni metálico, observa-se o desaparecimento da fase NiO no meio reacional redutor.

O catalisador 10 CuY pós-teste apresentou picos de difração característicos das fases Cu metálico 33% (ICSD 053247) e 67% corresponde a zeólita Y (ICSD 031541). Em relação aos resultados obtidos com o catalisador reduzido (Tabela 6), pode-se observar um grande aumento no teor de Cu metálico, de 5 a 33%.

Os resultados da Tabela 10 mostram que, nos leitos duplos, o comportamento das fases de Cu e de Ni foram distintos dos observados nos catalisadores individuais pós-teste. Independente da ordem de empacotamento do reator, o teor de Cu e de Ni metálico diminuiu e observou-se a aglomeração de NiO, com maior porcentagem quando NiY ocupava a parte superior do leito.

Esta última fase não havia sido observada no catalisador NiY pós-teste, nem no catalisador recém-preparado, porém estava presente no catalisador novo reduzido (Tabela 6), indicando a cristalização desta fase que encontrava-se dispersa ou amorfa no catalisador recém-preparado.

De acordo com o tamanho médio de partícula calculado pela equação de Scherrer, verifica-se que o catalisador de 10CuY pós teste teve o tamanho médio de partícula menor embora apresente um maior teor de fase metálica formada quando comparado ao catalisador reduzido (Tabela 6). O catalisador 10NiY pós-teste apresentou um pequeno tamanho de partícula metálica (7,2 nm) e não apresentou a formação de NiO. Entretanto, os catalisadores pós-teste nos leitos duplos 10CuYQZ10NiY e 10NiYQZ10CuY, apresentaram tamanho médio de partículas maiores que as dos catalisadores CuY e NiY em leito único pós teste. Os catalisadores no leito 10CuYQZ10NiY pós-teste apresentaram maiores tamanhos de partículas de Cu metálico quando comparado ao leito 10NiYQZ10CuY pós-teste, enquanto o tamanho das partículas de Ni metálico aparentemente não foi afetado pela ordem de empacotamento do reator. No leito 10NiYQZ10CuY pós-teste, que observou-se maior teor de Cu metálico com partículas menores do que no leito 10CuYQZ10NiY nas mesmas condições. De modo geral, os teores de Cu, Ni e NiO

nos leitos duplos pós-teste estão mais próximos dos valores obtidos para os catalisadores novos reduzidos (Tabela 6), apesar das diferenças no tamanho das partículas cristalinas determinadas por DRX. Estes resultados sugerem que, embora menos ativo, o catalisador NiY contribui para a estabilização dos sítios de cobre no leito duplo e, conseqüentemente, para a manutenção da alta conversão e rendimentos dos leitos duplos, conforme apresentado na Figura 20. No entanto, novos estudos sobre a influência e a natureza das partículas metálicas na HDO do furfural ainda são necessários para confirmar estas últimas hipóteses.

Após os testes catalíticos com os catalisadores 10NiY (Figura 14.a e 14.b), 10CuY (Figura 14.c e 14.d), 10CuYQZ10NiY (17.a e 17.b) e 10NiYQZ10CuY (Figuras 17.c e 17.d), procedeu-se também à análise termogravimétrica dos materiais em uma atmosfera oxidante para caracterizar a quantidade de coque formado ao longo da reação. Os resultados quantitativos obtidos foram registrados na Tabela 11, enquanto as curvas termogravimétricas derivadas podem ser visualizadas nas Figuras 22.

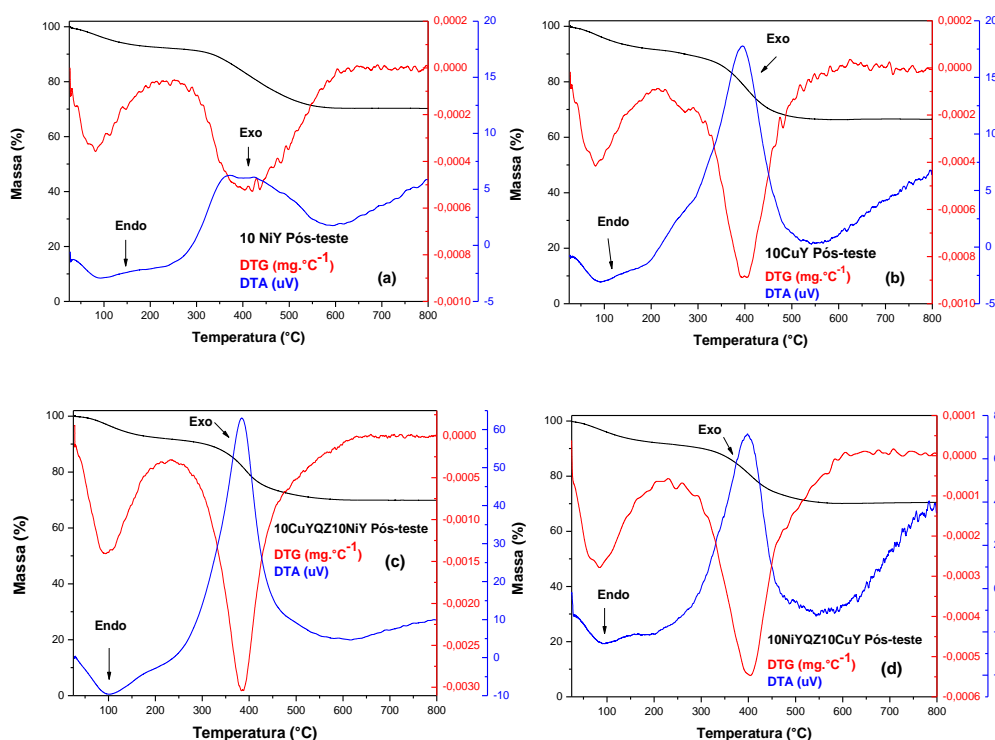


Figura 24. Curvas TG/DTG/DTA dos catalisadores zeolíticos obtidos após-teste catalítico, obtidas sob atmosfera de ar sintético, com vazão de 50 mLmin^{-1} , razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ e cadinho de platina. a. 10NiY; b. 10CuY; c. 10CuYQZ10NiY; d. 10NiYQZ10CuY. Faixa de temperatura: 20-250°C, 250-550°C e 550-800°.

Tabela 11. Distribuição de perda de massa relativa aos catalisadores zeólita Y após-teste catalítico.

Catalisador	Perda de massa (%)		
	20-250°C	250-550°C	550-800°C
10 NiY	7,90	20,82	1,00
10 CuY	9,27	24,17	0,10
10CuYQZ10NiY	8,51	20,90	0,69
10NiYQZ10CuY	8,70	20,78	0,03

O processo de coqueamento ocorre pela deposição de material carbonáceo por diferentes processos na superfície catalítica, bloqueando o acesso dos reagentes à estrutura interna microporosa da zeólita.

Com base nas análises termogravimétricas, todos os catalisadores apresentaram picos referentes à combustão do coque depositado nas mesmas faixas de temperaturas, entre 250 a 550°C. O evento exotérmico é resultante da presença de coque instável, provavelmente formado na superfície externa dos cristalitos.

De acordo com a Tabela 11, após o teste catalítico o catalisador 10CuY (Figura 22.a) apresentou maior quantidade de água (20-250°C) adsorvida e maior depósito de coque (250-550°C). Observa-se também que os leitos duplos, independente da ordem de empacotamento do reator, apresentaram menor quantidade de depósitos de coque do que o catalisador CuY, sugerindo uma maior estabilidade em relação ao coqueamento quando o leito duplo é utilizado. Efetivamente, conforme mostrado na Figura 20, o leito duplo 20CuYQZ10NiY se manteve altamente ativo e estável durante as 10h de reação, principalmente quando o leito duplo foi reduzido a 300°C.

6. CONCLUSÃO

A avaliação da conversão do furfural (FF) através da reação de hidrodessoxigenação utilizando os catalisadores CuY e NiY em um reator empacotado com leito contendo um único catalisador ou com leito duplo em diferentes configurações, apresentaram resultados satisfatórios de conversão sendo que os catalisadores de CuY alcançaram uma conversão próxima a 100% e, como previsto, uma conversão moderada de 37,47% para o NiY, enquanto em leito duplo a alta conversão de quase 100% foi mantida na maioria das reações.

Os catalisadores sintetizados com cobre e níquel impregnados em zeólita HY resultaram em materiais estáveis com diferentes propriedades. O padrão de atividade apresentado pelos catalisadores de CuY foi preferencialmente para o grupo C=O do furfural, enquanto que o NiY se mostrou ativo na formação dos produtos de reação nos grupos C=C e C=O, entretanto, nos leitos catalíticos duplos o padrão predominante foi o do CuY (C=O). Essas diferentes rotas de reação foram importantes para a produção de uma variedade de produtos alvos como os álcoois furfurílico e tetrahydrofurfurílico, 2-metilfurano e 2-metiltetrahydrofurano.

A utilização da zeólita HY como separador dos leitos de CuY e NiY contribuiu para a intensificação do processo, porém afetou a distribuição dos produtos, favorecendo a produção de álcool furfurílico na faixa de temperatura estudada. Os estudos realizados também indicaram que os leitos de CuY e NiY simplesmente justapostos podem ser satisfatoriamente utilizados, sem interferência nos padrões de atividade dos catalisadores.

Embora altos rendimentos de até 87% em álcool furfurílico sejam obtidos com o catalisador CuY, a utilização do leito duplo 20CuYQZ10NiY possibilitou a obtenção de 2-metilfurano com rendimento acima de 80%, a 220°C.

A temperatura de reação desempenha um papel fundamental na obtenção da seletividade para os produtos de interesse. Além disso, o desempenho dos catalisadores é favorecido em temperaturas de redução de 300°C, apesar da diferença no perfil de redução das fases ativas nos dois leitos.

O catalisador 20CuYQZ10NiY em leito duplo reduzido a 300°C apresentou uma notável estabilidade nas condições de reação selecionadas, mantendo seu desempenho sem indícios de desativação ao longo de 10 horas de reação.

Foi constatado que, independentemente da ordem em que o reator foi empacotado, os leitos duplos demonstraram ter uma menor quantidade de depósitos de coque em comparação com o catalisador CuY. Isso sugere que o uso do leito duplo proporciona uma maior estabilidade em relação ao coqueamento.

Os subprodutos resultantes da reação são de interesse significativo no âmbito industrial e poderão ser seletivamente obtidos por ajustes na combinação dos leitos de CuY e NiY no reator.

7. PERSPECTIVAS

Com o objetivo de aprofundar os estudos exploratório inicial realizados até o momento e expandir a produção economicamente viável e ambientalmente amigável do furfural com o uso de reator em leito duplo, são propostos os seguintes tópicos de pesquisa:

- 1- Estudo do uso combinado dos catalisadores em leito duplo NiY em diferentes concentrações metálicas.
- 2- Estudo do uso combinado dos catalisadores em leito duplo com NiY no leito superior.
- 3- Utilização de diferentes massas dos catalisadores CuY e NiY (100 mg + 50 mg) em leito duplo combinado.
- 4- Estudo do reativação dos catalisadores heterogêneo CuY e NiY ao final da reação de HDO.

8. REFERÊNCIAS

1. Gunukula, S., Klein, S. J. W., Pendse, H. P., DeSisto, W. J. & Wheeler, M. C. Techno-economic analysis of thermal deoxygenation based biorefineries for the coproduction of fuels and chemicals. *Appl. Energy* **214**, 16–23 (2018).
2. Zang, G., Shah, A. & Wan, C. Techno-economic analysis of an integrated biorefinery strategy based on one-pot biomass fractionation and furfural production. *J. Clean. Prod.* **260**, 120837 (2020).
3. Zucaro, A., Forte, A. & Fierro, A. Life cycle assessment of wheat straw lignocellulosic bio-ethanol fuel in a local biorefinery prospective. *J. Clean. Prod.* **194**, 138–149 (2018).
4. Dashtban, M., Gilbert, A. & Fatehi, P. Production of furfural: Overview and challenges. *J-for* **2**, 44–53 (2012).
5. SILVA, J. F. L., SELICANI, M. A., JUNQUEIRA, T. L., KLEIN, B. C. & BONOMI, A. Integração Da Produção De Furfural Em Uma Biorrefinaria De Cana-De-Açúcar. 2535–2540 (2015) doi:10.5151/chemeng-cobeqic2015-324-33923-264473.
6. Lin, Z., Wan, W., Yao, S. & Chen, J. G. Cobalt-modified molybdenum carbide as a selective catalyst for hydrodeoxygenation of furfural. *Appl. Catal. B Environ.* **233**, 160–166 (2018).
7. Wang, Z., Fu, Z., Lin, W., Li, S. & Song, W. In-situ hydrodeoxygenation of furfural to furans over supported Ni catalysts in aqueous solution. *Korean J. Chem. Eng.* **36**, 1235–1242 (2019).
8. Luo, J. *et al.* The H₂ Pressure Dependence of Hydrodeoxygenation Selectivities for Furfural over Pt/C Catalysts. *Catal. Letters* **146**, 711–717 (2016).
9. Sitthisa, S. & Resasco, D. E. Hydrodeoxygenation of furfural over supported metal catalysts: A comparative study of Cu, Pd and Ni. *Catal. Letters* **141**, 784–791 (2011).

10. Jaswal, A., Singh, P. P., Kar, A. K., Mondal, T. & Srivastava, R. Production of 2-methyl furan, a promising 2nd generation biofuel, by the vapor phase hydrodeoxygenation of biomass-derived furfural over TiO₂ supported Cu Ni bimetallic catalysts. *Fuel Process. Technol.* **245**, 107726 (2023).
11. Hong, D. Y., Miller, S. J., Agrawal, P. K. & Jones, C. W. Hydrodeoxygenation and coupling of aqueous phenolics over bifunctional zeolite-supported metal catalysts. *Chem. Commun.* **46**, 1038–1040 (2010).
12. Ayodele, B. V., Mustapa, S. I., Mohd Yassin, M. Y. Bin & Abdullah, S. Experimental and optimization studies of hydrogen production by steam methane reforming over lanthanum strontium cobalt ferrite supported Ni catalyst. *Int. J. Energy Res.* **43**, 8118–8135 (2019).
13. Liu, Q., Liu, Q. & Hu, X. Selective conversion of furfural into value-added chemical commodity in successive fixed-bed reactors. *Catal. Commun.* **135**, 105836 (2020).
14. Dong, F. *et al.* One-step Conversion of Furfural into 2-Methyltetrahydrofuran under Mild Conditions. *ChemSusChem* **8**, 1534–1537 (2015).
15. Sharma, R. V., Das, U., Sammynaiken, R. & Dalai, A. K. Liquid phase chemo-selective catalytic hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol. *Appl. Catal. A Gen.* **454**, 127–136 (2013).
16. Zheng, H. Y. *et al.* Towards understanding the reaction pathway in vapour phase hydrogenation of furfural to 2-methylfuran. *J. Mol. Catal. A Chem.* **246**, 18–23 (2006).
17. Drumm, F. C. *et al.* Poluição Atmosférica Proveniente Da Queima De Combustíveis Derivados Do Petróleo Em Veículos Automotores. *Rev. Eletrônica em Gestão, Educ. e Tecnol. Ambient.* **18**, 66–78 (2014).
18. Távora, F. L. História e Economia dos Biocombustíveis no Brasil. *Cent. Estud. da Consult. do Senado* 78 (2011).
19. da Silva Junior, C. A. *et al.* Persistent fire foci in all biomes undermine the Paris Agreement in Brazil. *Sci. Rep.* **10**, 1–14 (2020).

20. Empresa de Pesquisa Energética. Relatório Síntese. BEN 2019, ano base 2018. 67 (2019).
21. Lee, C. B. T. L. & Wu, T. Y. A review on solvent systems for furfural production from lignocellulosic biomass. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **137**, 110172 (2021).
22. Deuber, R. de S. *et al.* Production of Sustainable Aviation Fuels from Lignocellulosic Residues in Brazil through Hydrothermal Liquefaction: Techno-Economic and Environmental Assessments. *Energies* **16**, 2723 (2023).
23. Machado, G. *et al.* Literature Review on Furfural Production from Lignocellulosic Biomass. *Nat. Resour.* **07**, 115–129 (2016).
24. Santos, F. A. *et al.* Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. *Quim. Nova* **35**, 1004–1010 (2012).
25. Donate, P. M. Síntese Ambientalmente Correta a partir de Biomassa. *Orbital Electron. J. Chem.* **6**, 101–117 (2014).
26. Aguiar, A., & Ferraz, A. Mecanismos envolvidos na biodegradação de materiais lignocelulósicos e aplicações tecnológicas correlatas. *Quim. Nova* **34**, 1729–1738 (2011).
27. de Carvalho, R. S., de A. Rodrigues, F., Monteiro, R. S. & da Silva Faria, W. L. Optimization of Furfural Synthesis from Xylose Using Niobic Acid and Niobium Phosphate as Catalysts. *Waste and Biomass Valorization* **10**, 2673–2680 (2019).
28. Ogeda, T. L. & Petri, D. F. S. Hidrólise enzimática de biomassa. *Quim. Nova* **33**, 1549–1558 (2010).
29. Hong, J., Zhou, J. & Hong, J. Environmental and economic impact of furfuralcohol production using corncob as a raw material. *Int. J. Life Cycle Assess.* **20**, 623–631 (2015).
30. Ribeiro, P. R., Carvalho, J. R. M., Geris, R., Queiroz, V. & Fascio, M. Furfural-da biomassa ao laboratório de química orgânica. *Quim. Nova* **35**, 1046–1051 (2012).

31. Win, D. Furfural-gold from garbage. *Au J Technol* **8**, 185–190 (2005).
32. Mariani, L. *et al.* RenovaBio : Biocombustíveis 2030. Nota Técnica: Papel dos biocombustíveis na matriz. 144 (2018).
33. 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.* **38**, 663–676 (2014).
34. Zhu, Y. *et al.* Production of furfural from xylose and corn stover catalyzed by a novel porous carbon solid acid in γ -valerolactone. *RSC Adv.* **7**, 29916–29924 (2017).
35. Mesa, L. *et al.* Restructuring the processes for furfural and xylose production from sugarcane bagasse in a biorefinery concept for ethanol production. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* **85**, 196–202 (2014).
36. Félix, C. R. de O. *et al.* Pirólise rápida de biomassa de eucalipto na presença de catalisador Al-MCM-41. *Rev. Mater.* **22**, (2017).
37. Moravvej, Z., Farshchi Tabrizi, F. & Rahimpour, M. R. Vapor Phase Conversion of Furfural to Valuable Biofuel and Chemicals Over Alumina-Supported Catalysts: Screening Catalysts. *Top. Catal.* (2021) doi:10.1007/s11244-021-01470-9.
38. Wang, G. *et al.* At room temperature in water: efficient hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol with a Pt/SiC-C catalyst. *RSC Adv.* **8**, 37243–37253 (2018).
39. Halilu, A. *et al.* Highly Selective Hydrogenation of Biomass-Derived Furfural into Furfuryl Alcohol Using a Novel Magnetic Nanoparticles Catalyst. *Energy and Fuels* **30**, 2216–2226 (2016).
40. Villaverde, M. M., Bertero, N. M., Garetto, T. F. & Marchi, A. J. Selective liquid-phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Cu-based catalysts. *Catal. Today* **213**, 87–92 (2013).
41. Dohade, M. G. & Dhepe, P. L. Efficient hydrogenation of concentrated aqueous furfural solutions into furfuryl alcohol under ambient conditions in presence of PtCo bimetallic catalyst. *Green Chem.* **19**, 1144–1154 (2017).

42. Yuan, Q. *et al.* Selective liquid phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol by Ru/Zr-MOFs. *J. Mol. Catal. A Chem.* **406**, 58–64 (2015).
43. Date, N. S., Hengne, A. M., Huang, K. W., Chikate, R. C. & Rode, C. V. Single pot selective hydrogenation of furfural to 2-methylfuran over carbon supported iridium catalysts. *Green Chem.* **20**, 2027–2037 (2018).
44. Alina M. Balu, Araceli García Nuñez, W. de G. G. & C. K. New Chemical Products from Old. *Biomass and Biowaste* 195 páginas (2020).
45. Eldeeb, M. A. & Akih-Kumgeh, B. Recent trends in the production, combustion and modeling of furan-based fuels. *Energies* **11**, 1–47 (2018).
46. Aycock, D. F. Solvent applications of 2-methyltetrahydrofuran in organometallic and biphasic reactions. *Org. Process Res. Dev.* **11**, 156–159 (2007).
47. Liu, L., Lou, H. & Chen, M. Selective hydrogenation of furfural to tetrahydrofurfuryl alcohol over Ni/CNTs and bimetallic Cu[and]Ni/CNTs catalysts. *Int. J. Hydrogen Energy* **41**, 14721–14731 (2016).
48. Byun, J. & Han, J. Catalytic production of biofuels (butene oligomers) and biochemicals (tetrahydrofurfuryl alcohol) from corn stover. *Bioresour. Technol.* **211**, 360–366 (2016).
49. Wang, C. *et al.* Combustion characteristics and emissions of 2-methylfuran compared to 2,5-dimethylfuran, gasoline and ethanol in a DISI engine. *Fuel* **103**, 200–211 (2013).
50. Ma, X., Jiang, C., Xu, H., Ding, H. & Shuai, S. Laminar burning characteristics of 2-methylfuran and isooctane blend fuels. *Fuel* **116**, 281–291 (2014).
51. Xu, N. *et al.* Experimental and Kinetic Study on the Ignition Delay Times of 2,5-Dimethylfuran and the Comparison to 2-Methylfuran and Furan. *Energy and Fuels* **29**, 5372–5381 (2015).
52. Daniel, R., Tian, G., Xu, H. & Shuai, S. Ignition timing sensitivities of oxygenated biofuels compared to gasoline in a direct-injection SI engine. *Fuel* **99**, 72–82 (2012).

53. Rothamer, D. A. & Jennings, J. H. Study of the knocking propensity of 2,5-dimethylfuran-gasoline and ethanol-gasoline blends. *Fuel* **98**, 203–212 (2012).
54. Pin, J. M. *et al.* Valorization of biorefinery side-stream products: Combination of humins with polyfurfuryl alcohol for composite elaboration. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2**, 2182–2190 (2014).
55. Kumar, R. & Anandjiwala, R. D. Alternative fuels from waste cellulosic substrates and poly furfuryl alcohol. *Fuel* **93**, 703–705 (2012).
56. Wu, X. *et al.* Dual-injection: The flexible, bi-fuel concept for spark-ignition engines fuelled with various gasoline and biofuel blends. *Appl. Energy* **88**, 2305–2314 (2011).
57. Ahmad, F. B., Kalam, M. A., Zhang, Z. & Masjuki, H. H. Sustainable production of furan-based oxygenated fuel additives from pentose-rich biomass residues. *Energy Convers. Manag. X* **14**, 100222 (2022).
58. Yan, K., Jarvis, C., Gu, J. & Yan, Y. Production and catalytic transformation of levulinic acid: A platform for speciality chemicals and fuels. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **51**, 986–997 (2015).
59. Vom Stein T., Klankermayer J., L. W. T. Made Fuels and Chemicals from Biomass in Catalysis for the Conversion of Biomass and its Derivatives. *Bibl. Pesqui. Max Planck para a História e Desenvolv. do Conhecimento* 544 (2013).
60. Freitas, A., Sousa, D., Xu, B., Vlachos, D. & Longhinotti, E. Hidrodeoxigenação do furfural para produção de 2-Metil Furano promovida por catalisadores mono e bimetálicos (Ni / Fe). 2–8.
61. Sudarsanam, P. *et al.* Functionalised heterogeneous catalysts for sustainable biomass valorisation. *Chem. Soc. Rev.* **47**, 8349–8402 (2018).
62. Lee, W. S., Wang, Z., Zheng, W., Vlachos, D. G. & Bhan, A. Vapor phase hydrodeoxygenation of furfural to 2-methylfuran on molybdenum carbide catalysts. *Catal. Sci. Technol.* **4**, 2340–2352 (2014).
63. Wang, C. *et al.* A comparison of furfural hydrodeoxygenation over Pt-Co and

- Ni-Fe catalysts at high and low H₂ pressures. *Catal. Today* **302**, 73–79 (2018).
64. Rojas, H., Borda, G., Rosas, D., Martínez, J. J. & Reyes, P. Hidrogenación de furfural sobre catalizadores Ir/Nb₂O₅. estudio cinético. *DYNA* **75**, 115–122 (2008).
65. Liu, H., Hu, Q., Fan, G., Yang, L. & Li, F. Surface synergistic effect in well-dispersed Cu/MgO catalysts for highly efficient vapor-phase hydrogenation of carbonyl compounds. *Catal. Sci. Technol.* **5**, 3960–3969 (2015).
66. Ide, M. S., Hao, B., Neurock, M. & Davis, R. J. Mechanistic insights on the hydrogenation of α,β -unsaturated ketones and aldehydes to unsaturated alcohols over metal catalysts. *ACS Catal.* **2**, 671–683 (2012).
67. Ren, G., Wang, G., Mei, H., Xu, Y. & Huang, L. Reaction mechanism investigation of furfural conversion to 2-methylfuran on Cu(1 1 1) surface. *Chem. Phys. Lett.* **703**, 1–7 (2018).
68. Ren, G., Wang, G., Mei, H., Xu, Y. & Huang, L. A theoretical insight into furfural conversion catalyzed on the Ni(111) surface. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21**, 23685–23696 (2019).
69. Vargas-Hernández, D. *et al.* Furfuryl alcohol from furfural hydrogenation over copper supported on SBA-15 silica catalysts. *J. Mol. Catal. A Chem.* **383–384**, 106–113 (2014).
70. Guerrero-Torres, A. *et al.* Ni supported on sepiolite catalysts for the hydrogenation of furfural to value-added chemicals: influence of the synthesis method on the catalytic performance. *Top. Catal.* **62**, 535–550 (2019).
71. Kotbagi, T. V., Gurav, H. R., Nagpure, A. S., Chilukuri, S. V. & Bakker, M. G. Highly efficient nitrogen-doped hierarchically porous carbon supported Ni nanoparticles for the selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol. *RSC Adv.* **6**, 67662–67668 (2016).
72. Zanuttini, M. S., Gross, M., Marchetti, G. & Querini, C. Furfural hydrodeoxygenation on iron and platinum catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* **587**, (2019).

73. Lee, J., Kim, Y. T. & Huber, G. W. Aqueous-phase hydrogenation and hydrodeoxygenation of biomass-derived oxygenates with bimetallic catalysts. *Green Chem.* **16**, 708–718 (2014).
74. Park, S., Kannapu, H. P. R., Jeong, C., Kim, J. & Suh, Y. W. Highly Active Mesoporous Cu–Al₂O₃ Catalyst for the Hydrodeoxygenation of Furfural to 2-methylfuran. *ChemCatChem* **12**, 105–111 (2020).
75. Castille, A., Bessette, C., Thomas, F. & Etemad, M. Sustainable hydrocarbon production via simultaneous condensation-hydrodeoxygenation of propionic acid with furfural over red mud-supported noble metal catalysts. *Catal. Commun.* **121**, 5–10 (2019).
76. Wang, L. *et al.* In-situ hydrodeoxygenation of a mixture of oxygenated compounds with hydrogen donor over ZrNi/Ir-ZSM-5+Pd/C. *J. Alloys Compd.* **753**, 664–672 (2018).
77. Hutchings, G. S. *et al.* Nanoporous Cu-Al-Co Alloys for Selective Furfural Hydrodeoxygenation to 2-Methylfuran. *Ind. Eng. Chem. Res.* **56**, 3866–3872 (2017).
78. Banerjee, A. & Mushrif, S. H. Investigating Reaction Mechanisms for Furfural Hydrodeoxygenation on Ni and the Effect of Boron Doping on the Activity and Selectivity of the Catalyst. *J. Phys. Chem. C* **122**, 18383–18394 (2018).
79. Liu, W. *et al.* Atomically-ordered active sites in NiMo intermetallic compound toward low-pressure hydrodeoxygenation of furfural. *Appl. Catal. B Environ.* **282**, 119569 (2021).
80. Krishnan, P. S., Umasankar, S., Tamizhdurai, P., Mangesh, V. L. & Shanthi, K. Liquid phase hydrodeoxygenation of furfural over laponite supported NiPMoS nanocatalyst: Effect of phosphorus addition and laponite support. *J. Solid State Chem.* **297**, 122050 (2021).
81. Aboukhater, A. *et al.* Ni(1-x)Pd_x Alloyed Nanostructures for Electrocatalytic Conversion of Furfural into Fuels. *Catalysts* **13**, (2023).
82. Trindade, B. A., Bellido, J. D. A., Naves, F. L., França, A. B. & Baston, E. P.

- Catalisadores à base de Ni e Cu suportados sobre Hbeta - Avaliação na hidredesoxigenação do benzaldeído. *Rev. Mater.* **22**, (2017).
83. Srivastava, S., Jadeja, G. C. & Parikh, J. Synergism studies on alumina-supported copper-nickel catalysts towards furfural and 5-hydroxymethylfurfural hydrogenation. *J. Mol. Catal. A Chem.* **426**, 244–256 (2017).
84. Jiménez-Gómez, C. P., Cecilia, J. A., Moreno-Tost, R. & Maireles-Torres, P. Selective Production of 2-Methylfuran by Gas-Phase Hydrogenation of Furfural on Copper Incorporated by Complexation in Mesoporous Silica Catalysts. *ChemSusChem* **10**, 1448–1459 (2017).
85. Green, S. K. *et al.* The electrocatalytic hydrogenation of furanic compounds in a continuous electrocatalytic membrane reactor. *Green Chem.* **15**, 1869–1879 (2013).
86. Šivec, R., Likozar, B. & Grilc, M. Surface kinetics and transport phenomena modelling for furfural hydrotreatment over Pd/C in isopropanol and tetrahydrofuran. *Appl. Surf. Sci.* **541**, (2021).
87. Nagaraja, B. M. *et al.* A highly active Cu-MgO-Cr₂O₃ catalyst for simultaneous synthesis of furfuryl alcohol and cyclohexanone by a novel coupling route-Combination of furfural hydrogenation and cyclohexanol dehydrogenation. *J. Mol. Catal. A Chem.* **278**, 29–37 (2007).
88. Ghashghaee, M., Sadjadi, S., Shirvani, S. & Farzaneh, V. A Novel Consecutive Approach for the Preparation of Cu–MgO Catalysts with High Activity for Hydrogenation of Furfural to Furfuryl Alcohol. *Catal. Letters* **147**, 318–327 (2017).
89. Sulmonetti, T. P. *et al.* Vapor phase hydrogenation of furfural over nickel mixed metal oxide catalysts derived from layered double hydroxides. *Appl. Catal. A Gen.* **517**, 187–195 (2016).
90. Hao, X. Y., Zhou, W., Wang, J. W., Zhang, Y. Q. & Liu, S. A novel catalyst for the selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol. *Chem. Lett.* **34**, 1000–1001 (2005).

91. Gao, B., Zhang, J., Zhang, M., Li, H. & Yang, J. H. Highly dispersed PdCu supported on MCM-41 for efficiently selective transfer hydrogenation of furfural into furfuryl alcohol. *Appl. Surf. Sci.* **619**, 156716 (2023).
92. Huang, L. *et al.* MOF-derived well-structured bimetallic catalyst for highly selective conversion of furfural. *Fuel* **289**, 119910 (2021).
93. Yang, Z. *et al.* Facile selective hydrogenation of bio-based furfural to furfuryl alcohol via a ZIF-67-derived Co-based catalyst. *Fuel Process. Technol.* **239**, 107507 (2023).
94. Hou, Q. *et al.* Selective hydrogenation of furfural over supported nickel and nickel phosphide catalysts. *Appl. Surf. Sci.* **619**, 156738 (2023).
95. Artur J. Santos Mascarenhas, E. C. O. e H. O. P. Peneiras Moleculares: Selecionando as Moléculas por seu Tamanho. *Química Nova na Esc. Edição esp*, 25–34 (2001).
96. Braga, A. A. C. & Morgon, N. H. Descrições estruturais cristalinas de zeólitos. *Quim. Nova* **30**, 178–188 (2007).
97. CIOLA, R. *Fundamentos da Catálise*. (1981).
98. Gamliel, D. P., Karakalos, S. & Valla, J. A. Liquid phase hydrodeoxygenation of anisole, 4-ethylphenol and benzofuran using Ni, Ru and Pd supported on USY zeolite. *Appl. Catal. A Gen.* **559**, 20–29 (2018).
99. Jin, Z. *et al.* Metal-acid interfaces enveloped in zeolite crystals for cascade biomass hydrodeoxygenation. *Appl. Catal. B Environ.* **254**, 560–568 (2019).
100. Loricera, C. V., Navarro Yerga, R., Barrio, L., Pawelec, B. & Fierro, J. L. G. Synergistic Effect in Vapor Phase Hydrodeoxygenation on USY Zeolite Supported Ir–Pt Catalyst: Role of Pentacoordinated Al³⁺ Ions. *Ind. Eng. Chem. Res.* **60**, 18707–18721 (2021).
101. Liu, C. Y. *et al.* Aqueous-phase catalytic hydrogenation of furfural over Ni-bearing hierarchical Y zeolite catalysts synthesized by a facile route. *Fuel Process. Technol.* **134**, 168–174 (2015).

102. Argyle, M. D. & Bartholomew, C. H. Heterogeneous catalyst deactivation and regeneration: A review. *Catalysts* **5**, 145–269 (2015).
103. Hashemnejad, S. M. & Parvari, M. Deactivation and regeneration of nickel-based catalysts for steam-methane reforming. *Chinese J. Catal.* **32**, 273–279 (2011).
104. Sakai, Y. & Kurogi, K. Spectrophotometric determination of copper with N-(dithiocarboxy)sarcosine. *Bunseki Kagaku* **28**, 429–431 (1979).
105. Legese, S., Unni, B., Redi, M. & Diaz, I. Oxidation of 4 - chloro - 3 - methylphenol using zeolite Y - encapsulated iron (III) - , nickel (II) - , and copper (II) - N , N ' - disalicylidene -. *Chinese J. Catal.* **37**, 135–145 (2016).
106. Bania, K. K. & Deka, R. C. Zeolite - Y Encapsulated Metal Picolinato Complexes as Catalyst for Oxidation of Phenol with Hydrogen Peroxide. (2013).
107. Justin A. Newman, Paul D. Schmitt, Scott J. Toth, Fengyuan Deng, Shijie Zhang, and G. & Simpson, J. Parts per Million Powder X-ray Diffraction. *Physiol. Behav.* **176**, 139–148 (2018).
108. Bacariza, M. C., Bértolo, R., Graça, I., Lopes, J. M. & Henriques, C. The effect of the compensating cation on the catalytic performances of Ni/USY zeolites towards CO₂ methanation. *J. CO₂ Util.* **21**, 280–291 (2017).
109. Da, J. & Hossi, C. Fly Ash Derived FAU Zeolite Synthesis and Characterization. 1–19 (2023).
110. Miskan, S. N. *et al.* Properties-activity correlation of Nickel supported on fibrous Zeolite-Y for dry reforming of methane. *Int. J. Hydrogen Energy* (2023) doi:10.1016/j.ijhydene.2022.12.201.
111. Hailu, S. L. *et al.* Synthesis, characterization and catalytic application of zeolite based heterogeneous catalyst of iron(III), nickel(II) and copper(II) salen complexes for oxidation of organic pollutants. *J. Porous Mater.* **22**, 1363–1373 (2015).
112. Jahandideh, J., Hafizi, A. & Rahimpour, M. R. Experimental Investigation of

- Facile and Template-Free Synthesis of Zeolite Y for the Alkylation of Benzene. *Top. Catal.* (2021) doi:10.1007/s11244-021-01517-x.
113. Luengnaruemitchai, A. & Kaengsilalai, A. Activity of different zeolite-supported Ni catalysts for methane reforming with carbon dioxide. *Chem. Eng. J.* **144**, 96–102 (2008).
 114. Lin, T. J., Meng, X. & Shi, L. Ni-exchanged Y-zeolite: An efficient heterogeneous catalyst for acetylene hydrocarboxylation. *Appl. Catal. A Gen.* **485**, 163–171 (2014).
 115. Karthikeyan, D., Atchudan, R. & Sivakumar, R. Effect of metal content on the activity and product selectivity of n-decane hydroisomerization over Ni-Pd/HY zeolite. *Cuihua Xuebao/Chinese J. Catal.* **37**, 1907–1917 (2016).
 116. Tachard, I. *et al.* Selective catalytic oxidation of CO in H₂ over copper-exchanged zeolites. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **167**, 195–200 (2007).
 117. Richter, M. *et al.* Gas-phase carbonylation of methanol to dimethyl carbonate on chloride-free Cu-precipitated zeolite Y at normal pressure. *J. Catal.* **245**, 11–24 (2007).
 118. Richter, M. *et al.* Oxidative gas phase carbonylation of methanol to dimethyl carbonate over chloride-free Cu-impregnated zeolite Y catalysts at elevated pressure. *Appl. Catal. B Environ.* **73**, 269–281 (2007).
 119. Souza, T. R. O. De & Mascarenhas, A. J. S. SELECTIVE CATALYTIC OXIDATION OF CO IN H₂ Tânia R.O. de Souza. **87**, 3–9 (2006).
 120. Graça, I. *et al.* CO₂ hydrogenation into CH₄ on NiHNaUSY zeolites. *Appl. Catal. B Environ.* **147**, 101–110 (2014).
 121. Singh, L., Rekha, P. & Chand, S. Comparative evaluation of synthesis routes of Cu/zeolite Y catalysts for catalytic wet peroxide oxidation of quinoline in fixed-bed reactor. *J. Environ. Manage.* **215**, 1–12 (2018).
 122. Barbosa, C. D. a S., Garcia, C. a B., Andrade, a C. S. & Garrido, a M. Caracterização da Zeolita NH₄-Y e sua Utilização na Adsorção de Bário de Soluções Sintéticas Multielementares de Água Produzida. *Sci. Plena* **7**, 1–11

(2011).

123. Saab, R. *et al.* Effect of SiO₂/Al₂O₃ ratio in Ni/Zeolite-Y and Ni-W/Zeolite-Y catalysts on hydrocracking of heptane. *Mol. Catal.* **528**, 112484 (2022).
124. Alshammari, A., Kalevaru, V. N. & Martin, A. Bimetallic catalysts containing gold and palladium for environmentally important reactions. *Catalysts* **6**, (2016).
125. Chowdhury, S. & Bhattacharyya, K. G. Use of Cu(II)-incorporated zeolite Y for decolourization of dyes in water: a case study with aqueous methylene blue and Congo red. *SN Appl. Sci.* **1**, 1–9 (2019).
126. Rache, M. L. *et al.* Azo-dye orange II degradation by the heterogeneous Fenton-like process using a zeolite Y-Fe catalyst-Kinetics with a model based on the Fermi's equation. *Appl. Catal. B Environ.* **146**, 192–200 (2014).
127. Chowdhury, S. & Bhattacharyya, K. G. Oxidative degradation of Congo red using zeolite Y as a support for Co(II), Ni(II) and Cu(II) ions. *SN Appl. Sci.* **1**, 1–12 (2019).
128. Yao, D., Yang, H., Chen, H. & Williams, P. T. Investigation of nickel-impregnated zeolite catalysts for hydrogen/syngas production from the catalytic reforming of waste polyethylene. *Appl. Catal. B Environ.* **227**, 477–487 (2018).
129. Singh, L., Rekha, P. & Chand, S. Cu-impregnated zeolite Y as highly active and stable heterogeneous Fenton-like catalyst for degradation of Congo red dye. *Sep. Purif. Technol.* **170**, 321–336 (2016).
130. Jaswal, A., Singh, P. P., Kar, A. K., Mondal, T. & Srivastava, R. Production of 2-methyl furan, a promising 2nd generation biofuel, by the vapor phase hydrodeoxygenation of biomass-derived furfural over TiO₂ supported Cu Ni bimetallic catalysts. *Fuel Process. Technol.* **245**, 107726 (2023).
131. Aldureid, A., Medina, F., Patience, G. S. & Montané, D. Ni-Cu/Al₂O₃ from Layered Double Hydroxides Hydrogenates Furfural to Alcohols. *Catalysts* **12**, 1–13 (2022).
132. Jiménez-Gómez, C. P., Cecilia, J. A., Moreno-Tost, R. & Maireles-Torres, P. Nickel Phosphide/Silica Catalysts for the Gas-Phase Hydrogenation of Furfural

- to High-Added-Value Chemicals. *ChemCatChem* **9**, 2881–2889 (2017).
133. Nakagawa, Y., Nakazawa, H., Watanabe, H. & Tomishige, K. Total Hydrogenation of Furfural over a Silica-Supported Nickel Catalyst Prepared by the Reduction of a Nickel Nitrate Precursor. *ChemCatChem* **4**, 1791–1797 (2012).
134. Jin, Q., Jiang, B., Han, J. & Yao, S. Hexane decomposition without particle emission using a novel dielectric barrier discharge reactor filled with porous dielectric balls. *Chem. Eng. J.* **286**, 300–310 (2016).
135. Guo, X., Zhang, P. & Navrotsky, A. The thermodynamics of gas absorption and guest-induced flexibility in zeolite Y. *Microporous Mesoporous Mater.* **294**, 109893 (2020).

APÊNDICE

APÊNDICE A- Perfis de TPR-H₂ com deconvolução utilizando uma ferramenta matemática disponível no software OriginPro 8.1

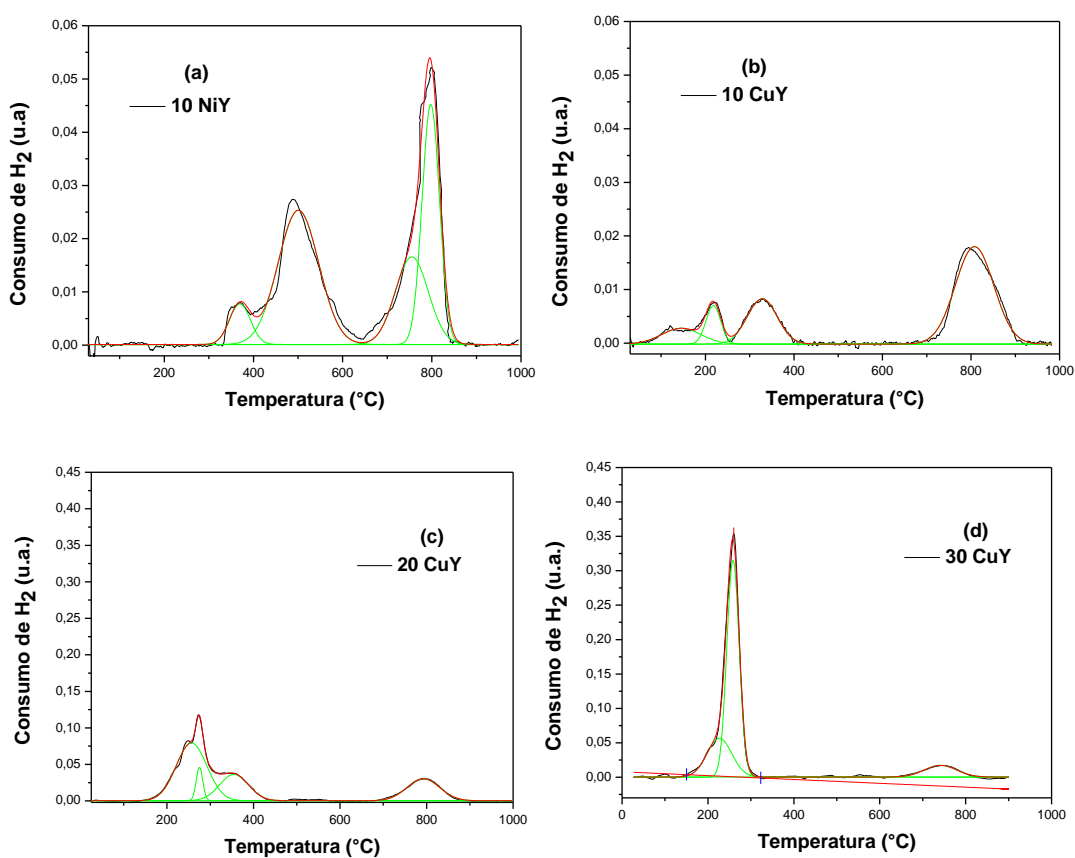


Figura 25. Perfil de TPR-H₂ dos catalisadores deconvoluídos. A linha preta é a curva experimental, a linha vermelha é a curva calculada e as linhas verdes são as deconvoluções. a. 10NiY; b. 10CuY; c. 20CuY; d. 30 CuY.

APÊNDICE B- tabela de concentração de cobre para os catalisadores CuY determinado pelo método clássico.

Tabela 12. Resultados determinados pelo método espectrofotométrico para determinação de cobre com etilenodiamina dos catalisadores CuY.

Catalisadores	Cu (%)		Cu(%)	CuO (%)		CuO (%)
	Nominal	Experimental	Clássico	Nominal	Experimental	Clássico
H-Y Aldrich	–	–		–	–	–
10CuY	10	8,20	8,35	12,50	10,27	10,46
20CuY	20	17,64	19,83	25,05	22,08	23,58
30CuY	30	25,60	29,28	37,55	32,05	38,16