



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**



GIULYANE FELIX DE OLIVEIRA

**OBTENÇÃO DE FURFURAL E PRODUÇÃO DE ÁLCOOL
FURFURÍLICO: ALTERNATIVAS DE VALORIZAÇÃO DO
PECÍOLO DO BABAÇU**

Salvador-BA
2020

GIULYANE FELIX DE OLIVEIRA

**OBTENÇÃO DE FURFURAL E PRODUÇÃO DE ÁLCOOL
FURFURÍLICO: ALTERNATIVAS DE VALORIZAÇÃO DO
PECÍOLO DO BABAÇU**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, desenvolvido no Laboratório de Catálise e Materiais, no Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia, como requisito final para a obtenção do título de Doutora em Química.

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

Co-Orientador: Prof. Dr. Artur José Santos Mascarenhas

Salvador-BA
2020

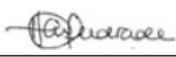



TERMO DE APROVAÇÃO

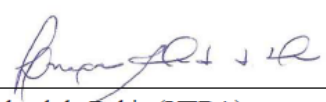
GIULYANE FÉLIX DE OLIVEIRA

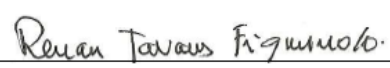
"OBTENÇÃO DE FURFURAL E PRODUÇÃO DE ÁLCOOL FURFURÍLICO:
ALTERNATIVAS DE VALORIZAÇÃO DO PECÍOLO DO BABAÇU"

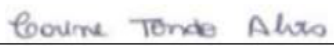
Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor(a) em Química,
Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:


Prof^ª. Dr^ª. 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^ª. Dr^ª. Luciana Almeida da Silva 
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Renan Tavares Figueiredo 
Doutorado em Físico Química, Universidad Autónoma de Madrid
Universidade Tiradentes

Prof^ª. Dr^ª. Carine Tondo Alves 
Doutorado em Engenharia Industrial, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade Federal do Recôncavo da Bahia

Prof^ª. Dr^ª. Valéria Cristina Fernandes 
Doutorado em Química pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar)
Universidade Federal da Bahia

Salvador, 03 de junho de 2020.

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

O48 Oliveira, Giulyane Felix

Obtenção de furfural e produção de álcool furfúrico: alternativas de valorização do pecíolo do babaçu / Giulyane Felix de Oliveira. – Salvador, 2020.

168 f.

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

Co-Orientador: Prof. Dr. Artur José Santos Mascarenhas

Tese (Doutorado) – Universidade Federal da Bahia.
Instituto de Química, 2020.

1. Química Ambiental. 2. Catalisadores. 3. Babaçu. I. Andrade, Heloysa Martins Carvalho. II. Mascarenhas, Artur José Santos. III. Universidade Federal da Bahia. III. Título.

CDU 504.3

Primeiramente a Deus, por se fazer presente em todos os momentos difíceis, mas superados, graças a sua presença. A minha família e aos meus amigos que estiveram sempre ao meu lado acreditando, motivando e resignando em favor de um sonho alheio. A estes dedico meu trabalho, sem a ajuda, confiança e compreensão de todos este sonho não teria se realizado.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por abençoar e iluminar meu caminho e se fazer presente em todos os momentos, principalmente nos momentos mais difíceis nos quais pensei que não conseguiria superar. A toda minha família por serem meu alicerce e me apoiarem sempre para que eu consiga realizar todos meus objetivos.

Gostaria de agradecer a todos os amigos que sempre me incentivaram a prosseguir e a nunca desistir.

A minha orientadora professora Heloysa Martins Carvalho Andrade por todo apoio e ensinamento, ao meu coorientador professor Artur José Santos Mascarenhas pelos incentivos, tempo e paciência a mim dedicados e pelos saberes compartilhados.

Agradeço ao CNPq pelo apoio financeiro. E a todos que direto ou indiretamente fizeram parte desta conquista, o meu sincero muito obrigada.

" É que tem mais chão nos meus olhos do que cansaço nas minhas pernas, mais esperança nos meus passos do que tristeza nos meus ombros, mais estrada no meu coração do que medo na minha cabeça".

Cora Coralina

RESUMO

A obtenção de produtos de maior valor agregado e a valorização de resíduos têm sido preconizados pela Química Verde e pela Economia Circular. Baseado nesses princípios, o objetivo deste trabalho foi a valorização do pecíolo da folha de babaçu (*Orbignya phalerata*), uma biomassa lignocelulósica, não-comestível, abundante e disponível na América do Sul. Para tanto, o estudo visou contribuir para o caráter sustentável da cadeia de produção do furfural, que tem impacto econômico, social e ambiental. Nesse sentido, a utilização do pecíolo do babaçu, resíduo descartado naturalmente pela palmeira, foi inicialmente avaliada para a produção de furfural, através do método de destilação reativa. O método consistiu na destilação reativa do resíduo de biomassa, sobre diferentes catalisadores ácidos (H_2SO_4 , H-ZSM-5 e o resíduo carbonáceo sólido da destilação com H_2SO_4). Os rendimentos de furfural obtidos foram de 45%, e o *turnover number* de 15,9 foi alcançado sobre o catalisador obtido do resíduo sólido da própria destilação reativa homogênea. Esse resíduo carbonáceo foi também utilizado como material de partida para a produção de carvão ativado para a remoção de compostos orgânicos voláteis (VOCs) de ambientes industriais e domésticos. Os carvões, obtidos por pirólise do resíduo da destilação reativa a 600 - 800°C, apresentaram capacidade de adsorção de 212 mg g⁻¹, estabilidade e alta seletividade para os VOCs mais polares, com destaque para os compostos organoclorados, como clorofórmio e diclorometano. Após 10 ciclos de adsorção, a redução da capacidade de remoção de diclorometano foi de 4%, sobre o carvão ativado obtido a 800°C. Aproximadamente 62% da produção mundial de furfural é convertida em álcool furfurílico por reação de hidrogenação em fase líquida ou vapor e há um crescente. Neste trabalho, realizou-se, também, a hidrogenação de furfural em fase gasosa sobre diferentes catalisadores à base de Cu-Mg-Cr. Os catalisadores foram preparados pelo método de combustão, que é um método simples e econômico, e caracterizados por diferentes técnicas. As condições reacionais foram otimizadas e conversões de furfural superiores a 80%, rendimentos a álcool furfurílico superiores a 60%, e seletividades superiores a 89% foram obtidas sobre os catalisadores $Cu_{0,50}Mg_{0,50}Cr_2O_4$ e $Cu_{0,75}Mg_{0,25}Cr_2O_4$. O catalisador selecionado foi reciclado e apresentou alta estabilidade (88%) após 3 ciclos de reação. Os resultados mostram que o Cu (I) é estabilizado pelo óxido de cromo segregado, como $CuCrO_2$ (*McConnellita*), e que o rendimento da hidrogenação está relacionado à dispersão e à área metálica do cobre sobre os óxidos de cromo (Cr_2O_3) e óxido de cromo e magnésio ($MgCr_2O_4$).

Palavras-chave: Babaçu, Furfural, Carvão ativado, Catalisadores heterogêneos, Hidrogenação, Álcool furfurílico.

ABSTRACT

The production of value-added chemicals and residues valorization are promoted by the Green Chemistry and Circular Economy concepts. Based on these principles, this work was undertaken to use and valorize the petiole of the babassu leaf (*Orbignya phalerata*), a lignocellulosic biomass residue, inedible, abundant and available in South America. Thus, the study aimed to contribute to the sustainability of the furfural production chain, which has economic, social and environmental impact. The use of babassu petiole, a waste which is naturally discarded by the palm tree, was initially evaluated to produce furfural, through the reactive distillation method. The method consisted of reactive distillation of the biomass residue, using different acid catalysts (H_2SO_4 , H-ZSM-5 and the solid carbonaceous residue of the H_2SO_4 catalyzed distillation). The obtained furfural yields were 45%, and the turnover number of 15.9 was achieved over the solid residue resulting of the homogeneous reactive distillation. This carbonaceous residue was also used as a starting material to produce activated carbons for the removal of volatile organic compounds (VOCs) from industrial and domestic environments. The activated carbons, obtained by pyrolysis at 600-800°C of the carbonaceous residue of the reactive distillation, showed an adsorption capacity of 212 mg g⁻¹, high stability and selectivity to polar VOCs, specially to the organochlorine compounds, such as chloroform and dichloromethane. After 10 cycles of adsorption, the reduction of the dichloromethane removal capacity was 4%, over the activated carbon obtained at 800°C. About 62% of the world's production of furfuraldehyde is converted to furfuryl alcohol by hydrogenation reaction in liquid or vapor phase and the demand is still increasing. Herein, hydrogenation of furfural was also carried out in vapor phase using different Cu-Mg-Cr catalysts. The catalysts were prepared by the combustion method, which is a simple and economical method, and characterized by different techniques. Reaction conditions were optimized and furfural conversions higher than 80%, furfuryl alcohol yields higher than 60% were achieved, and selectivity greater than 89%, over the $\text{Cu}_{0.50}\text{Mg}_{0.50}\text{Cr}_2\text{O}_4$ and $\text{Cu}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Cr}_2\text{O}_4$ catalysts. The selected catalyst was recycled and showed high stability (88%) after 3 reaction cycles. The results show that Cu (I) is stabilized by segregated chromium oxide, such as CuCrO_2 (McConnellite), and that the hydrogenation yield is related to the dispersion and metallic area of copper on chromium oxides (Cr_2O_3) and chromium oxides and magnesium (MgCr_2O_4).

Keywords: Babassu, Furfural, Activated carbon, Heterogeneous catalysts, Hydrogenation, Furfuryl alcohol.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AF	Álcool furfurílico
Ar	Argônio
BET	<i>Brunauer, Emmett e Teller</i>
BJH	<i>Barret, Joyner e Halenda</i>
C	Carbono
°C	Graus Celsius
CA	Carvão ativado
CAs	Carvões ativados
CA1	Carvão ativado pirolisado a 600°C
CA 2	Carvão ativado pirolisado a 700°C
CA 3	Carvão ativado pirolisado a 800°C
CG	Cromatografia gasosa
Cr	Cromo
Cu	Cobre
DA	<i>Dubinin-Astakhov</i>
DC	Diâmetro Cinético (Å)
D _c	Diâmetro médio de cristalito calculado pela equação de <i>Scherrer</i>
DR	<i>Dubinin-Radushkevich</i>
DFT	Teoria do Funcional de Densidade, do inglês <i>Density Functional Theory</i>
DRX	Difração de raios X
DTA	Análise Térmica Diferencial, do inglês <i>Differential Thermal Analysis</i>
DTG	Derivada termogravimétrica
E _a	Energia de ativação
EDX	Espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de energia
F	Vazão total gasosa
FF	Furfural
F _{furfural}	Vazão de furfural
F(H ₂)	Vazão de gás hidrogênio
FTIR	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier, do inglês <i>Fourier transform infrared spectroscopy</i>
FTIR-ATR	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier acoplada à técnica de refletância total atenuada
GHSV	Velocidade espacial horária gasosa, do inglês <i>gas hourly space velocity</i>
H	Hidrogênio
H ₂	Gás Hidrogênio
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
H-ZSM-5	<i>Zeolite Socony Mobil 5</i>
ICSD	<i>Inorganic Crystal Structure Database</i>
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada, do inglês <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
MD	Momento de dipolo (D)
MEV	Microscopia eletrônica de varredura

2-MF	2-Metilfurano
Mg	Magnésio
NaOH	Hidróxido de sódio
NLDFT	Teoria do Funcional de Densidade não Local
n_a	Quantidade adsorvida ($\text{mol g}^{-1}_{\text{cat}}$)
nm	Nanômetro
ρ	Densidade (g cm^{-3})
PE	Ponto de ebulição ($^{\circ}\text{C}$)
Pola	Polarizabilidade ($\times 10^{-24} \text{ cm}^{-3}$)
P_{vapor}	Pressão de vapor (kPa)
P/P_0	Pressão relativa
r^2	Valor de correlação
RC	Resíduo carbonáceo
S_{BET}	Área de superfície calculada pela equação BET
S_m	Área metálica ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)
S_{mic}	Área de microporos
T	Temperatura
TG	Termogravimetria, do inglês <i>Thermogravimetry</i>
T_{red}	Temperatura de redução
TON	<i>Turnover number</i>
TPD-NH ₃	Dessorção Termoprogramada de amônia
TPR-H ₂	Redução termoprogramada de hidrogênio
USDOE	Departamento de Energia, Eficiência Energética e Energia Renovável dos Estados Unidos, do inglês <i>US Department of Energy</i>
V_{mic}	Volume de microporos ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)
V_{meso}	Volume de mesoporos ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)
VOC	Compostos orgânicos voláteis, do inglês <i>Volatile Organic Compounds</i>
V_{total}	Volume de poros total ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)
W	Massa de catalisador (g)
ΔH	Variação de entalpia

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Propriedades do furfural.	37
Tabela 2	Principais derivados do furfural.	41
Tabela 3	Diferentes matérias-primas e rotas catalíticas utilizadas na produção de furfural.	43
Tabela 4	Principais trabalhos descritos na literatura relatados para a hidrogenação do furfural.	48
Tabela 5	Propriedades físico-químicas do pecíolo do babaçu.	59
Tabela 6	Propriedades da zeólita H-ZSM-5.	63
Tabela 7	Propriedades da amostra RC.	68
Tabela 8	Rendimentos de furfural obtidos a partir do pecíolo do babaçu, utilizando o método de destilação reativa com diferentes catalisadores.	69
Tabela 9	Propriedades físico químicas dos VOCs.	75
Tabela 10	Análise imediata do resíduo carbonáceo e das amostras de carvões ativados obtidas a partir da análise termogravimétrica.	78
Tabela 11	Propriedades texturais do resíduo carbonáceo e das amostras de carvões ativados.	80
Tabela 12	Massas de reagentes empregadas na preparação de 5 gramas de catalisadores.	96
Tabela 13	Composição molar dos catalisadores determinado por EDX.	104
Tabela 14	Composição de fases pelo método semiquantitativo (<i>HighScore Plus</i>).	106
Tabela 15	Composição de fases pelo método semiquantitativo (<i>HighScore Plus</i>) dos catalisadores reduzidos.	110
Tabela 16	Consumo de H ₂ obtido a partir do TPR-H ₂ .	116
Tabela 17	Teor mássico total de Cu (I) e Cu (II) calculado com base nos resultados combinados de EDX, TPR-H ₂ e DRX.	117
Tabela 18	Propriedades obtidas a partir da decomposição por N ₂ O.	119
Tabela 19	Análise textural e densidade dos catalisadores.	123
Tabela 20	Resultados catalíticos obtidos na primeira e sexta hora de reação.	139
Tabela 21	Composição de fases pelo método semiquantitativo (<i>HighScore Plus</i>) dos catalisadores pós-testes catalíticos.	141
Tabela 22	Propriedades obtidas a partir da decomposição por N ₂ O dos catalisadores pós-testes catalíticos.	143
Tabela 23	Valores de área metálica e cobre metálico do catalisador recém-reduzido antes da reação e após a reação, para todos os catalisadores.	144
Tabela 24	Composição de fases pelo método semiquantitativo (<i>HighScore Plus</i>) do catalisador Cu _{0,50} Mg _{0,50} Cr ₂ O ₄ recém-reduzido e antes da reação, pós-teste de reação 1 e do pós-teste de ciclos com tratamento regenerativo 1 e 2.	149
Tabela 25	Propriedades obtidas a partir da decomposição por N ₂ O para o catalisador Cu _{0,50} Mg _{0,50} Cr ₂ O ₄ recém-reduzido antes da reação, pós-teste (reação 1), e do pós-teste de ciclos com tratamento regenerativo 1 e 2.	150

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Alguns exemplos de aplicação e potencial de biomassa em vários campos.	24
Figura 2	a) Estrutura da molécula de celulose única; b) Estrutura química da fração celulósica representando as ligações de hidrogênio.	29
Figura 3	Estrutura dos principais monômeros da hemicelulose.	30
Figura 4	Representação da estrutura da lignina.	31
Figura 5	Foto ilustrativa da palmeira de babaçu.	34
Figura 6	Imagem ilustrativa da folha da palmeira de babaçu.	36
Figura 7	Representação da fórmula estrutural da molécula do furfural ($C_5H_4O_2$).	37
Figura 8	Esquema de conversão de biomassa lignocelulósica em hemicelulose, xilose e depois furfural.	39
Figura 9	Mecanismo de desidratação da xilose produzindo furfural.	39
Figura 10	Conversão de furfural para vários produtos químicos e biocombustíveis de valor agregado.	41
Figura 11	Esquema de hidrogenação a) do furfural a álcool furfurílico e b) do álcool furfurílico a 2-metilfurano.	47
Figura 12	Curva TG/DTG do pecíolo do babaçu sem extrativos, obtida sob atmosfera inerte de N_2 com vazão de 50 mL min^{-1} , razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, utilizando cadinho de platina.	59
Figura 13	Deconvolução da curva DTG do pecíolo do babaçu sem extrativos, deconvoluido com coeficiente de correlação = 0,9998.	60
Figura 14	Difratograma de raios X do catalisador H-ZSM-5.	61
Figura 15	Isoterma de adsorção e dessorção de N_2 a $-196,15^\circ\text{C}$ do catalisador H-ZSM-5.	62
Figura 16	Distribuição de diâmetro de poros calculadas usando a Teoria do Funcional de Densidade não Local (NLDFT), usando o modelo de poros em fenda para cálculo dos diferentes tamanhos de poro, do catalisador H-ZSM-5.	63
Figura 17	Perfil da Dessorção Termoprogramada de amônia (TPD- NH_3) do catalisador H-ZSM-5, deconvoluido com coeficiente de correlação = 0,9890.	64
Figura 18	Micrografia do catalisador H-ZSM-5.	65
Figura 19	Curvas TG/DTG/DTA do resíduo carbonáceo (RC) obtida sob; (a) atmosfera inerte de N_2 ; (b) atmosfera oxidante de ar sintético, com vazão de 50 mL min^{-1} , razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ e utilizando cadinho de platina.	66
Figura 20	(a) Isoterma de adsorção e dessorção de N_2 a $-196,15^\circ\text{C}$ da amostra RC. Símbolos preenchidos representam a adsorção e não preenchidos a dessorção; (b) Distribuição de diâmetro de poros da amostra RC.	67
Figura 21	Micrografia eletrônica de varredura da amostra RC.	69
Figura 22	Esquema do procedimento experimental da adsorção dos VOCs.	76
Figura 23	Curvas TG/DTG/DTA dos carvões ativados, obtidas sob atmosfera de ar sintético, com vazão de 50 mL min^{-1} , razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ e cadinho de platina.	77

Figura 24	Curvas TG/DTG/DTA dos carvões ativados, obtidas sob atmosfera de nitrogênio, com vazão de 50 mL min ⁻¹ , razão de aquecimento de 10°C min ⁻¹ e cadinho de platina.	78
Figura 25	Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ a -196,15°C do resíduo carbonáceo e das amostras de carvões ativados.	79
Figura 26	Distribuição de tamanho de poros por NLDFT e volume de poros cumulados do resíduo carbonáceo e das amostras de carvões ativados.	80
Figura 27	Micrografias eletrônicas das superfícies do resíduo carbonáceo e das amostras de carvões ativados.	82
Figura 28	Espectros de FTIR do resíduo carbonáceo e das amostras de carvões ativados.	83
Figura 29	Adsorção de VOCs (mg g ⁻¹) na temperatura de 30°C ±2°C, determinados por análise termogravimétrica, utilizando nitrogênio como gás diluente.	85
Figura 30	Correlação linear da capacidade de adsorção sobre a. área superficial BET; b. área de microporos DA; c. volume total de poros; d. volume de microporos; e. volume de mesoporos.	87
Figura 31	Correlação da capacidade de adsorção com o ponto de ebulição dos VOCs.	89
Figura 32	Correlação da capacidade de adsorção com o momento de dipolo dos VOCs.	90
Figura 33	Correlação da capacidade de adsorção com a polarizabilidade dos VOCs.	91
Figura 34	Efeito da temperatura na adsorção do diclorometano.	93
Figura 35	Adsorção do diclorometano na amostra CA 3 durante 10 ciclos sucessivos por 30 minutos na temperatura de 30°C.	94
Figura 36	Esquema do preparo dos catalisadores pelo método da combustão.	96
Figura 37	Esquema do teste catalítico da reação de hidrogenação de furfural.	101
Figura 38	Difratogramas de raios X dos catalisadores.	105
Figura 39	Correlação entre o teor de fases por análise semi-quantitativa no DRX, parâmetros de síntese e análise elementar por EDX.	108
Figura 40	Difratogramas de raios X dos catalisadores reduzidos.	109
Figura 41	Espectros de FTIR dos catalisadores.	111
Figura 42	Perfil de TPR-H ₂ dos catalisadores deconvoluídos com coeficientes de correlação ≥ 0,9909.	114
Figura 43	Perfil de TPR-H ₂ obtidos após oxidação por decomposição de N ₂ O dos catalisadores deconvoluídos com coeficientes de correlação ≥ 0,9909.	118
Figura 44	a) Correlação entre o teor molar de cobre presente nos catalisadores com a área metálica; b) Correlação entre o teor molar de cobre presente nos catalisadores com o teor de cobre metálico após a redução e com a área metálica.	120
Figura 45	Perfil de TPR-H ₂ obtidos após oxidação por decomposição de N ₂ O para o catalisador CuCr ₂ O ₄ variando a temperatura de redução, deconvoluídos com coeficientes de correlação ≥ 0,9985.	121

Figura 46	Relação da temperatura de redução dos catalisadores com a área metálica.	122
Figura 47	Análise textural dos catalisadores; a) Isotermas de fisissorção de N ₂ ; b) Distribuição de tamanho de poros por NLDFT e volume de poros cumulados.	123
Figura 48	Microscopia Eletrônica de Varredura dos catalisadores; (a) MgCr ₂ O ₄ , (b) CuCr ₂ O ₄ , (c) Cu _{0,25} Mg _{0,75} Cr ₂ O ₄ , (d) Cu _{0,50} Mg _{0,50} Cr ₂ O ₄ e (e) Cu _{0,75} Mg _{0,25} Cr ₂ O ₄ .	125
Figura 49	Efeito da variação da vazão total gasosa (F) sobre a. conversão de furfural; b. rendimento em álcool furfurílico; c. rendimento em 2-metilfurano; d. seletividade a álcool furfurílico; e. seletividade a 2-metilfurano. Catalisador: CuCr ₂ O ₄ ; T= 220°C; W = 150 mg; F _{furfural} = 2,3 mmol h ⁻¹ ; H ₂ /FF = 10,7.	127
Figura 50	Mecanismo de reação de hidrogenação do furfural a álcool furfurílico, seguido da hidrogenólise do álcool furfurílico a 2-metilfurano	128
Figura 51	Efeito da velocidade espacial (GHSV) sobre a. conversão de furfural; b. rendimento em álcool furfurílico; c. rendimento em 2-metilfurano; d. seletividade a álcool furfurílico; e. seletividade a 2-metilfurano. Catalisador: CuCr ₂ O ₄ ; T= 220 °C; W = 150 mg; H ₂ /FF = 10,7; F = 50 mL min ⁻¹ .	130
Figura 52	Efeito da razão H ₂ /FF sobre a. conversão de furfural; b. rendimento em álcool furfurílico; c. rendimento em 2-metilfurano; d. seletividade a álcool furfurílico; e. seletividade a 2-metilfurano. Catalisador: CuCr ₂ O ₄ ; T= 220 °C; W = 150 mg; GHSV = 4,1 h ⁻¹ ; F= 50 mL min ⁻¹ .	132
Figura 53	Efeito da temperatura sobre a. conversão FF; b. rendimento em AF e em 2-MF, c; seletividade a AF e a 2-MF. Catalisador: CuCr ₂ O ₄ ; W = 150 mg; GHSV = 4,1 h ⁻¹ ; H ₂ /FF = 26; F = 50 mL min ⁻¹ ; e tempo de reação = 1 hora.	134
Figura 54	Efeito da variação da temperatura de redução: a. conversão de furfural; b. rendimento em álcool furfurílico; c. rendimento em 2-metil-furano; d. seletividade a álcool furfurílico; e. seletividade a 2-metilfurano. Catalisador: CuCr ₂ O ₄ ; T = 220 °C; W = 150 mg; GHSV = 4,1 h ⁻¹ ; H ₂ /FF = 26 e F= 50 mL min ⁻¹ .	136
Figura 55	Influência da adição de magnésio ao catalisador de cobre e cromo: a. conversão de furfural; b. rendimento em álcool furfurílico, c. rendimento em 2-metilfurano, d. seletividade a álcool furfurílico, e. seletividade a 2-metilfurano. T = 220 °C; W = 150 mg; H ₂ /FF = 26 e F = 50 mL min ⁻¹ .	138
Figura 56	Difratogramas de raios X dos catalisadores pós-testes catalíticos.	140
Figura 57	Perfil de TPR-H ₂ obtidos após oxidação por decomposição de N ₂ O dos catalisadores pós-testes catalíticos deconvoluídos com coeficientes de correlação ≥ 0,9940.	142
Figura 58	Espectros de FTIR dos catalisadores pós-testes catalíticos.	145
Figura 59	Efeito do tratamento regenerativo sobre a conversão de furfural e rendimento em álcool furfurílico a. tratamento regenerativo (1); b. tratamento regenerativo (2). Catalisador: Cu _{0,50} Mg _{0,50} Cr ₂ O ₄ ;	147

$T = 220^{\circ}\text{C}$; $W = 150 \text{ mg}$; $F_{\text{furfural}} = 0,94 \text{ mmol h}^{-1}$; $\text{H}_2/\text{FF} = 26$ e $F = 50 \text{ mL min}^{-1}$.

- Figura 60** Difractogramas de raios X do catalisador $\text{Cu}_{0,50}\text{Mg}_{0,50}\text{Cr}_2\text{O}_4$ pós-teste de ciclos com tratamento regenerativo 1 e 2. 148
- Figura 61** Perfil de TPR- H_2 obtidos após oxidação por decomposição de N_2O do catalisador $\text{Cu}_{0,50}\text{Mg}_{0,50}\text{Cr}_2\text{O}_4$ pós-testes de ciclo, deconvoluídos com coeficientes de correlação $\geq 0,9982$. 150

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	OBJETIVOS	23
2.1	OBJETIVO GERAL	23
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	23
3	REVISÃO DA LITERATURA	24
3.1	BIOMASSA: FONTE BIORRENOVÁVEL	24
3.2	BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA	27
3.2.1	Fração Celulósica	28
3.2.2	Fração Hemicelulósica	29
3.2.3	Fração Lignina	31
3.2.4	Separação dos Componentes da Biomassa Lignocelulósica	32
3.2.5	O Babaçu (<i>Orbignya Phalerata</i>) como biomassa lignocelulósica	34
3.3	FURFURAL: UMA MOLÉCULA PLATAFORMA EM BIORREFINARIAS	36
3.3.1	Rotas para a produção de furfural	42
3.3.2	Aplicação do álcool furfurílico	45
4	OBTENÇÃO DE FURFURAL A PARTIR DO PECÍOLO DO BABAÇU	52
4.1	MATERIAIS E MÉTODOS	52
4.1.1	Preparação da biomassa	52
4.1.2	Caracterização da biomassa	52
4.1.3	Produção de furfural a partir do método de destilação reativa	53
4.1.4	Análise do furfural	54
4.1.5	Preparação e caracterização do catalisador zeolítico H-ZSM-5	55
4.1.6	Preparação e caracterização do resíduo carbonáceo (RC)	57
4.2	RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
4.2.1	Caracterização do pecíolo do babaçu e dos catalisadores	58
4.2.1.1	<i>Caracterização do pecíolo do babaçu</i>	58
4.2.1.2	<i>Caracterização do catalisador H-ZSM-5</i>	61
4.2.1.3	<i>Caracterização do resíduo carbonáceo (RC)</i>	65
4.2.2	Produção de furfural a partir do método de destilação reativa	69
5	ADSORÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS CLORADOS E NÃO CLORADOS SOBRE CARVÃO ATIVADO OBTIDO A PARTIR DO RESÍDUO CARBONÁCEO DA PRODUÇÃO DE FURFURAL	72

5.1	MATERIAIS E MÉTODOS.....	73
5.1.1	Preparação dos carvões ativados	73
5.1.2	Caracterização	73
5.1.3	Estudo da adsorção de VOCs	74
5.2	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	76
5.2.1	Caracterização	76
5.2.2	Estudo da adsorção de VOCs	84
6	HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA DO FURFURAL.....	95
6.1	MATERIAIS E MÉTODOS.....	95
6.1.1	Preparação dos catalisadores	95
6.1.2	Caracterização dos catalisadores.....	97
6.1.3	Teste catalítico: hidrogenação seletiva de furfural a álcool furfurílico....	100
6.1.3.1	<i>Otimização das condições experimentais da reação de hidrogenação catalítica de furfural (FF) a álcool furfurílico (AF)</i>	<i>102</i>
6.1.3.2	<i>Estudo do reciclo do catalisador.....</i>	<i>103</i>
6.2	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	104
6.2.1	Caracterização dos catalisadores.....	104
6.2.1.1	<i>Análise elementar.....</i>	<i>104</i>
6.2.1.2	<i>Difração de raios-X.....</i>	<i>105</i>
6.2.1.3	<i>Espectroscopia na região do infravermelho</i>	<i>111</i>
6.2.1.4	<i>Propriedades redox (TPR-H₂)</i>	<i>113</i>
6.2.1.5	<i>Determinação da área metálica.....</i>	<i>118</i>
6.2.1.6	<i>Análise textural.....</i>	<i>122</i>
6.2.1.7	<i>Análise morfológica</i>	<i>124</i>
6.2.2	Teste Catalítico: Hidrogenação Catalítica de Furfural a Álcool Furfurílico	126
6.2.2.1	<i>Otimização das condições experimentais da reação</i>	<i>126</i>
6.2.2.1.1	<i>Estudo do efeito da variação da vazão total de gás (F).....</i>	<i>126</i>
6.2.2.1.2	<i>Estudo do efeito da velocidade espacial (GHSV)</i>	<i>129</i>
6.2.2.1.3	<i>Estudo do efeito da razão molar H₂/FF.....</i>	<i>131</i>
6.2.2.1.4	<i>Estudo do efeito da variação da temperatura de reação</i>	<i>133</i>
6.2.2.1.5	<i>Estudo do efeito da variação da temperatura de redução</i>	<i>135</i>
6.2.2.2	<i>Hidrogenação seletiva de furfural a álcool furfurílico com diferentes catalisadores contendo Cu-Cr e Cu-Mg-Cr</i>	<i>137</i>

6.2.2.2.1	Caracterização dos catalisadores pós-teste catalíticos	140
6.2.2.3	<i>Estudo do reciclo do catalisador $Cu_{0,50}Mg_{0,50}Cr_2O_4$</i>	146
6.2.2.3.1	Caracterização do catalisador $Cu_{0,50}Mg_{0,50}Cr_2O_4$ pós-teste de reciclo	148
7	CONCLUSÃO	152
8	PERSPECTIVAS FUTURAS	154
9	REFERÊNCIAS	155

ORGANIZAÇÃO DA TESE

No Item 1, é apresentado uma Introdução geral do trabalho que contextualiza a importância de pesquisas que visam à valorização do pecíolo do babaçu, envolvendo a rota de síntese de furfural a partir dos resíduos de biomassa lignocelulósica, o reuso dos resíduos gerados, o estudo da otimização das condições reacionais e de novos catalisadores para reação de hidrogenação catalítica do furfural a álcool furfurílico, como estratégia de sustentabilidade e em conformidade com a Economia Circular.

No item 2, são apresentados o objetivo geral e os objetivos específicos.

No item 3, é apresentada uma revisão da literatura, abordando a composição química, processos de separação dos componentes da biomassa lignocelulósica e uma apresentação da palmeira de babaçu. Nessa parte, também é dada ênfase ao furfural como “molécula plataforma”, apresentando suas principais propriedades químicas, rotas de produção e produtos derivados, além das principais aplicações, com destaque na reação de hidrogenação para a produção do álcool furfurílico, que é o produto de interesse deste trabalho.

No item 4, é apresentado o estudo da obtenção do furfural a partir do pecíolo do babaçu, utilizando diferentes catalisadores.

No item 5, é apresentado o estudo da adsorção de compostos orgânicos voláteis clorados e não clorados sobre carvões ativados obtidos a partir do resíduo carbonáceo oriundo da produção de furfural.

No item 6, é apresentado o estudo da hidrogenação catalítica de furfural para a obtenção de álcool furfurílico em fase vapor sobre catalisadores de Cu-Cr e Cu-Mg-Cr.

No item 7, são apresentadas as conclusões gerais, bem como perspectivas de continuação do trabalho.

No item 8, são apresentadas as perspectivas para trabalhos futuros.

No item 9, são apresentadas as referências que serviram de apoio para o desenvolvimento da tese.

1 INTRODUÇÃO

A preocupação econômica e ambiental relacionada à reserva finita de fontes não renováveis, como o petróleo, tem despertado grande interesse da comunidade científica nos últimos anos. Assim, a utilização de biomassa como matéria-prima para a produção de biomateriais, bioquímicos, bioenergia e biocombustíveis tem sido amplamente estudada como uma alternativa viável para atender essa problemática (CAI *et al.*, 2014; YAN *et al.*, 2014).

O conceito da “biorrefinaria” foi introduzido como um conjunto de processos e métodos para a obtenção de combustíveis e produtos químicos importantes. Por exemplo, o furfural é uma matéria-prima altamente versátil na síntese de produtos de Química Fina e outros derivados químicos, tais como polímeros, fármacos e agroquímicos (CHHEDA *et al.*, 2007; ZHOU *et al.*, 2011; AMBALKAR e TALIB, 2012; DUTTA *et al.*, 2012; AGIRREZABAL-TELLERIA, GANDARIAS e ARIAS, 2013; BRAZDAUSKS *et al.*, 2014;).

O furfural é comercialmente produzido a partir de materiais lignocelulósicos, tais como o bagaço de cana e o sabugo de milho, empregando a catálise homogênea, sendo que o ácido sulfúrico é o catalisador mais utilizado industrialmente. Neste processo, a fração de hemicelulose, um macrocomponente presente nos resíduos de biomassa lignocelulósica, é hidrolisada em meio ácido, gerando açúcares de cinco e seis átomos de carbono, dentre os quais se destaca a xilose. A desidratação da xilose em meio ácido produz o furfural (YOSHIDA *et al.*, 2017).

Para a fabricação sustentável de produtos químicos valiosos, como o furfural, a utilização de resíduos de biomassa não comestível é promissora e de grande interesse econômico e ambiental. O babaçu é uma palmeira nativa da América do Sul, pertencente à família botânica Palmae (Arecaceae) e estima-se que os babaçuais estão distribuídos por 15 milhões de hectares do território brasileiro. O babaçu cresce espontaneamente em vários tipos de solo, em climas que variam do semiárido ao tropical e em diversos tipos de vegetação, como nas matas da região amazônica e nos estados das regiões centro-oeste e nordeste (BARUQUE-FILHO, BARUQUE, e SANT’ANNA-JUNIOR, 2000; TEIXEIRA e CARVALHO, 2007; TEIXEIRA, 2008; OLIVEIRA, ALEXANDRE, e MAHMOUD, 2013). Dentre as diferentes partes da planta que são descartadas como resíduo, encontra-se o pecíolo da palmeira de babaçu, que é uma biomassa lignocelulósica rica em hemicelulose (cerca de 35%) (SANSANIWAL,

ROSEN e TYAGI, 2017). O pecíolo do babaçu é uma matéria-prima promissora para a produção de furfural, de modo que não há trabalhos descritos na literatura que utilizem o pecíolo do babaçu para esse fim.

A produção industrial de furfural a partir de biomassa, empregando catalisadores ácidos homogêneos, apresenta a desvantagem de levar à corrosão dos equipamentos e gerar resíduos que no seu descarte podem representar riscos ambientais (CARVALHEIRO *et al.*, 2009; MATA e BOGEL-LUKASIK, 2014; SILVA, MORAIS, e BOGEL-LUKASIK, 2014; MORAIS). Com vistas ao desenvolvimento de métodos ambientalmente amigáveis para a produção de furfural, a substituição dos catalisadores ácidos homogêneos por catalisadores ácidos heterogêneos, tais como óxidos, sílica-alumina sulfatada, sílicas mesoporosas, zeólitos, etc., tem sido investigada na literatura como uma alternativa para o desenvolvimento de um processo de Química Verde (RONG *et al.*, 2012; GALLO *et al.*, 2013; GÓMEZ-LOPEZ *et al.*, 2020).

O desenvolvimento de um sistema de produção de furfural utilizando a catálise heterogênea com catalisadores ácidos sólidos é preferível devido a algumas vantagens sobre a catálise homogênea. A principal vantagem do uso de catalisadores heterogêneos é a possibilidade de reutilizar os catalisadores, aumentando, assim, a eficiência econômica do processo. No entanto, a separação do catalisador dos resíduos sólidos após a hidrólise ainda é um desafio a ser superado. Se esses resíduos sólidos ácidos, contendo ou não catalisadores heterogêneos, puderem ser reutilizados no processo de produção de furfural, sem perdas significativas de atividade catalítica, seria um grande avanço no sentido de estabelecer um processo aderente à Economia Circular (CHEN *et al.*, 2020).

Aproximadamente 62% da produção mundial de furfural é convertido em álcool furfurílico por reação de hidrogenação em fase líquida ou vapor. O álcool furfurílico se destaca por ser um importante intermediário da indústria química. Possui diversas aplicações, dentre elas na produção de resinas para fundição, na produção de fragrâncias, de fármacos, tais como a lisina e a vitamina C, além da produção de plásticos aplicados na fabricação de fibras (HOYDONCKX *et al.*, 2007; YAN *et al.*, 2014; PELETEIRO, SANTOS e PARAJÓ, 2016).

Nesse sentido, é importante investir em pesquisas com o objetivo de melhorar a produção de furfural a partir dos resíduos de biomassa lignocelulósica, investigar novos catalisadores para substituir os catalisadores homogêneos, de modo que a

produção de furfural se torne mais sustentável e atenda aos princípios da Química Verde e da Economia Circular. Além disso, é importante estudar a otimização das condições reacionais da reação de hidrogenação do furfural a álcool furfurílico em fase gasosa com o uso de catalisadores heterogêneos, visando ao melhor aproveitamento e à valorização do furfural obtido do pecíolo do babaçu, uma biomassa residual.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Valorização do pecíolo do babaçu através da avaliação de catalisadores para a obtenção de furfural por hidrólise ácida, aproveitamento do resíduo carbonáceo na produção de adsorventes e desenvolvimento de catalisadores heterogêneos para a reação de hidrogenação catalítica do furfural a álcool furfurílico em fase de vapor.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Investigar o uso do pecíolo do babaçu como matéria-prima na produção de furfural;
2. Utilizar a hidrólise ácida por destilação reativa na produção de furfural;
3. Comparar catalisadores na produção de furfural por hidrólise ácida:
 - a. Catalisador zeolítico (H-ZSM-5);
 - b. Catalisador ácido sólido produzido a partir do resíduo da destilação reativa com H_2SO_4 ;
 - c. Catalisador homogêneo (H_2SO_4) para comparação com os catalisadores heterogêneos;
4. Reaproveitamento do resíduo carbonáceo sólido produzido a partir do resíduo da destilação reativa com H_2SO_4 para a produção de carvão ativado para a adsorção de compostos orgânicos voláteis;
5. Síntese de catalisadores para a hidrogenação do furfural empregando o método de combustão;
6. Otimização das condições reacionais na hidrogenação seletiva de furfural a álcool furfurílico, utilizando um catalisador modelo, à base de Cu-Cr;
7. Avaliação de catalisadores contendo Cu-Cr e Cu-Mg-Cr na hidrogenação catalítica do furfural a álcool furfurílico; e
8. Estudo do ciclo do catalisador frente à reação de hidrogenação do furfural a álcool furfurílico, utilizando duas diferentes estratégias de regeneração do catalisador.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 BIOMASSA: FONTE BIORRENOVÁVEL

Biomassa é definida como qualquer material composto principalmente de matéria orgânica e que esteja disponível de forma renovável.

A biomassa, em geral, possui grande potencial na indústria em diversas áreas. É derivada de materiais baseados em plantas e algas, incluindo resíduos agrícolas, recursos florestais, gramíneas perenes, resíduos úmidos, resíduos sólidos municipais, resíduos de madeira e resíduos alimentares urbanos. É um recurso renovável, abundante e cujo balanço de carbono é neutro, podendo ser empregado na produção de combustíveis líquidos alternativos e em uma infinidade de produtos químicos importantes, com aplicação em vários campos, como mostra a Figura 1 (BIOENERGY TECHNOLOGIES OFFICE MULTI-YEAR PROGRAM PLAN, 2016; NABGANA *et al.*, 2017).

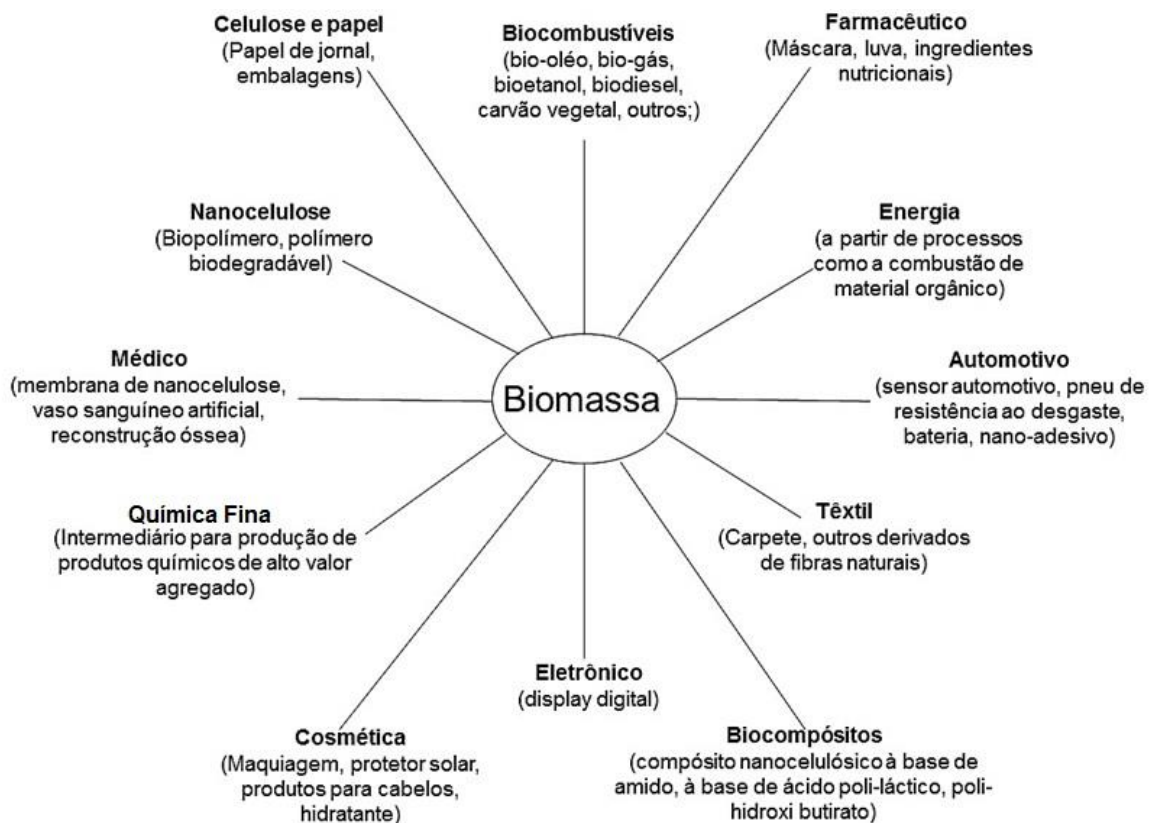


Figura 1. Alguns exemplos de aplicação e potencial de biomassa em vários campos (Adaptado de ALWANI *et al.*, 2014).

A biomassa pode ser classificada em várias categorias. Madanayake *et al.* (2017) classificaram a biomassa em lignocelulósica, herbácea, aquática e resíduos que incluem estrume, esgoto, resíduos contendo matéria biológica, agrícolas etc. Li, Zhou e Wang (2017) qualificaram a biomassa de acordo com sua origem, sendo resíduos agrícolas e florestais, esterco animal e excreta humana, resíduos sólidos urbanos e industriais, plantas aquáticas e algas etc.

A biomassa é uma fonte de matéria-prima muito versátil, podendo ser convertida em biocombustíveis, produtos químicos e/ou energia à base de carbono. Além disso, o consumo dessa energia é muito utilizado mundialmente, sendo que 35% da energia utilizada nos países desenvolvidos é gerada a partir da biomassa (BIOENERGY TECHNOLOGIES OFFICE MULTI-YEAR PROGRAM PLAN, 2016; NABGANA *et al.*, 2017).

Os biocombustíveis são combustíveis sólidos, líquidos ou gasosos produzidos predominantemente a partir de biomassa, que podem ser queimados para obtenção de energia. Um biocombustível pode substituir parcial ou integralmente combustíveis de origem fóssil na geração de energia. No Brasil, a disponibilidade territorial e as condições climáticas favoráveis propiciam o cultivo das matérias-primas suficientes para a produção dos biocombustíveis (SERRANO-RUIZ *et al.*, 2012).

As vantagens do uso de biomassa incluem redução de níveis de emissões de CO₂, aumento do valor da produção agrícola devido à conversão de resíduos de culturas, redução dos custos de eliminação de resíduos sólidos municipais, além de contar com o incentivo de investimentos das políticas públicas no âmbito social para o aproveitamento das potencialidades regionais, com geração de renda, empregos e um desenvolvimento sustentável (ANP BIOCMBUSTÍVEIS, 2017; NABGANA *et al.*, 2017; DHYANI e BHASKAR, 2018).

Os dois principais biocombustíveis líquidos usados atualmente no Brasil são o etanol e o biodiesel, e esses são classificados como biocombustíveis de primeira geração (SERRANO-RUIZ *et al.*, 2012).

O Brasil é pioneiro na utilização em larga escala de etanol desde o fim da década de 1970. Atualmente, é um dos países que mais utiliza o biocombustível e ainda o segundo maior produtor mundial (ANP BIOCMBUSTÍVEIS, 2017).

O etanol e o biodiesel fortalecem a participação dos biocombustíveis na matriz energética nacional e o Brasil possui posição de destaque em relação ao resto do

mundo como país que valoriza a diversidade de utilização de fontes renováveis (ANP DADOS ESTATÍSTICOS, 2017).

A segunda geração de biocombustíveis é baseada em recursos de biomassa, processados a partir de biorrefinarias integradas, abrangendo não só a produção de biocombustíveis, calor e eletricidade, mas também de biomateriais (DHYANI e BHASKAR, 2018).

Biorrefinaria integrada é definida como uma instalação que utiliza biomassa como matéria-prima, além de integrar diferentes processos para a produção de combustíveis, energia e produtos químicos, com importância crescente em relação aos aspectos de sustentabilidade (MONCADA, ARISTIZÁBAL e CARDONA, 2016). Possui o objetivo principal de produzir múltiplos produtos para tirar proveito dos diversos componentes da biomassa e intermediários do seu processamento, baseada na obtenção de produtos de alto valor agregado, além de diminuir os resíduos derivados da biomassa (U. S. ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION, 2016).

A classificação das biorrefinarias pode ser de acordo com o tipo de matéria-prima utilizada em seus processamentos. As principais matérias-primas são as de 1º e as de 2º geração. A biorrefinaria de 1º geração recebe essa classificação pois utiliza culturas comestíveis como matéria-prima, por exemplo cana de açúcar, milho, óleo vegetal, entre outros. A de 2º geração utiliza como matéria-prima culturas não comestíveis, os denominados resíduos, por exemplo, resíduos florestais, agrícolas, biomassa lignocelulósica, entre outros. Existe também a denominada 3º geração, que utiliza algas como matéria-prima em seus processamentos (PARADA, OSSEWEIJER e DUQUE, 2017).

A biorrefinaria de 2º geração possui grande potencial na produção sustentável de combustíveis, produtos químicos e energia, devido ao baixo custo de produção, pois obtém produtos utilizando resíduos como fonte de matérias-primas, além de diminuir os custos com o descarte deles. No entanto, necessita ser consolidada, pois ainda possui muitos desafios técnicos e econômicos.

Através da biorrefinaria de 2º geração, a biomassa lignocelulósica apresenta vastas possibilidades de pesquisa. A conversão da biomassa em produtos químicos de alto valor agregado pode ser concebida por transformações sequenciais de determinadas moléculas provenientes da biomassa, as chamadas “moléculas plataformas” (MANZOLI *et al.*, 2016).

As moléculas plataformas (*building blocks*) são compostos funcionalizados, utilizados como material de partida para a produção de produtos químicos mais valiosos, empregando um menor número de etapas de processo do que quando se utiliza alcanos, essencialmente não funcionalizados, provenientes de reservas fósseis, como materiais de partida (MANZOLI *et al.*, 2016). Uma das principais moléculas plataformas que pode ser obtida a partir da biomassa lignocelulósica é o furfural, e esse processo visa a atender aos conceitos da Química Verde e, conseqüentemente, da Economia Circular.

Os princípios de Química Verde são amplamente implantados na gestão industrial, política governamental, prática educacional e desenvolvimento de tecnologia em todo o mundo, no qual visam ao desenvolvimento de processos e produtos químicos que não agridem o meio ambiente, buscando a prevenção da poluição e minimizando o uso de produtos químicos perigosos. Já a Economia Circular sempre visa a balancear o crescimento econômico, a sustentabilidade dos recursos e a proteção ambiental (CHEN *et al.*, 2020).

3.2 BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

Uma das maiores fontes de matéria-prima para a conversão em produtos químicos, biocombustíveis e energia limpa são as biomassas lignocelulósicas, que por serem excedentes são encontradas em abundância e em grande disponibilidade no território brasileiro.

O principal constituinte estrutural de todas as plantas é a lignocelulose, encontrada principalmente em resíduos agrícolas e florestais, culturas herbáceas e lenhosas, o que torna a biomassa lignocelulósica uma fonte de carbono não fóssil, de fácil acesso e renovável (FILICIOTTO *et al.*, 2018).

As biomassas lignocelulósicas possuem uma estrutura interna complexa, constituídas principalmente em celulose, hemicelulose e compostos de lignina, formando uma ligação forte entre si. Geralmente, contém 35 - 50% de celulose, 20 - 35% de hemicelulose e 15 - 30% de lignina (SANSANIWAL, ROSEN e TYAGI, 2017).

A composição lignocelulósica muda conforme a sua fonte. Assim, existe uma variação significativa do teor de celulose, hemicelulose e lignina, dependendo se é derivada da folha, da madeira macia ou das gramíneas. Os três principais componentes, juntos, representam mais de 90% da massa seca da biomassa. Além

desses componentes, são também encontrados compostos inorgânicos, que estão presentes nas cinzas, pectinas, proteínas, carboidratos solúveis, terpenos, alcaloides, saponinas, polifenóis, gomas, gorduras, água, entre outros (BHOWMICK, SARMAHA e SEM, 2017; FILICIOTTO *et al.*, 2018).

A celulose presente na biomassa é um componente estrutural importante das paredes celulares. É responsável pela resistência mecânica e estabilidade química das plantas, pode ser utilizada como matéria-prima na produção de bioetanol, após sua conversão em glicose via sacarificação e fermentação.

A hemicelulose é um copolímero de diferentes açúcares C5 e C6 presentes, também, na parede celular da planta. Pode ser utilizada como matéria-prima na produção de moléculas plataformas, como o furfural. Já a lignina é um polímero constituído por compostos aromáticos, que são produzidos através de um processo biossintético, e forma uma camada protetora para as paredes celulares da planta. Pode ser um combustível sólido para caldeiras, além de gerar uma quantidade parcial de energia necessária no processo de produção de bioetanol e produtos bioquímicos (HARMSEN *et al.*, 2010; RAMAN e GNANSOUNOU, 2015).

3.2.1 Fração Celulósica

A celulose é um polissacarídeo rígido e difícil de ser quebrado, não-ramificado, de alto massa molar (10^6 kg kmol⁻¹), que consiste em ligações β -1,4 glicosídeo de unidades repetidas de β -glicose (5000-10.000 unidades) (Figura 2a). A celulose é um polímero linear do dímero glicose-glicose (celobiose), possui fórmula química (C₆H₁₀O₅)_n, e esses se mantêm agrupados por meio de ligações intermoleculares do tipo ligações de hidrogênio (Figura 2b) que são fracas individualmente, mas em grupo atuam com grande resistência perante a hidrólise e ao ataque biológico. O β -glicose é um anel de seis carbonos, conhecido como piranose, que estão ligados entre si por ligações glicosídicas (ligação -O-, β -1,4-glicosídeo) entre C-1 de um anel de piranose e C-4 do anel sucessivo (HARMSEN *et al.*, 2010; MAITY, 2010).

Muitas propriedades da celulose dependem do seu grau de polimerização, ou seja, o número de unidades de glicose que compõem uma molécula de polímero. A coalescência de várias cadeias de polímero leva à formação de microfibrilas, que por sua vez são unidas para formar fibras, o que pode conferir uma estrutura cristalina com pequena contribuição amorfa, e que também contribui para a elevada resistência

à hidrólise, impedindo a conversão eficiente desse polímero em monômeros (HARMSEN *et al.*, 2010; MAITY, 2010; DHYANI e BHASKAR, 2018).

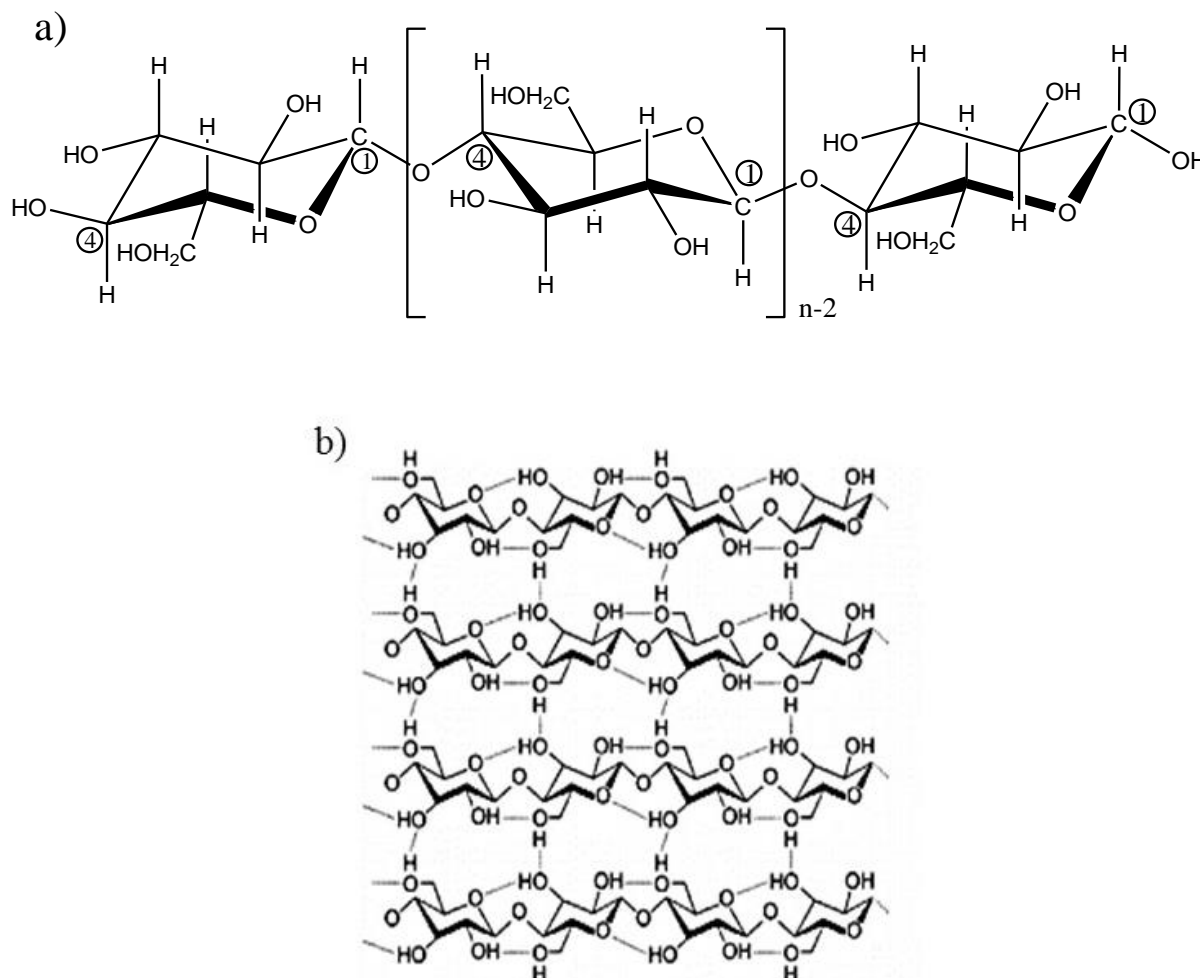


Figura 2. a) Estrutura da molécula de celulose única; b) Estrutura química da fração celulósica representando as ligações de hidrogênio (DHYANI e BHASKAR, 2018).

3.2.2 Fração Hemicelulósica

A hemicelulose é um heteropolissacarídeo ramificado, constituído por unidades de pentoses (xilose e arabinose) e hexoses (galactose, glicose e manose), presentes numa faixa entre 100 a 200 monômeros, juntamente com substituintes de ácidos urônicos (por exemplo, ácidos 4-O-metilglucurônicos, D-glucurônicos e D-galacturônicos) e outros que são encontrados na parede celular da planta e possuem diferentes composições e estruturas, dependendo da fonte e do método de extração. A xilose é um dos principais monômeros presentes na estrutura da hemicelulose, também chamada de xilana, que vem recebendo notória atenção em processos de

produção de furfural (MAITY, 2010; ALWANI *et al.*, 2014). A Figura 3 representa as principais estruturas dos monômeros da hemicelulose.

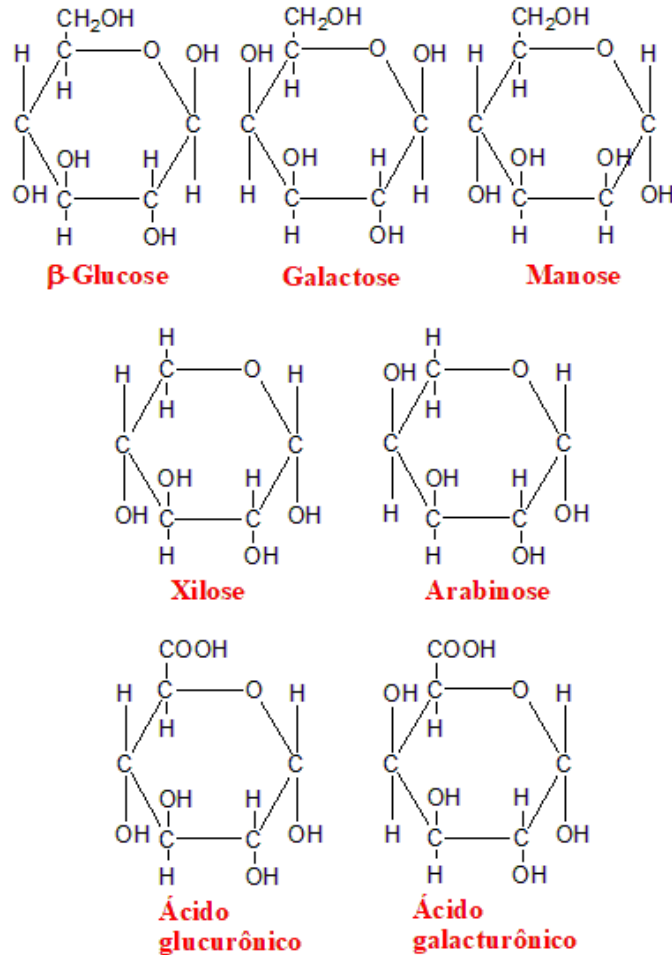


Figura 3. Estrutura dos principais monômeros da hemicelulose (Fonte: a autora com auxílio do software Chemdraw).

Os monossacarídeos presentes na estrutura da hemicelulose estão ligados entre si por ligações glicosídicas β -1,4 e β -1,3. A hemicelulose possui natureza amorfa e é solúvel em água, sendo assim, a sua hidrólise começa a uma temperatura inferior, comparada com a celulose. A presença de ácido melhora muito a solubilidade da hemicelulose na água, sendo facilmente hidrolisada por ácidos ou bases diluídas, bem como enzimas hemicelulósicas (HARMSEN *et al.*, 2010; MAITY, 2010; ALWANI *et al.*, 2014).

3.2.3 Fração Lignina

Lignina é um heteropolímero aromático amorfo de alto massa molar (6×10^5 - 15×10^6 kg kmol⁻¹). É composta por três diferentes unidades complexas de fenilpropano metoxiladas, mais especificamente o álcool coniferílico, álcool sinapílico e álcool cumarílico são os mais frequentemente encontrados, e esses podem se ligar a diversos sítios, formando um complexo polimérico com grande variedade de ligações intermoleculares, pelo menos 20 (HARMSSEN *et al.*, 2010; MAITY 2010). A Figura 4 representa a estrutura da lignina.

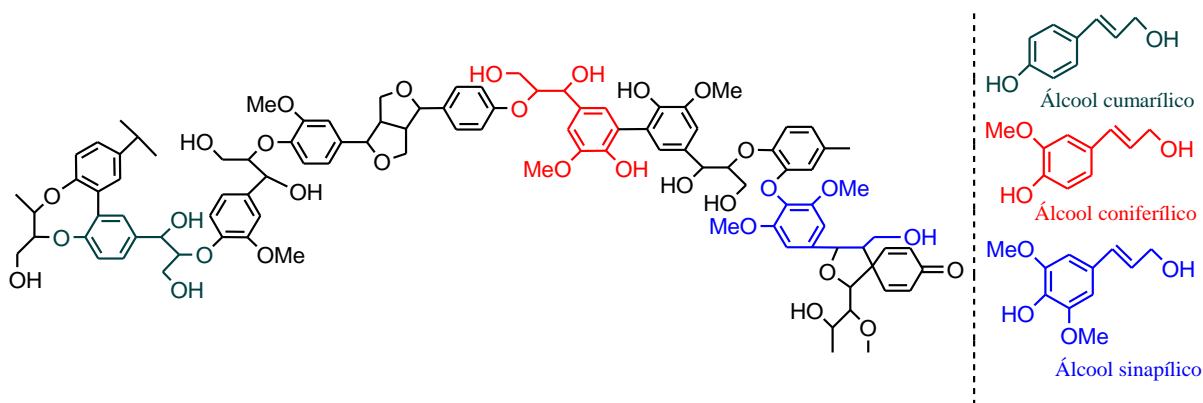


Figura 4. Representação da estrutura da lignina (Adaptada de KÄRKÄS *et al.*, 2016).

A lignina é responsável pela rigidez estrutural das plantas, pois está presente, principalmente, na camada externa das fibras, mantendo as fibras de polissacarídeos juntas. Fisicamente, as microfibrilas de celulose são revestidas com hemicelulose, e os espaços vazios são preenchidos com lignina (DHYANI e BHASKAR, 2018).

Classificando a biomassa lignocelulósica temos a madeira dura (angiosperma), que contém resíduos derivados dos álcoois coniferílico e sinapílico, e a madeira macia, composta por resíduos derivados do álcool cumarílico (gimnosperma), e a lignina de gramas e herbáceos, que contém resíduos dos três álcoois: coniferílico, sinapílico e cumarílico (HARMSSEN *et al.*, 2010; MAITY, 2010).

A lignina presente na madeira desempenha um papel vital na resistência e desenvolvimento das células, pois afeta o transporte de água, nutrientes e metabólitos na célula vegetal. Ela atua como aglutinante entre as células, criando um material com grande resistência ao impacto, compressão e flexão. Os solventes que possuem capacidade de dissolução da lignina são os alcalinos, álcoois de baixo peso molecular, dioxano, acetona, piridina e dimetilsulfóxido. Os solventes alcalinos, em geral, são os

mais aplicados na digestão da fração lignina, pois digerem preferencialmente a mesma. Temperaturas elevadas permitem que as reações de despolimerização de natureza ácida ou alcalina se acelerem, devido à diminuição da rigidez da lignina causada pelo tratamento térmico (CARDONA, QUINTERO e PAZ, 2010; HARMSSEN *et al.*, 2010; KÄRKÄS *et al.*, 2016).

3.2.4 Separação dos Componentes da Biomassa Lignocelulósica

Os macrocomponentes da biomassa, ou seja, celulose, hemicelulose e lignina, podem ser convertidos em biocombustíveis, aditivos ou produtos de Química Fina, através de várias moléculas plataformas, e a conversão desses requer o uso de processos de separação para isolar o componente desejado.

As moléculas plataformas e os produtos de Química Fina dependem de processos de produção em duas etapas. Primeiramente, a biomassa lignocelulósica é pré-tratada, que é a etapa de despolimerização dos polissacarídeos solúveis para C5 (xilose derivada da hemicelulose) ou C6 (glicose derivada da celulose), e em seguida passa pela etapa de conversão para obtenção dos produtos de Química Fina (HAN, 2017).

Os macrocomponentes possuem diferentes propriedades entre si, como, por exemplo, a estabilidade térmica. Nesse sentido, a etapa de pré-tratamento é de suma importância para separar o macrocomponente desejado, uma vez que eles não podem ser separados simultaneamente em uma única etapa. Dentre os macrocomponentes, a hemicelulose é o que possui menor estabilidade térmica, decompondo-se na faixa de temperatura entre 200 - 260°C, enquanto a celulose decompõe-se na faixa de 240 - 350°C. A lignina, por outro lado, é a mais estável termicamente, decompondo-se em uma faixa ampla de temperatura de 280 - 500°C. Devido à dificuldade de separação simultânea dos macrocomponentes, alguns processos são requeridos com o objetivo de quebrar as ligações que as mantêm unidas e separá-las. Esses processos são denominados de pré-tratamento (LI, R. *et al.*, 2016; HAN, 2017).

O pré-tratamento deve ser específico para cada macrocomponente, pois tem efeito direto sobre a fração de celulose, hemicelulose ou lignina. Dessa forma, uma separação mais eficaz está diretamente relacionada com a escolha adequada do método de pré-tratamento. A escolha do método de pré-tratamento deve levar em

consideração as características da matéria-prima em análise, bem como as propriedades do macrocomponente que se deseja isolar (NUNES *et al.*, 2013).

Os pré-tratamentos geralmente são classificados como físicos, químicos, bioquímicos e físico-químicos. Para obter uma separação mais eficaz, a combinação de dois ou três desses métodos é requerida.

O método de pré-tratamento físico inclui a fragmentação (redução de tamanho das partículas de biomassa por diferentes meios), separação por granulometria, trituração, entre outros. A trituração pode ser de diferentes tipos, tais como: moagem de bolas secas, úmidas, vibratórias e moagem por compressão (BHOWMICK, SARMAHA e SEM, 2017). O pré-tratamento físico não altera a estrutura dos macrocomponentes, no entanto, facilita o acesso aos mesmos devido ao aumento da área superficial, redução da cristalinidade e a redução do número de monômeros, melhorando a conversão em seus monossacarídeos. Esse método requer um intensivo uso de fontes energéticas no processo de moagem, a depender do tamanho das partículas a serem reduzidas e, também, das características da biomassa, o que o torna um procedimento de custo energético relativamente elevado (ALVIRA *et al.*, 2010).

O pré-tratamento químico inclui o uso de soluções ácidas e básicas. O ácido sulfúrico (H_2SO_4) e o hidróxido de sódio (NaOH) são as soluções mais utilizadas (BHOWMICK, SARMAHA e SEM, 2017). A escolha do reagente está de acordo com o macrocomponente desejado.

O pré-tratamento ácido, conhecido também como hidrólise ácida, consiste essencialmente na hidrólise da fração hemicelulósica. Nesse processo, geralmente utilizam-se ácidos diluídos e a reação ocorre numa faixa de temperatura moderada (100 -150°C). O meio ácido ataca preferencialmente a hemicelulose, pois é a mais fácil de hidrolisar quando comparada com a celulose e lignina. Assim, após a hidrólise ácida, a celulose e a lignina permanecem quase inalteradas, compondo majoritariamente o sólido final (CARDONA, QUINTERO e PAZ, 2010).

O pré-tratamento básico diminui o grau de polimerização e a cristalinidade da celulose, e digere preferencialmente a lignina, restando majoritariamente celulose e hemicelulose na fração sólida (CARDONA, QUINTERO e PAZ, 2010).

Os processos bioquímicos mais comumente utilizados são a fermentação e a digestão anaeróbica. A fermentação utiliza micro-organismos e/ou enzimas para hidrolisar a celulose e a hemicelulose e fermentar as moléculas de açúcar para a

produção de produtos químicos. A digestão anaeróbica envolve a degradação bacteriana de material orgânico biodegradável, na ausência de oxigênio, em uma baixa faixa de temperatura de cerca de 30 a 65°C (SINGH *et al.*, 2016; BHOWMICK, SARMAHA e SEM, 2017).

Os pré-tratamentos físico-químicos combinam em um único processo os métodos físicos e químicos, geralmente aplicados para a separação dos monossacarídeos da hemicelulose e na alteração da estrutura da lignina (BEHERA, *et al.*, 2014, SINGHA, SUHAG e DHAKAC, 2015).

Dentre os métodos físico-químicos, podemos destacar os processos termoquímicos, que são realizados na presença de calor, solvente adequado (solvotermólise) e, se necessário, na presença de catalisador, para acelerar a reação. O tempo de reação dos processos termoquímicos ocorrem no intervalo de poucos segundos, minutos ou horas, a depender do tipo de reação (SINGH *et al.*, 2016), o que reduz consideravelmente o custo energético.

3.2.5 O Babaçu (*Orbignya Phalerata*) como biomassa lignocelulósica

O babaçu é uma palmeira nativa da América do Sul, pertencente à família botânica Palmae (Arecaceae) (Figura 5). O nome “babaçu” refere-se a três diferentes espécies da família das palmeiras: Scheelea, Attalea e Orbigny, sendo que o babaçu comum se refere à *Orbignya phalerata* (TEIXEIRA, 2008; OLIVEIRA, ALEXANDRE e MAHMOUD, 2013).



Figura 5. Foto ilustrativa da palmeira de babaçu (Fonte: a autora).

Essa palmeira é encontrada em vários estados brasileiros, como Amazonas, Pará, Rondônia, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Tocantins, Goiás, Maranhão, Piauí, Ceará, Bahia e Minas Gerais. Entretanto, as maiores concentrações e o uso mais intensivo estão nos estados do Maranhão, Piauí e Tocantins. Estima-se que os babaçuais estão distribuídos por 15 milhões de hectares do território brasileiro (BARUQUE-FILHO, BARUQUE e SANT'ANNA-JUNIOR, 2000).

O babaçu cresce espontaneamente em vários tipos de solo, em climas que variam do semiárido ao tropical e em diversos tipos de vegetação, como nas matas da região amazônica e nos estados do centro-oeste. Atinge até 20 metros de altura, suas folhas estão em posição retilínea, com orientação pouco voltada e com frutos drupáceos, contendo sementes oleaginosas comestíveis, elevado número de cocos por cacho (150 a 250), com média de 4 cachos por palmeira (TEIXEIRA e CARVALHO, 2007).

O babaçu é uma palmeira amplamente cultivada no Brasil, devido às suas diversas aplicações industriais, como na indústria de alimentos, detergentes e cosméticos e o uso de seu óleo para a produção de biodiesel (CINELLI *et al.*, 2014).

O principal produto do extrativismo do babaçu são as amêndoas presentes nos frutos, possuindo valor econômico industrial, mas outras partes da palmeira podem ser utilizadas como matéria-prima para diversos fins, como por exemplo, as folhas são utilizadas como matéria-prima na fabricação de cestas, cercas, peneiras, gaiolas e outros objetos artesanais, sendo também utilizadas como cobertura de casas e abrigos, o pecíolo da folha pode ser retirado ou mantido, dependendo do tipo de artesanato a ser produzido. O palmito e a seiva são aproveitados na alimentação humana, o caule é geralmente utilizado em estruturas de construções e, quando apodrecido, serve de adubo etc (TEIXEIRA e CARVALHO, 2007; LEAL *et al.*, 2012; OLIVEIRA, ALEXANDRE e MAHMOUD, 2013). A Figura 6 apresenta uma imagem ilustrativa do pecíolo da palmeira babaçu.

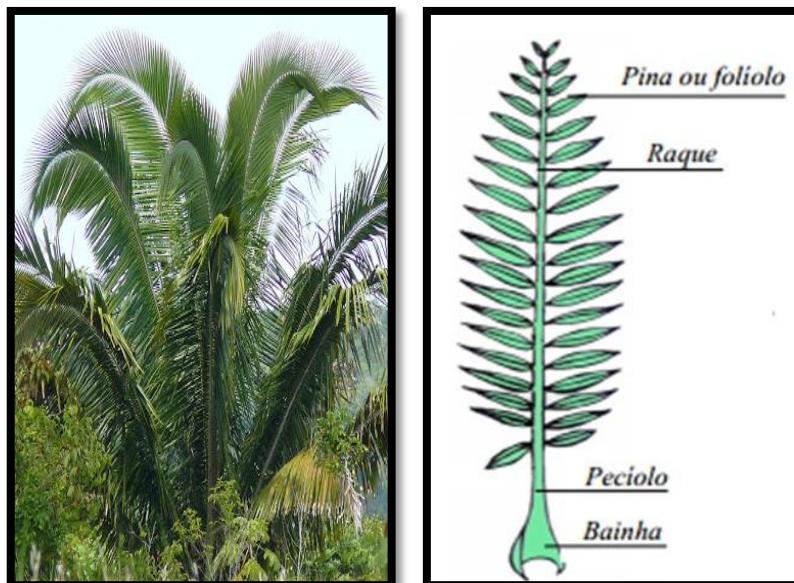


Figura 6. Imagem ilustrativa da folha da palmeira de babaçu (Adaptado de RABELO, 2013; SODRÉ, 2005).

A proposta deste trabalho é utilizar os pecíolos como matéria-prima na produção de furfural, uma molécula plataforma da Química Fina. Não há muitos trabalhos descritos na literatura mostrando a utilização do pecíolo da folha do babaçu para este fim, apesar de ser abundante, renovável e produzido de forma sustentável, além de ser obtido a baixo custo, o que agregará valor econômico ao produto, já que é descartado naturalmente pela palmeira.

3.3 FURFURAL: UMA MOLÉCULA PLATAFORMA EM BIORREFINARIAS

O furfural é um composto orgânico pertencente ao grupo dos aldeídos. É um óleo brilhante e incolor, porém, apresenta baixa estabilidade térmica em temperatura ambiente e, quando exposto ao oxigênio do ar, sofre uma rápida oxidação, tornando-se castanho-avermelhado. O furfural possui fórmula molecular $C_5H_4O_2$ (Figura 7), é considerado uma molécula plataforma, identificado como um dos produtos químicos mais promissores do século XXI para a produção sustentável de produtos químicos de alto valor agregado, como o álcool furfurílico, furano, ácido furóico, entre outros, e de combustíveis como 2-metilfurano, 2-metiltetraidrofurano, entre outros (CHEN *et al.*, 2017). A Tabela 1 apresenta as características gerais do furfural.

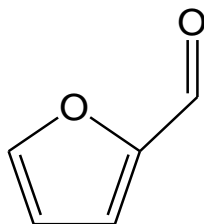


Figura 7. Representação da fórmula estrutural da molécula do furfural ($C_5H_4O_2$) (Fonte: a autora com auxílio do *software Chemdraw*).

Tabela 1. Propriedades do furfural (Fonte: a autora).

Propriedades do furfural	
Fórmula molecular	$C_5H_4O_2$
Nome IUPAC	furano-2-carbaldeído
Outros nomes	furfural, furan-2-carboxialdeido, fural, furfuraldeído, furfurol entre outros
Massa molar	$96,09 \text{ g mol}^{-1}$
Densidade	$1,16 \text{ g cm}^{-3}$ a 25°C
Ponto de ebulição	$161,7^\circ\text{C}$
Ponto de fusão	$-36,5^\circ\text{C}$
Solubilidade em água	Solúvel ($83 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ a 20°C)
Solubilidade	Solúvel em etanol, butanol, benzeno, e éter dietílico, entre outros
Toxicidade	Por ingestão, absorção da pele ou inalação
Cor	Incolor
Odor	Característico de amêndoas

O furfural é um produto químico largamente utilizado na indústria, com produção anual em todo o mundo de cerca de 300 - 700 kton, e a demanda futura de produção tende a aumentar (CHEN *et al.* 2017). É uma grande promessa como “*building block*” primário e pode ser utilizado na síntese de vários produtos químicos de maior valor agregado, como o ácido furóico, ácido levulínico, 5-hidroximetilfurfural, entre outros (WERPY e PETERSEN, 2004; MANZOLI *et al.*, 2016; ZHANG, L. *et al.*, 2017).

O furfural foi isolado pela primeira vez, em 1832, pelo químico alemão Johann Wolfgang Döbereiner, que obteve uma pequena quantidade de furfural como subproduto da síntese do ácido fórmico. O ácido fórmico era preparado a partir da destilação de formigas mortas, e provavelmente os corpos de formigas continham alguma matéria vegetal, o que propiciou a formação do furfural. Em 1840, o químico

escocês John Stenhouse descobriu que o furfural poderia ser produzido a partir da destilação de uma grande variedade de materiais agrícolas, podendo citar o milho, aveia, farelo e serradura, utilizando ácido sulfúrico diluído como catalisador (FURFURAL PRODUCTION, 2017).

A China é responsável pela maior parte da produção mundial de furfural, com cerca de 30 milhões de toneladas. O aumento da capacidade da produção chinesa resultou em queda de preços na última década, devido aos baixos custos de mão-de-obra e de matéria-prima. Assim, a Europa e os Estados Unidos, com o objetivo de reduzir a diferença de preços, aumentaram a importação de furfural da China, porém os preços de mercado ainda dependem da oferta chinesa. O Brasil, em 2007, começou a importar furfural para suprir sua demanda, pois em 1990 a indústria Agroquímica Rafard, pertencente ao grupo Rhodia, que produzia furfural a partir do bagaço de cana-de-açúcar, foi fechada (YAN, 2014).

A empresa Quaker Oats, em 1921, iniciou a produção industrial de furfural, utilizando como matéria-prima casca de aveia, sabugo de milho e bagaço de cana-de-açúcar. Porém, devido à demanda limitada e os elevados custos de produção, o rendimento e os métodos de produção não tiveram melhoria significativa desde 1980. Dessa forma, são necessários estudos científicos visando a melhoria de métodos de produção, com o objetivo de colocar o furfural no mercado, e para que os produtos derivados do furfural sejam competitivos aos produtos derivados de combustíveis fósseis (CAI *et al.*, 2014).

O furfural é derivado da hemicelulose, produzido industrialmente a partir de biomassa lignocelulósica. Diferentes biomassas têm sido estudadas na produção de furfural, por exemplo, sabugo de milho (DENG *et al.*, 2015; CHEN *et al.*, 2017; ZHANG, L. *et al.*, 2017), haste de algodão e casca de trigo (CHEN *et al.*, 2017), bagaço de cana-de-açúcar (CLAUSER *et al.*, 2016; ZHANG, L. *et al.*, 2017; WANG *et al.*, 2018), entre outros.

O furfural pode ser produzido a partir do método de hidrólise ácida, utilizando uma ou duas etapas. A hidrólise ácida é capaz de hidrolisar a hemicelulose, obtendo a xilose, e sua reação de desidratação leva à formação do furfural (Figura 8). A utilização do catalisador H_2SO_4 , apesar de muito comum, resulta em algumas desvantagens na produção de furfural, como baixos rendimentos, corrosão do equipamento, além de apresentar riscos para a saúde humana e ao meio ambiente,

devido à difícil reciclagem do catalisador (ANTUNES *et al.*, 2012; CHEN *et al.*, 2017; ZHANG, L. *et al.*, 2017).

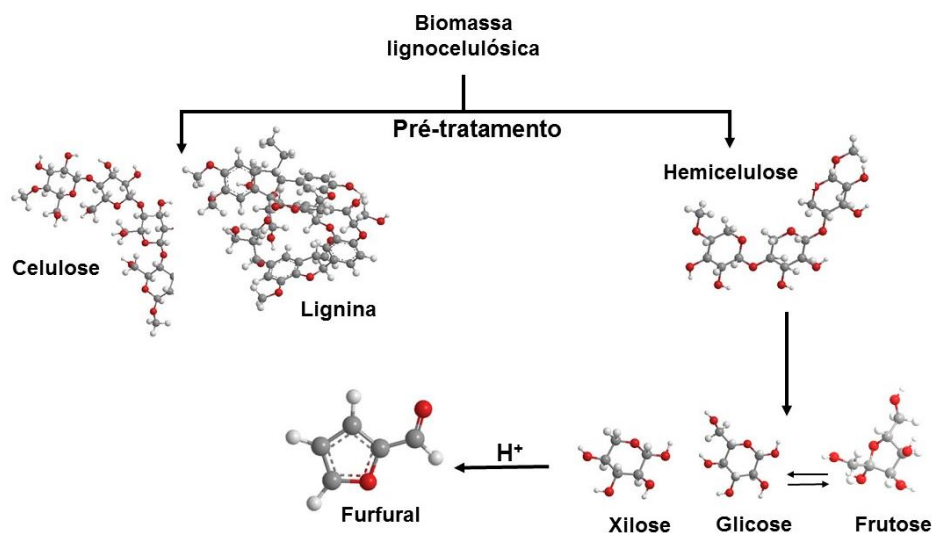


Figura 8. Esquema de conversão de biomassa lignocelulósica em hemicelulose, xilose e depois furfural (Fonte: a autora com auxílio do *software Chemdraw*).

O furfural é produzido, principalmente, a partir de pentoses, e o mecanismo dessa reação pode ser entendido em termos de hidrólises consecutivas, seguidas de reação de desidratação. Após a hidrólise da ligação glicosídica, formando a xilose, três moléculas de água são, então, liberadas dos respectivos açúcares, levando à formação do furfural (Figura 9). Porém, esse mecanismo de reação precisa ainda ser estudado com mais clareza (CAI *et al.*, 2014; PELETEIRO, SANTOS e PARAJÓ, 2016).

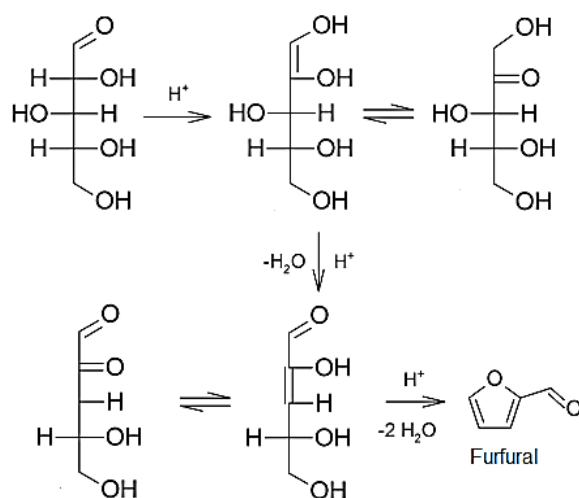


Figura 9. Mecanismo de desidratação da xilose produzindo furfural (DANON, MARCOTULLIO, e JONG, 2014).

Uma das principais vantagens da produção de furfural é que este é proveniente de uma matéria-prima renovável, abundante e acessível (CHEN *et al.*, 2017; ZHANG, L. *et al.*, 2017).

O Departamento de Energia, Eficiência Energética e Energia Renovável dos Estados Unidos (USDOE, do inglês *US Department of Energy*), classificou o furfural como um dos 30 principais produtos químicos que podem ser obtidos a partir da biomassa. Os critérios de classificação foram: custo de fabricação, preço de mercado e papel como intermediário para a produção de outros produtos químicos de alto valor agregado. Recebe destaque, também, o ácido levulínico e o ácido furanodicarboxílico, que são derivados do furfural, e foram classificados entre os 10 principais, *Top 10* (WERPY e PETERSEN, 2004).

O furfural é um componente importante e amplamente aplicado na síntese de diversos produtos químicos, nas indústrias farmacêutica, agroquímica, plástica, pesticidas, refino de petróleo, síntese orgânica e produção de materiais poliméricos não petrolíferos. É usado como solvente na separação de compostos saturados de insaturados, nas refinarias de petróleo. O furfural também é usado para sintetizar biocombustíveis de segunda geração, como o metilfurano petroquímico (ZHANG *et al.*, 2014; MAZAR *et al.*, 2017; ZHANG, L. *et al.*, 2017).

Existem também rotas catalíticas que, a partir do furfural, permitem a síntese de poliamidas, borrachas e diferentes tipos de Nylon, muitos deles com aplicação industrial (MUSCI, MERLO e CASELLA, 2017).

O grupo aldeído (H-C=O) do furfural pode sofrer alguns tipos de reações, como acetalização, acilação, condensação aldólica e de Knoevenagel, redução em álcoois, aminação redutiva, descarbonilação, oxidação em ácidos carboxílicos e reações de Grignard. O sistema aromático do anel furano (C=C-C=C) pode sofrer reações de alquilação, hidrogenação, oxidação, halogenação, nitração e abertura do anel (*open-ring*) (YAN *et al.*, 2014).

A Figura 10 apresenta as principais rotas de aplicação do furfural, incluindo a desidratação, hidrogenação, oxidação, condensação, *open-ring* e descarbonilação, e também alguns dos principais produtos químicos obtidos. Os principais derivados de furfural, sua produção e suas aplicações são mostradas na Tabela 2.

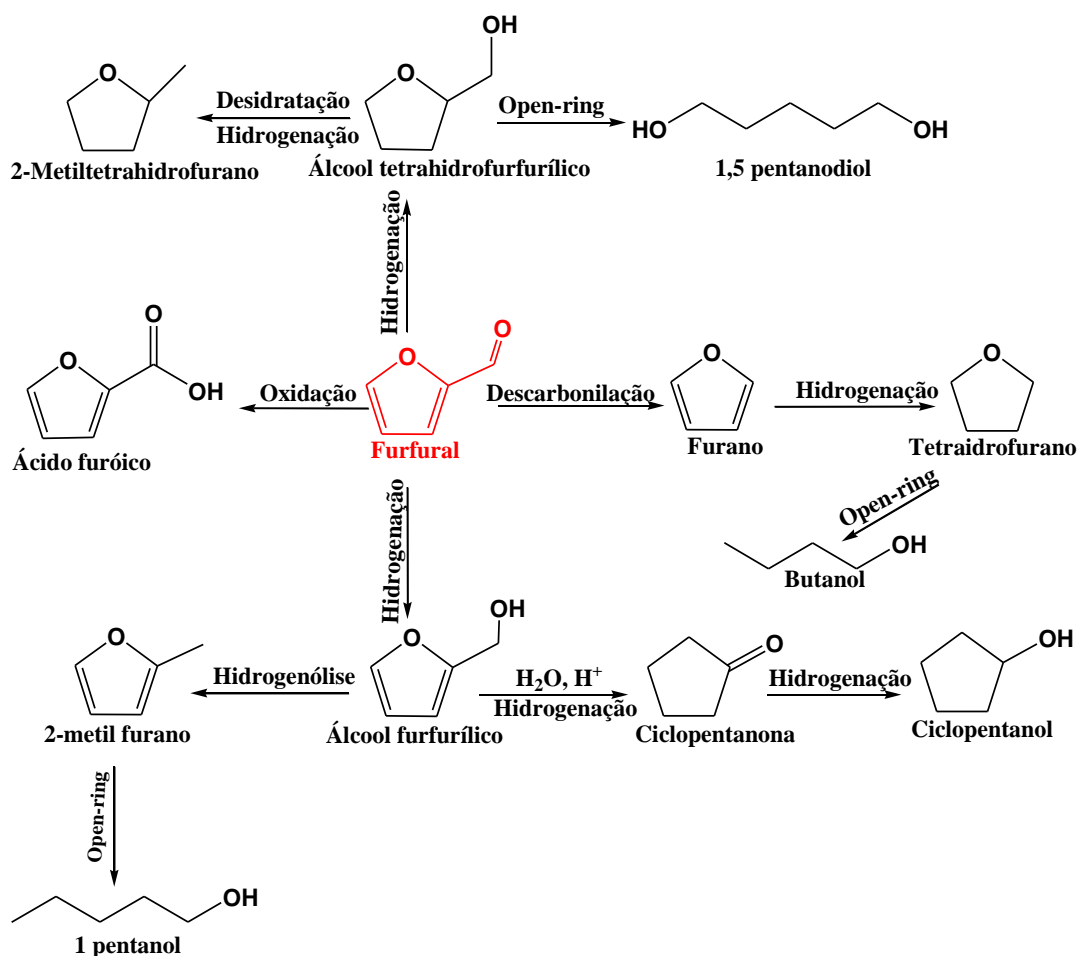


Figura 10. Conversão de furfural para vários produtos químicos e biocombustíveis de valor agregado. (Adaptado de YAN *et al.*, 2014)

Tabela 2. Principais derivados do furfural (Adaptado de YAN *et al.*, 2014).

Derivados	Produção	Aplicação
Álcool Furfurílico	Hidrogenação catalítica do furfural	Produção de resinas e álcool tetrahidrofurfurílico, produção intermediária de fragrâncias, lisina e vitamina C
Furano	Descarbonilação catalítica do furfural	Produção do tetrahydrofurano e acetilfurano
2-metilfurano	Descarbonilação do furfural e do 5-metil-furfural	Solvente e monômero
Tetrahydrofurano	Hidrogenação do furano	Solvente industrial, fabricação de polímeros, adesivos e produtos farmacêuticos
Furfurilamina	Aminação redutiva do furfural	Produção de substâncias com aditivos farmacológicos e aditivos de pesticidas
Ácido furóico	Oxidação do furfural	Síntese de medicamentos e perfumes
Ácido levulínico	Hidrólise ácida do álcool furfurílico	Produção de ácido succínico e ácido δ-aminolevulínico
Ácido succínico	Fermentação alcoólica	Aditivos alimentares e síntese de produtos farmacêuticos

3.3.1 Rotas para a produção de furfural

Devido às inúmeras aplicações, a produção de furfural tem atraído muita atenção nos últimos anos. Numerosos estudos foram publicados em relação à produção de furfural a partir de diferentes biomassas e várias vias de produção também foram desenvolvidas para melhorar o rendimento do furfural.

É crescente o interesse por rotas catalíticas heterogêneas para a produção de furfural. Deste modo, diferentes condições de reação (temperatura e tempo), diferentes tipos de catalisadores ácidos sólidos e diferentes tipos de biomassa, utilizadas como matéria-prima, têm sido investigados na produção de furfural.

A catálise heterogênea pode fornecer uma metodologia eficiente e econômica para a produção de furfural, além de favorecer altos rendimentos e alta seletividade. Esse método possui, ainda, a facilidade de reciclagem do catalisador e é ambientalmente amigável, tornando-se mais atraente para a utilização na produção de furfural. Muitos estudos da conversão catalítica de pentose para furfural sobre catalisadores sólidos têm recebido muita atenção nas últimas décadas (YAN *et al.*, 2014).

O furfural pode ser isolado a partir de muitas matérias-primas renováveis. O sabugo de milho é a matéria-prima mais utilizada para produção de furfural, devido ao elevado teor de fração hemicelulósica presente na estrutura dessa biomassa. No entanto, muitas outras biomassas têm recebido destaque na síntese de furfural.

A Tabela 3 sumariza os principais trabalhos descritos na literatura, que apresentam diferentes matérias-primas e rotas catalíticas utilizadas para a produção de furfural.

Ao analisar a Tabela 3, é possível observar que diferentes biomassas têm sido estudadas com sucesso como matérias-primas na produção de furfural. Dentre os trabalhos citados, verifica-se a utilização de diferentes catalisadores e solventes. Dentre eles, os catalisadores zeolíticos têm se destacado por propiciarem resultados satisfatórios. Os rendimentos de furfural dos diferentes estudos listados na Tabela 3 não são comparáveis, pois cada estudo utiliza uma equação matemática diferente para calcular o rendimento de furfural obtido.

Tabela 3. Diferentes matérias-primas e rotas catalíticas utilizadas na produção de furfural.

Biomassa	Catalisador	Solvente	Método	T (°C)	tempo	Rendimento (%)	Referência
Sabugo de milho	SO ₄ ²⁻ /SiO ₂ - Al ₂ O ₃ /La ³⁺	água	Pré-tratamento hidrotérmico	190	60 min	-	DENG <i>et al.</i> , 2015
			Catálise dos hidrolisados	150	2,5 h	21 ^a	
Sabugo de milho Bagaço da cana de açúcar	Zeólito Al-βeta	glicose em γ- valerolactona	Solvotérmico	175	85 min	19,6 ^b	ZHANG L. <i>et al.</i> , 2017
15,7 ^b							
Celulose Sabugo de milho Haste de trigo Haste de algodão	TiN	-	Pirólise rápida	550	10 seg	9 x 10 ⁷ ua ^c	CHEN <i>et al.</i> , 2017
-		5 x 10 ⁷ ua ^c					
-		3 x 10 ⁷ ua ^c					
-		3 x 10 ⁷ ua ^c					
Pó de bambu Xilose	Zeólito CHA-20	água + tolueno	Solvotérmico	170	10 h	55	YOSHIDA <i>et al.</i> , 2017
6 h					60		
<i>Camellia oleifera</i>	sulfonados de poli- divinilbenzeno mesoporoso	γ-butirolactona + água	Solvotérmico	170	30 min	61,3	ZHANG <i>et al.</i> , 2018
<i>Eucalyptus globulus</i>	hidrogenossulfato de 1-butil-3- metilimidazólio	água	Pré-tratamento hidrotérmico	196	-	59,1 ^d	PELETEIR O <i>et al.</i> , 2016
		dioxano	Auto-hidrólise seguida catálise homogênea	160	4 h		
Mistura de bordo + álamo	H ₂ SO ₄ ^e	água	Pré-tratamento hidrotérmico	170	90 min	77,6	MAZAR <i>et al.</i> , 2017
Catálise dos hidrolisados			240				
Xilose	H ₂ SO ₄ ^e	ácido acético	Solvotérmico	220		64,7	
Bagaço da cana de açúcar	H ₃ PO ₄	água + acetona	Solvotérmico	150	5 min	45,8 ^f	WANG <i>et al.</i> , 2018
Xilose	H ₃ PO ₄	água + acetona	Solvotérmico	150	10 min	53,7 ^f	

Continuação da Tabela 3. Diferentes matérias-primas e rotas catalíticas utilizadas na produção de furfural.

Biomassa	Catalisador	Solvente	Método	T (°C)	tempo	Rendimento (%)	Referência
Palha de arroz	H ₂ SO ₄	metil-isopropil cetona + etanol + água	Solvotérmico	140	10 min	26,63 ^g	LIN <i>et al.</i> , 2013
Sabugo de milho		[BMIM] Cl ^h	Pré-tratamento solvotérmico	100	- ^j		
	HCl	água + [BMIM] Cl ^h	Solvotérmico ⁱ	160	3 min	14,9 ^k	
Sabugo de milho		[BMIM] Cl ^h	Pré-tratamento solvotérmico	100	- ^j		
	H ₂ SO ₄	água + [BMIM] Cl ^h	Solvotérmico ⁱ	160	3 min	14,4 ^k	
Sabugo de milho		[BMIM] Cl ^h	Pré-tratamento solvotérmico	100	- ^j		ZANG <i>et al.</i> , 2013
	AlCl ₃	água + [BMIM] Cl ^h	Solvotérmico ⁱ	160	3 min	19,1 ^k	
Grama		[BMIM] Cl ^h	Pré-tratamento solvotérmico	100	- ^j		
	AlCl ₃	água + [BMIM] Cl ^h	Solvotérmico ⁱ	160	3 min	31,4 ^k	
Madeira de pinho		[BMIM] Cl ^h	Pré-tratamento solvotérmico	100	- ^j		
	AlCl ₃	água + [BMIM] Cl ^h	Solvotérmico ⁱ	160	3 min	33,6 ^k	
Fibra de milho	H-Mordenita ^l	água + γ -valerolactona	Solvotérmico	160	180 min	44	
Fibra de milho	H-Beta ^m	água + γ -valerolactona	Solvotérmico	160	120 min	62	GALLO <i>et al.</i> , 2013
Fibra de milho	H ₂ SO ₄	água + γ -valerolactona	Solvotérmico	160	30 min	55	

^a rendimento calculado a partir do teor de hemicelulose. ^b rendimentos em peso. ^c rendimentos estimados com base na área do pico. ^d conversão dos substratos em furfural. ^e adição do catalisador no momento que a temperatura de reação foi atingida. ^f rendimento molar. ^g rendimento calculado a partir do teor de xilose. ^h cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio. ⁱ aquecimento por micro-ondas. ^j tempo até formar uma solução límpida. ^k rendimentos calculados a partir do teor de xilano. ^l SiO₂/Al₂O₃ = 20. ^m SiO₂/Al₂O₃ = 25.

O método de destilação reativa, utilizado na síntese de furfural, é um processo químico intensificador em que a reação e a destilação ocorrem simultaneamente, com o objetivo de remover o produto de interesse de forma simples e rápida (KAO e WARD, 2014; SUO et al., 2016; LI *et al.*, 2019).

O processo de destilação reativa foi inicialmente estudado por Keyes (1932) na produção de acetato de etila. Atualmente, esse processo tem se destacado devido a algumas vantagens, como poupar custos de capital e de funcionamento, pelo fato de ocorrer em uma única etapa (KAO e WARD, 2014; SUO *et al.*, 2016). Outras vantagens que podem ser destacadas são: aumento da conversão, aumento da seletividade pela supressão de reações paralelas e consequente redução da formação de subprodutos, redução do consumo de energia via integração energética, separação de componentes com temperaturas de ebulição semelhantes, utilização de menores quantidades de catalisador, entre outros (NOERES, KENIG e GÓRAK, 2003; LI *et al.*, 2019).

A destilação reativa pode ser um processo homogêneo ou heterogêneo. O processo homogêneo pode ser autocatalisado ou homogeneamente catalisado, e o heterogêneo é a reação catalisada por um catalisador sólido, podendo ser chamada de destilação catalítica (NOERES, KENIG e GÓRAK, 2003).

As primeiras publicações utilizando o método de destilação reativa autocatalisada, processo homogêneo, relatam reações de esterificação, transesterificação e hidrólise. No entanto, a destilação catalítica, processo heterogêneo, é um desenvolvimento mais recente e foi descrito primeiramente por SPES (1966) (TAYLOR e KRISHNA, 2000).

3.3.2 Aplicação do álcool furfurílico

Muitos estudos da aplicação de furfural como matéria-prima para a síntese de produtos importantes da Química Fina têm sido publicados em periódicos científicos, confirmando a importância da aplicação e uso desse insumo, tanto no aspecto econômico quanto ambiental. Dentre eles, a produção de álcool furfurílico tem se destacado como objeto de investigação.

O álcool furfurílico recebe notória atenção pela sua importante aplicação industrial, destacando-se como matéria-prima na produção de resinas com resistência à corrosão e excelentes propriedades térmicas, químicas e físicas; é também um

importante produto químico intermediário para o fabrico de fragrâncias, lisina, vitamina C, além da produção de plásticos aplicados na fabricação de fibras. Também é utilizado como diluente não reativo para resinas de epóxi, modificador para as resinas fenólicas e de ureia, e representa cerca de 62% do mercado global de furfural ou 75% do mercado dos EUA (NAGARAJA *et al.*, 2007; YAN *et al.*, 2014; PELETEIRO, SANTOS e PARAJÓ, 2016).

Devido à grande gama de aplicações industriais do álcool furfurílico, ele é considerado o derivado de furano mais importante do mercado (CHOURA, BELGACEM E GANDINI, 1996).

O álcool furfurílico, também chamado de 2-furanometanol ou 2-hidroximetilfurano, é um composto orgânico contendo um anel furano substituído por um grupo hidroximetil. Possui fórmula molecular $C_5H_6O_2$, com massa molar de 98,10 mol g^{-1} , densidade de 1,128 $g\ cm^{-3}$, ponto de ebulição de 170°C e ponto de fusão de -29°C. É solúvel na maioria dos solventes orgânicos e miscível em água, sendo, porém, instável nesse meio (HOYDONCKX *et al.*, 2007). É um composto muito reativo, sendo sensível à elevada temperatura, acidez, ar ou oxigênio, de modo que deve ser armazenado em local escuro e frio (BRYDSON, 1999).

O álcool furfurílico é um líquido incolor ou amarelo pálido, com odor suave. Ocorre naturalmente em uma grande variedade de alimentos e produtos alimentares, como no grão de café, suco de abacaxi, produtos derivados de peixe e outros (HOYDONCKX *et al.*, 2007; TSENG *et al.*, 2015).

A hidrogenação do álcool furfurílico, catalisada por metais, produz diversos produtos químicos importantes (Figura 10), podendo ser destacado o 2-metilfurano (MARISCAL *et al.*, 2016).

O álcool furfurílico é produzido a partir da hidrogenação catalítica do furfural, tanto em fase vapor quanto em fase líquida, sendo ambas as rotas economicamente viáveis. A hidrogenação em fase vapor pode ser realizada em pressões atmosféricas, porém com uso de uma grande quantidade de hidrogênio e furfural. As reações em fase líquida necessitam de reatores de alta pressão, assim a quantidade de hidrogênio e de furfural são reduzidas na reação (HOYDONCKX *et al.*, 2007).

A hidrogenação em fase gasosa é preferível devido à vantagens como baixo custo, catalisador recuperável e reutilizável, baixa pressão de trabalho e baixa geração de resíduos (DU *et al.*, 2019), de forma que esse processo busque atender

aos princípios da Química Verde e, conseqüentemente, da Economia Circular (CHEN *et al.*, 2020; GÓMEZ-LOPEZ *et al.*, 2020).

A Figura 11 demonstra o esquema de hidrogenação do furfural a álcool furfurílico e hidrogenação do álcool furfurílico a 2-metilfurano.

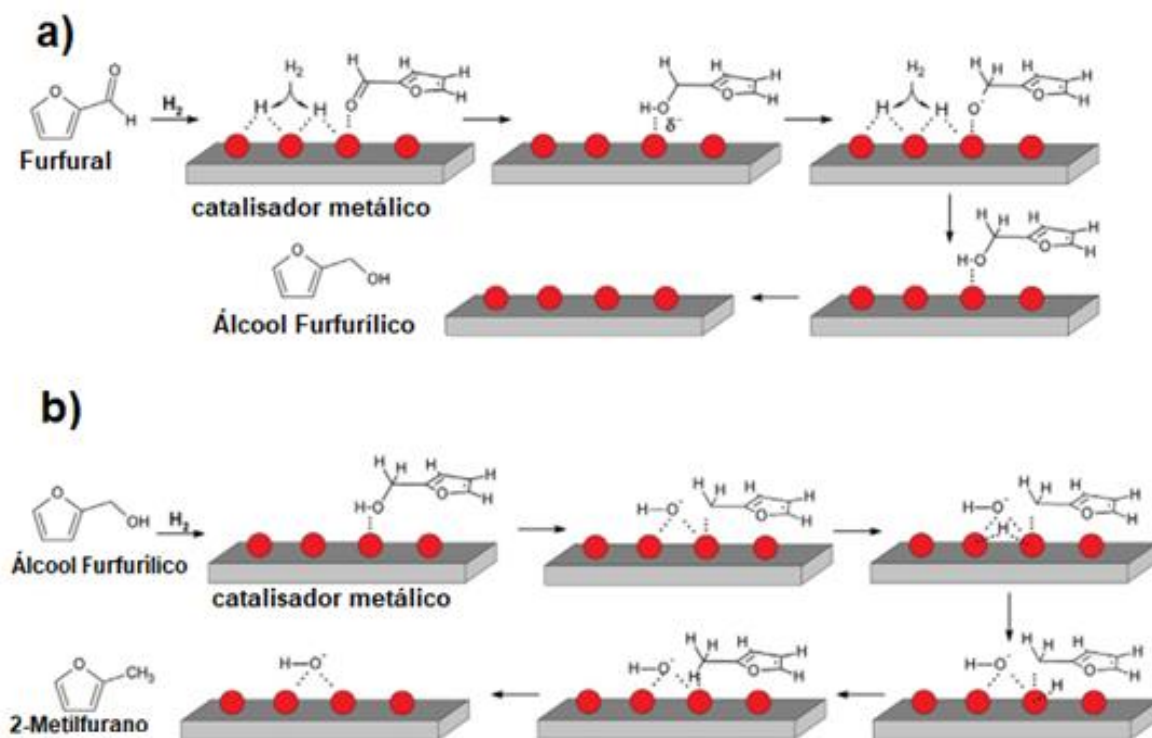


Figura 11. Esquema de hidrogenação a) do furfural a álcool furfurílico e b) hidrogenólise do álcool furfurílico a 2-metilfurano (Adaptado de JIMÉNEZ-GÓMEZ *et al.*, 2017).

A Tabela 4 apresenta os principais trabalhos descritos na literatura relatados para a hidrogenação do furfural. Analisando a Tabela 4, é possível observar que, embora o furfural possa ser utilizado para a produção de diversos produtos químicos importantes, como o furano, 2-metilfurano, álcool metilfurfurílico, furfuralamina, álcool tetrahydrofurfurílico, metiltetrahydrofurano, ácido furóico e outros, o produto mais investigado é o álcool furfurílico.

Tabela 4. Principais trabalhos descritos na literatura relatados para a hidrogenação do furfural.

Produto desejado	Catalisador	Solvente	T (°C)	t (h)	P _{H₂}	Conversão (%)	Rendimento (%)	Referência
Álcool furfurílico	Cu/ZnO (0,2:1)	Éter ciclopentil metílico	190	5	-	93	76	JIMÉNEZ-GÓMEZ <i>et al.</i> , 2016
Álcool furfurílico	Pt/SiO ₂ (1,9% de Pt)	Tolueno	100	5	20 bar	41	14	O'DRISCOLL, LEAHY e CURTIN, 2017
Álcool furfurílico	KF	DMF	25	5 min	-	79	76	WU <i>et al.</i> , 2018
Álcool furfurílico	5% Pd-5% Cu/MgO	Água	110	80 min	0,6 MPa	100	98,6	FULAJTÁROVA <i>et al.</i> , 2015
Álcool furfurílico	5% Pd-5% Cu/Mg(OH) ₂	Água	110	75 min	0,6 MPa	100	98,3	
Álcool furfurílico	Cu-MgO-Cr ₂ O ₃	Cicloexanol	180	6	atm	58	58	NAGARAJA <i>et al.</i> , 2007
Álcool furfurílico	Cu-MgO-Cr ₂ O ₃	Cicloexanol	200	6	atm	90	90	
Álcool furfurílico	NCB ^a	Etanol	100	2	3,0 MPa	58,1	46,5	GUO <i>et al.</i> , 2018
Álcool furfurílico	5NCB/H ⁺ -ATP-A ^b	Etanol	100	2	3,0 MPa	57,4	51,8	
Álcool furfurílico	20NCB/H ⁺ -ATP-A ^b	Etanol	140	2	3,0 MPa	91,3	74,9	
Álcool tetrahidrofurfurílico	NCB ^a	Etanol	100	2	3,0 MPa	58,1	11,6	
Álcool tetrahidrofurfurílico	40NCB/H ⁺ -ATP-A ^b	Etanol	100	2	3,0 MPa	80,5	17,5	
Álcool tetrahidrofurfurílico	10% de Ni/CNT ^c	Etanol	100	10	40 bar	98,7	84,9	
Álcool tetrahidrofurfurílico	Cu-Ni/CNT ^c	Etanol	100	10	40 bar	100	90,3	
Álcool tetrahidrofurfurílico	Cu-Ni/CNT ^c	Etanol	100	1	30 bar	77,2	49	YAN E CHEN, 2014
2-Metil furano	Cu-Fe	Octano	220	14	90 bar	99,4	51	

^a NCB catalisador de liga amorfa NiCoB não suportado com proporção molar Ni/Co de 1/1. ^b *Attapulgita* ativada por ácido (H⁺-ATP). ^c CNT nanotubo de carbono.

A Tabela 4 nos mostra que a reação de hidrogenação do furfural a álcool furfurílico ocorre em diferentes condições de reação. O uso de catalisadores metálicos, recebendo destaque os de cobre, zinco, platina, níquel e cobalto, resultaram em excelentes rendimentos a álcool furfurílico. A reação de hidrogenação ocorre, preferencialmente, na faixa de temperatura de 100 - 220°C. O tempo de reação varia de minutos a horas, e a pressão de hidrogênio varia de 1 a 3 MPa.

De acordo com Fraga e Perez (2013), as condições de reação de hidrogenação do furfural a álcool furfurílico variam bastante. No entanto, as condições preferenciais são: faixa de temperatura de 100 - 160°C, faixa de pressão de hidrogênio de 4 - 40 bar, tempo de reação de 3 - 48 horas. A reação pode ser catalisada por um catalisador multifuncional, utilizando metais nobres como a platina, paládio, ródio, irídio e rutênio, suportados em materiais com área superficial apropriada. Os suportes que podem ser aplicados são: óxidos metálicos puros, como alumina, sílica, zircônia, titânia e aluminossilicatos com estrutura zeolítica ou peneiras moleculares mesoporosas e, adicionalmente, carvão ativo funcionalizado.

O principal catalisador utilizado na indústria, nas reações de hidrogenação do furfural a álcool furfurílico, é o catalisador cromita de cobre (CuCr_2O_4). Esse catalisador é extensivamente utilizado devido a sua capacidade em hidrogenar seletivamente a ligação C=O, e deixar as ligações insaturadas C=C do anel furano intactas. No entanto, sua maior desvantagem é sua alta toxicidade, devido à presença de cromo, que causa poluição ambiental grave (NAGARAJA *et al.*, 2007; GHASHGHAEE *et al.*, 2017; DU *et al.*, 2019).

Atualmente, muitos trabalhos têm sido relatados com foco na síntese de catalisadores livres de cromo, incluindo o uso de metais nobres e metais não nobres. No entanto, esses trabalhos foram realizados principalmente em processos que demandam alta pressão de H_2 , o que os tornam muito caros e inibem a sua capacidade de industrialização.

Até o momento não existe um catalisador que possa substituir totalmente os catalisadores do tipo cromita de cobre. A atividade, a seletividade e a estabilidade da cromita de cobre ainda não foi superada, e os novos catalisadores propostos na literatura, mesmo com boas conversões, rendimentos e seletividade, ainda não atendem a todos os requisitos para um bom catalisador industrial.

A hidrogenação catalítica do furfural, em pressão atmosférica, sobre os catalisadores do tipo cromita de cobre, torna-se cada vez mais importante como uma

maneira de reduzir a demanda por altas pressões de H₂ e possibilitar a produção de álcool furfurílico com boa conversão, seletividade e estabilidade, buscando processos viáveis, do ponto de vista da sustentabilidade.

Koppadi *et al.* (2017) obtiveram conversão de 100% de furfural e seletividade de 98% a álcool furfurílico, sob condição de reação ideal, e afirmam que a elevada atividade do catalisador MgO/grafite é devido à presença de um maior número de sítios básicos decorrentes da presença do MgO.

A interação das espécies de Cu com os defeitos do MgO favorece um maior número de espécies de Cu⁰ na superfície do catalisador, aumentando, assim, os sítios ativos. Outro fator é a basicidade do MgO que, em combinação com o cobre, favorece o aumento do desempenho catalítico frente à reação de hidrogenação seletiva a álcool furfurílico em fase vapor e em pressão atmosférica (NAGARAJA *et al.*, 2003).

O cromo é um promotor largamente utilizado para melhorar a performance catalítica dos catalisadores de Cu-MgO (GHASHGHAEE *et al.*, 2017). O papel principal do cromo é estabilizar as espécies de Cu⁰, ou seja, obter sítios ativos necessários que são responsáveis pela formação do álcool furfurílico (RAO *et al.*, 1999; NAGARAJA, *et al.*, 2007).

Uma outra perspectiva de uso dos catalisadores do tipo cromita de cobre e magnésio é o fato de que o Mg aumenta a basicidade do catalisador. Catalisadores básicos são tradicionalmente utilizados em reações de desidrogenação, desfavorecendo, assim, as reações hidratação/desidratação e outras reações típicas de catalisadores ácidos.

Nagaraaja *et al.* (2007) propuseram em seu estudo o uso de uma nova via de reação de hidrogenação simultânea de furfural e desidrogenação de cicloexanol, produzindo álcool furfurílico e cicloexanona, em condições de fase vapor sobre catalisador de Cu-MgO-Cr₂O₃ à pressão atmosférica. Os resultados obtidos foram satisfatórios, com valores de rendimentos mais elevados aos produtos sobre o catalisador Cu-MgO-Cr₂O₃ em reações independentes e combinadas, em comparação com os outros dois catalisadores, Cu-MgO e cromita de cobre comercial. A presença do Cr₂O₃ desempenha um papel fundamental da atividade catalítica, como afirmam os autores. A introdução do magnésio nos catalisadores de Cu-Cr e o uso de reações combinadas abrem uma alternativa alinhada à Economia Circular, de reaproveitamento do H₂ gerado, uma vez que a produção de H₂ é muito custosa e

cerca de 40% do H₂ produzido é consumido nas indústrias químicas em reações de hidrogenação.

No entanto, são necessários estudos que avaliem o efeito da introdução de magnésio nos catalisadores de Cu-Cr no desempenho catalítico, especificamente frente à reação de hidrogenação do furfural a álcool furfurílico, uma vez que já se sabe que esses podem produzir H₂, em reações de desidrogenação. Porém, é importante saber qual é o papel do magnésio e como ele interfere na etapa de hidrogenação do furfural.

4 OBTENÇÃO DE FURFURAL A PARTIR DO PECÍOLO DO BABAÇU

4.1 MATERIAIS E MÉTODOS

Toda a parte experimental, incluindo a produção do furfural, preparação dos catalisadores e todas as caracterizações, foi realizada no Laboratório de Catálise e Materiais (LabCat), no Instituto de química da Universidade Federal da Bahia (UFBA), e no Laboratório Multitarefa (LabMulti) localizado no Centro Interdisciplinar de Energia e Ambiente (CIEnAm) da Universidade Federal da Bahia (UFBA).

4.1.1 Preparação da biomassa

A matéria-prima utilizada para a produção de furfural foi o pecíolo da palmeira de babaçu, um resíduo lignocelulósico que é descartado naturalmente pela palmeira e encontrado de forma acessível e em abundância. A biomassa, inicialmente, passou por um processo de retirada da fibra externa e, em seguida, o material foi triturado em um moinho de facas (Star FT 50). O material moído foi peneirado, obtendo-se partículas de granulometria entre 100-200 mesh.

4.1.2 Caracterização da biomassa

A análise imediata foi realizada para obter os teores em massa de umidade, voláteis, cinzas e carbono fixo presentes na biomassa. A análise do teor de umidade foi realizada utilizando a metodologia da ASTM E871-82/13, tal que a amostra foi seca em estufa de circulação forçada de ar à temperatura de 105°C, até não ocorrer mais variação de peso. A quantidade de cinzas foi determinada seguindo a norma ASTM E1755-01/07, no qual a biomassa, previamente seca a 105°C, foi levada à mufla a 575°C por três horas. A determinação do teor de voláteis foi realizada utilizando a metodologia ASTM E1756-08/08, aquecendo-se na mufla a amostra de biomassa em um cadinho tampado, por 7 minutos, a 975°C. Todas as análises foram realizadas em triplicatas. O carbono fixo presente na biomassa foi determinado pela diferença entre a massa da amostra e os teores de umidade, voláteis e cinzas.

O teor de extrativos presentes na biomassa foi determinado a partir do método adaptado de Carrier *et al.* (2011), tal que a biomassa foi seca em estufa de circulação

forçada de ar à temperatura de 105°C por 24 horas. Em seguida, pesou-se 1,0 grama da biomassa seca e adicionou-se 60 mL de acetona. Essa mistura foi mantida sob aquecimento na temperatura de 60°C, por 6 horas, sob refluxo, em um sistema de extração *Soxhlet*. Após esse procedimento, a amostra foi filtrada em sistema de filtração simples à vácuo, lavada com acetona e seca em estufa de circulação forçada de ar à temperatura de 105°C, por 24 horas. Esse ensaio foi feito em triplicata. A biomassa sem extrativos foi submetida à análise termogravimétrica sob atmosfera de nitrogênio.

A análise termogravimétrica (TG) da biomassa sem extrativos foi obtida em uma termobalança modelo DTG-60H (Shimadzu), com sensibilidade de 0,1 µg, usando atmosfera de nitrogênio com vazão de 50 mL min⁻¹. A razão de aquecimento adotada foi de 10°C min⁻¹, cadinho de platina e intervalo de aquecimento entre 30 a 1000°C. Essa análise foi realizada para obtenção da estimativa da sua composição, segundo o método de deconvolução da derivada da curva termogravimétrica (DTG).

Os principais óxidos metálicos presentes nas cinzas da biomassa foram determinados por espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de energia, utilizando um aparelho EDX-720 (Shimadzu), com fonte de radiação de ródio, operando a 15 kV (Na a Sc) ou 50 kV (Ti a U), e fenda colimadora de 10 mm, no modo semiquantitativo, utilizando amostra na forma de pó.

4.1.3 Produção de furfural a partir do método de destilação reativa

Dentre as rotas para obtenção de furfural, devemos destacar métodos que busquem atender tanto a Química Verde quanto a Economia Circular, de modo que o uso de matéria-prima residual e altamente sustentável, e processos de baixo custo, tanto energéticos quanto econômicos, têm sido objetos de pesquisas constantes.

A destilação reativa é a combinação da reação química e separação do produto de interesse por destilação, em um processo simultâneo. A integração desses processos minimiza os custos operacionais, além de aumentar o desempenho da linha de produção.

No presente estudo, o furfural foi obtido a partir da hidrólise ácida do pecíolo do babaçu sobre o catalisador homogêneo, H₂SO₄ (95-98% H₂SO₄ PA ACS ISSO), utilizando um sistema de destilação simples.

Em um balão de destilação de fundo redondo, foram adicionados 1,0 grama do pecíolo do babaçu junto com 30 mL de água destilada. Após homogeneizar essa mistura, adicionou-se 1,88 mL de ácido sulfúrico (volume equivalente a 69,2 mmol H⁺; H⁺/massa de amostra = 0,069). A mistura reacional do balão foi destilada e os condensados foram recolhidos em um erlenmeyer. A temperatura de reação foi controlada, permanecendo próxima à temperatura de ebulição do furfural (160°C).

O destilado foi recolhido numa quantidade de, aproximadamente, 18 mL e, em seguida, foi submetido à análise por cromatografia gasosa (CG), conforme descrito no item 4.1.4.

O resíduo carbonáceo sólido proveniente da destilação reativa foi denominado RC e reservado para posterior caracterização e estudo de reaproveitamento, buscando atender aos conceitos da Economia Circular.

Ainda empregando o método de destilação reativa para obtenção de furfural, utilizou-se a hidrólise ácida sobre catalisadores heterogêneos. O procedimento de destilação reativa foi realizado em um balão de fundo redondo, acoplado a um sistema de destilação simples. Inicialmente, adicionou-se 1,0 grama do pecíolo do babaçu junto com 30 mL de água destilada. Homogeneizou-se essa mistura e, em seguida, adicionou-se 0,1 g do catalisador H-ZSM-5 (H⁺/massa de amostra = 0,069) ou, alternativamente, 0,1 g do resíduo carbonáceo (RC) (H⁺/massa de amostra = 0,018). A mistura reacional do balão foi destilada e os condensados foram recolhidos em um erlenmeyer. A temperatura de reação foi controlada, permanecendo próxima à temperatura de ebulição do furfural (160°C).

O volume recolhido, aproximadamente 30 mL, foi analisado por cromatografia gasosa (CG), cujo procedimento adotado está descrito no item 4.1.4. Os procedimentos foram realizados em triplicata.

4.1.4 Análise do furfural

Cada amostra preparada foi analisada em triplicata por cromatografia gasosa em um equipamento Shimadzu GC-2014 equipado com uma coluna capilar Carbowax (25,0 m e 0,25 mm) e detector de ionização de chama (FID). Foram injetadas alíquotas de 1 uL, e as seguintes condições operacionais foram empregadas: vazão de gás de arraste (hélio) de 1,45 mL min⁻¹; temperatura do injetor em 200°C; temperatura do detector em 200°C; programa de temperatura do forno adotada: 30°C durante 7 min,

aumentado a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 155°C , com patamar de 10 min e, em seguida, aumentado a $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 200°C , permanecendo nessa temperatura por 3 minutos. As concentrações de furfural obtidas foram calculadas através de curva analítica ($R^2 = 0,9980$), preparada usando furfural PA recém destilado. O rendimento de furfural foi definido a partir da equação 1 (DENG *et al.*, 2015).

$$\% \text{ rendimento furfural} = \frac{g \text{ L}^{-1} \text{ furfural}}{\% \text{ hemicelulose} \times 1000 / H} \times 100 \quad (1)$$

Em que $g \text{ L}^{-1}$ furfural é a concentração de furfural obtida em cada ensaio, % hemicelulose é a porcentagem de hemicelulose presente na biomassa. O método utilizado para estimar o teor de hemicelulose está descrito no item 4.2.1.1, e H é a razão sólido:líquido (massa biomassa(g) / volume da solução(mL)).

4.1.5 Preparação e caracterização do catalisador zeolítico H-ZSM-5

A zeólita ZSM-5 foi preparada por adaptação dos procedimentos descritos pela Associação Internacional de Zeólitos (IZA). NaOH (Synth), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Synth), solução de hidróxido de tetrapropilamônio (TPAOH, Sigma-Aldrich, 20% em solução aquosa) e SiO_2 Aerosil®200 (Degussa) foram utilizados como matérias-primas. A composição geral da zeólita foi preparada com base no artigo de Ramos *et al.* (2017).

Esse gel foi transferido para uma autoclave de aço revestido com PTFE e tratado hidrotermicamente por 6 dias, a 150°C , sem agitação.

A fim de eliminar o agente orgânico direcionador de estrutura, a amostra foi aquecida a partir da temperatura ambiente até 550°C , à razão de $1^{\circ}\text{C min}^{-1}$, sob fluxo de N_2 de 50 mL min^{-1} . Após a temperatura atingir 550°C , o fluxo de N_2 foi substituído por ar sintético, permanecendo a essa temperatura durante 6h. A amostra foi arrefecida sob ar sintético e armazenada em recipiente de plástico para posterior caracterização e aplicação, doravante denominada H-ZSM-5.

O catalisador H-ZSM-5 foi caracterizado por análise de difração de raios X em um equipamento da Shimadzu XRD-6000, utilizando fonte de radiação monocromática Cu-K α de $\lambda = 1,5408$, com tensão de 40 kV, corrente de 30 mA, varredura com $2\theta = 2,0$ a 60° e velocidade de $2^{\circ} \text{ min}^{-1}$. A identificação das fases foi realizada com o auxílio

do software *HighScore Plus v.4.9.0*, com os dados de referência do catálogo mundial de padrões de difração ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*).

A caracterização textural do H-ZSM-5 foi realizada por adsorção e dessorção de N₂ a -196,15°C, utilizando o equipamento ASAP 2020 da Micromeritics, numa faixa de pressão relativa P/P₀ de 1x10⁻⁷ a 0,99. Antes das análises, a amostra foi submetida a um pré-tratamento de limpeza, à temperatura de 300°C por 3h em 0,5 µmHg de vácuo. A área superficial específica foi avaliada pelo método de *Brunauer, Emmett, Teller* (BET), usando os dados de adsorção na faixa de pressão relativa de 0,05 a 0,2. A área de microporos foi calculada utilizando o método de *Dubinin-Radushkevich* (DR). As distribuições de tamanho de poro foram calculadas usando a Teoria do Funcional de Densidade não Local (NLDFT), usando o modelo de poros em fenda para cálculo dos diferentes tamanhos de poro.

A razão molar SiO₂/Al₂O₃ foi determinada por espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDX), usando um aparelho EDX-720 (Shimadzu), com fonte de radiação de ródio, operando a 15 kV (Na a Sc) ou 50 kV (Ti a U), e fenda colimadora de 10 mm, no modo semiquantitativo, utilizando amostra na forma de pó.

A acidez do H-ZSM-5 foi determinada por Dessorção Termoprogramada de amônia (TPD-NH₃) utilizando o equipamento da Micromeritics, modelo ChemiSorb 2720, equipado com um detector de condutividade térmica. Cerca de 100 mg de amostra foram previamente aquecidos a 300°C sob fluxo de 30 mL min⁻¹ de gás hélio, para a limpeza da superfície da amostra. Posteriormente, a amostra foi resfriada até a temperatura de 25°C sob fluxo de 30 mL min⁻¹ de gás hélio. Em seguida, iniciou-se a etapa de quimissorção da NH₃ sob fluxo de 30 mL min⁻¹ de NH₃ 10% em hélio. A quimissorção foi realizada por 1h. Depois, purgou-se hélio (30mL min⁻¹) no sistema por 30 minutos. Em seguida, sob fluxo de 30 mL min⁻¹ de hélio, submeteu-se a amostra à aquecimento até 150°C com rampa de 10°C min⁻¹, permanecendo nessa temperatura por 1h, com o objetivo de eliminar moléculas de amônia fisissorvidas, sendo a amostra, em seguida, resfriada até a temperatura de 30°C. Após essa etapa, a dessorção termoprogramada foi iniciada, submetendo a amostra à aquecimento até 800°C numa rampa de 10°C min⁻¹ sob fluxo de hélio (30 mL min⁻¹) e a quantidade de amônia dessorvida foi monitorada por um detector de condutividade térmica, utilizando o software *ChemisoftTPx*. A acidez foi calculada a partir da análise de padrão de amônia.

A morfologia superficial do H-ZSM-5 foi avaliada utilizando um microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo Hitachi S-3400N, com voltagem de aceleração de 15,0 kV e distância de foco entre 5,3 mm. A faixa de magnificação utilizada durante a análise foi de 1000x. Antes da análise, a amostra passou por um processo de metalização com ouro, com o objetivo de obter uma maior condutividade elétrica superficial.

4.1.6 Preparação e caracterização do resíduo carbonáceo (RC)

O resíduo carbonáceo sólido (RC) obtido na produção de furfural, utilizando o método de destilação reativa do pecíolo do babaçu com o catalisador homogêneo H_2SO_4 , foi filtrado e lavado com água destilada suficiente, até que a água de lavagem resultasse em teste de sulfato negativo. O teste da presença do íon sulfato foi realizado gotejando uma solução de cloreto de bário $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ na água de lavagem, que, em presença de sulfato, resulta na precipitação de sulfato de bário.

Em seguida, o resíduo carbonáceo (RC) foi seco em estufa de circulação forçada de ar a 105°C por 24 horas. O resíduo carbonáceo (RC) foi submetido a algumas caracterizações, com o objetivo de verificar a possibilidade de reaproveitamento como catalisador na produção de furfural.

A estabilidade térmica do resíduo carbonáceo (RC) foi obtida por análise termogravimétrica (TG/DTG/DTA), utilizando uma termobalança modelo DTG-60H da Shimadzu, com sensibilidade de $0,1 \mu\text{g}$, sob atmosfera de nitrogênio e ar sintético, com vazão de 50 mL min^{-1} . A razão de aquecimento adotada foi de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, empregando massa de amostra de, aproximadamente, $10,0 \text{ mg}$, em cadinho de platina, em um intervalo de aquecimento entre 30 a 1000°C .

Os óxidos inorgânicos presentes nas cinzas do RC foram determinados por espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDX), usando um aparelho EDX-720 (Shimadzu), com fonte de radiação de rádio, operando a 15 kV (Na a Sc) ou 50 kV (Ti a U), e fenda colimadora de 10 mm, no modo semiquantitativo, utilizando amostras na forma de pó.

A acidez do RC foi determinada a partir do método de Boehm (BOEHM, H. P., 1994). Seguindo essa metodologia, foram preparadas soluções padronizadas de hidróxido de sódio (NaOH) e ácido clorídrico (HCl), na concentração de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$. Adicionou-se em três erlenmeyers de 250 mL, $0,250 \text{ g}$ do catalisador RC e $25,0 \text{ mL}$

da solução padronizada de NaOH. Os erlenmeyers contendo essa mistura foram fechados e colocadas sob agitação, por um período de 24 horas à temperatura ambiente (25°C). Depois, filtrou-se a mistura, e uma alíquota de 10,0 mL do filtrado foi misturada com 15 mL da solução padronizada de HCl, e o excesso do ácido foi titulado por retorno com a solução padronizada de NaOH, usando-se o indicador fenolftaleína. Um teste em branco, sem adição do catalisador, foi realizado. Determinou-se a quantidade de grupos ácidos totais em termos de mmol g^{-1} , a partir da diferença do volume de solução de NaOH gasto na titulação da amostra e do branco.

O resíduo carbonáceo foi caracterizado por adsorção e dessorção de N_2 a -196,15°C, utilizando o equipamento ASAP 2020 da Micromeritics, numa faixa de pressão relativa P/P_0 de 1×10^{-7} a 0,99. Antes das análises, a amostra foi submetida a um pré-tratamento de limpeza, na temperatura de 150°C por 10h em 0,5 μmHg de vácuo. A área superficial específica foi avaliada pelo método de *Brunauer, Emmett, Teller* (BET), usando os dados de adsorção na faixa de pressão relativa de 0,05 a 0,2. A área de microporos foi calculada utilizando o método de *Dubinin- Astakhov* (DA). A área de mesoporos foi calculada utilizando o método de *Barret, Joyner e Halenda* (BJH). A distribuição de tamanho de poros foi calculada usando a Teoria do Funcional de Densidade não Local (NLDFT), usando o modelo de poros em fenda para cálculo dos diferentes tamanhos de poro.

A morfologia superficial da amostra RC foi avaliada utilizando um microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo Hitachi S-3400N, com voltagem de aceleração de 15,0 kV e distância de foco entre 5,3 mm. A faixa de magnificação utilizada durante as análises foi de 500x. Antes da análise, a amostra passou por um processo de metalização com ouro, com objetivo de obter uma maior condutividade elétrica superficial.

4.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.2.1 Caracterização do pecíolo do babaçu e dos catalisadores

4.2.1.1 Caracterização do pecíolo do babaçu

Com a análise imediata, foi possível quantificar o teor de umidade, cinzas, voláteis e carbono fixo presentes no pecíolo do babaçu. Os voláteis são o componente majoritário presente na matéria-prima, o que indica que o pecíolo do babaçu é

majoritariamente formado pelos macrocomponentes constituintes da biomassa lignocelulósica (hemicelulose, celulose e lignina). As propriedades físico-químicas do pecíolo do babaçu estão sumarizadas na Tabela 5.

Tabela 5. Propriedades físico-químicas do pecíolo do babaçu.

Análise Imediata (%)		Óxidos metálicos presentes nas cinzas (%)	
Umidade	0,24	CaO	0,73
		SiO ₂	3,64
Cinzas	6,00	K ₂ O	1,36
		Fe ₂ O ₃	0,06
Voláteis	67,88	MnO	0,06
		ZnO	0,03
Extrativos	2,65	CuO	0,02
Carbono fixo	23,23	Outros	0,1

Ao analisar as curvas TG/DTG do pecíolo do babaçu sem extrativos (Figura 12), observa-se, inicialmente, uma pequena perda de massa na curva TG em temperatura próxima a 100°C, a qual pode ser atribuída à água adsorvida na superfície do material, ou até mesmo à perda de extrativos residuais.

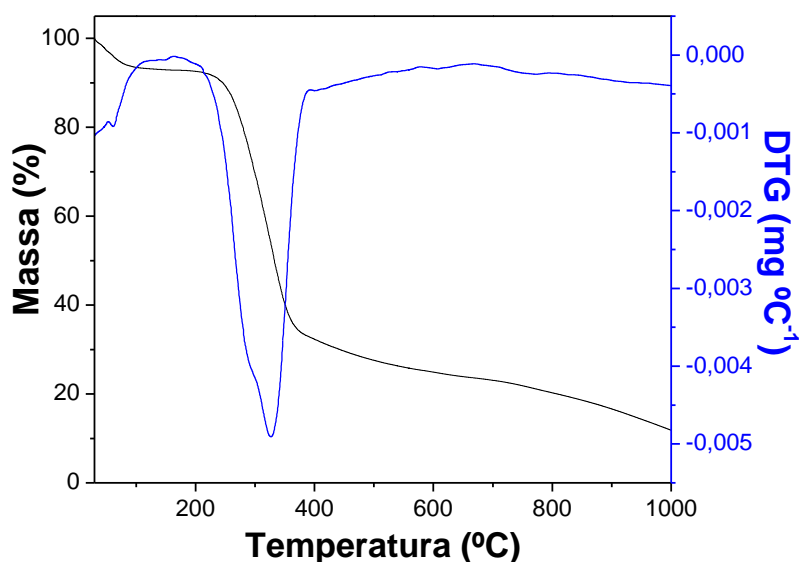


Figura 12. Curva TG/DTG do pecíolo do babaçu sem extrativos, obtida sob atmosfera inerte de N₂ com vazão de 50 mL min⁻¹, razão de aquecimento de 10°C min⁻¹, utilizando cadinho de platina.

A decomposição térmica do pecíolo do babaçu sem extrativos ocorre em uma etapa principal, referente à decomposição térmica parcial da celulose, hemicelulose e lignina, de modo que entre 200 a 260°C ocorre a degradação da hemicelulose, enquanto a degradação da celulose ocorre no intervalo de 240-350°C. No caso da lignina, mais estável termicamente, sua decomposição térmica ocorre sobreposta com as perdas de massa dos componentes anteriores, de tal modo que se torna difícil determinar o início da decomposição térmica, sendo somente possível inferir que essa decomposição ocorre na faixa ampla de temperatura de 280 - 500°C (LI, R. *et al.*, 2016).

Os teores dos macrocomponentes presentes no pecíolo do babaçu podem ser estimados a partir da deconvolução da curva DTG obtida em atmosfera de N₂ (Figura 13), determinados com base na temperatura de degradação dos macrocomponentes. Os valores foram corrigidos com base no teor de voláteis, determinado a partir da análise imediata.

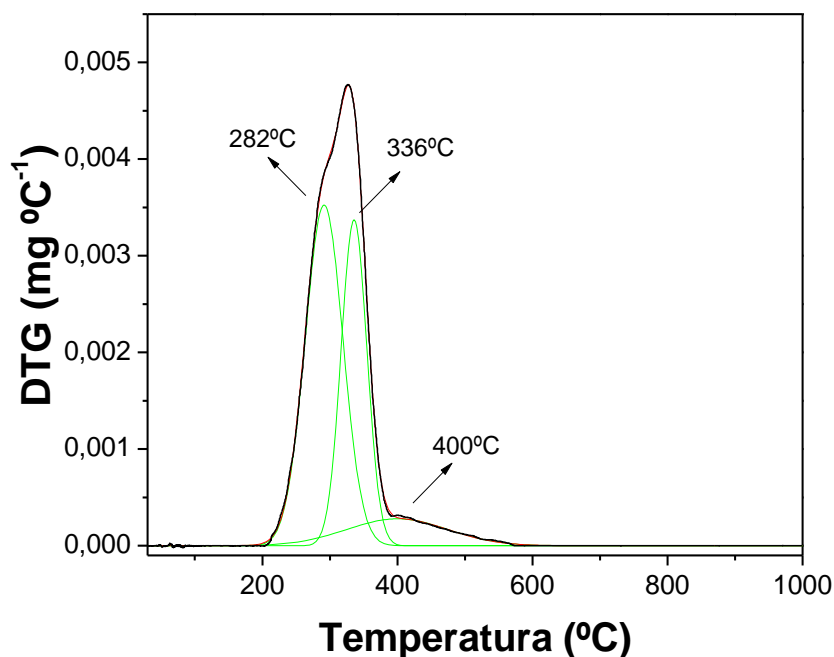


Figura 13. Deconvolução da curva DTG do pecíolo do babaçu sem extrativos, deconvoluido com coeficiente de correlação = 0,9998. A linha preta é a curva experimental, a linha vermelha é a curva calculada e as linhas verdes são as deconvoluções.

A partir da deconvolução da DTG, as porcentagens estimadas de hemicelulose, celulose e lignina foram de 36,5%, 23,6% e 7,7%, respectivamente. Desse modo, é possível inferir que o pecíolo do babaçu é uma matéria-prima promissora para a

produção de furfural, uma vez que a composição de hemicelulose é majoritária. Alguns trabalhos são relatados na literatura, utilizando matérias-primas com teores de 36, 32 e 45%, entre outros, de hemicelulose, na produção satisfatória de furfural (GALLO *et al.*, 2013; CHEN *et al.*, 2017).

4.2.1.2 Caracterização do catalisador H-ZSM-5

A zeólita ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil, onde “5” refere-se à abertura média, em Å, dos seus poros) é uma zeólita sintética da família pentasil, correspondente ao tipo estrutural MFI, de acordo com a classificação da *International Zeolite Association* (IZA). É utilizada nos campos do refino de petróleo e petroquímica, devido às suas propriedades estruturais, texturais e ácidas (CEJKA, 2005).

O difratograma de raios X do catalisador H-ZSM-5 está apresentado na Figura 14. O perfil obtido foi comparado com os padrões disponíveis na base de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) e analisado no *HighScore Plus* v.4.9.0.

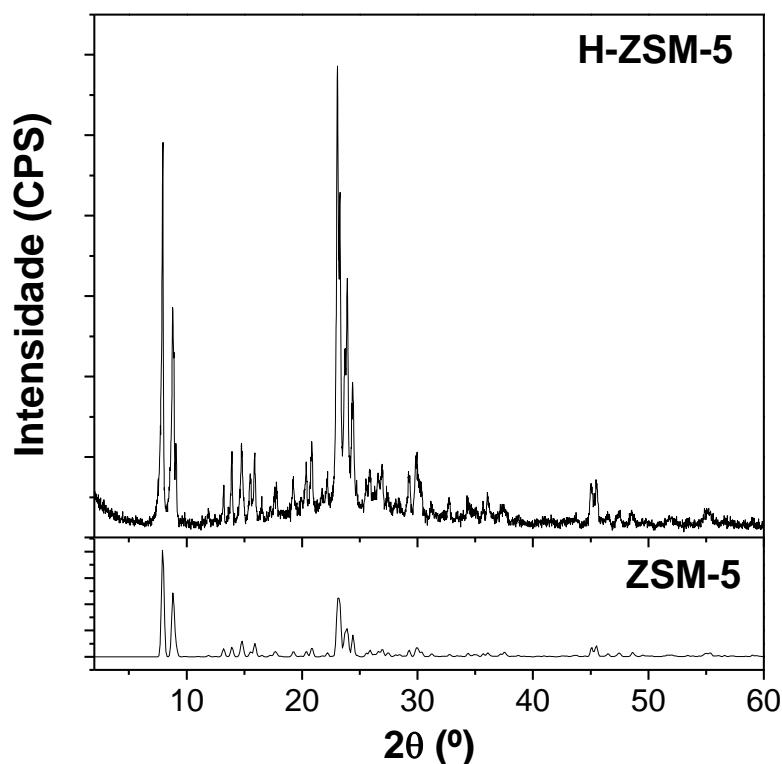


Figura 14. Difratograma de raios X do catalisador H-ZSM-5.

A análise de difração de raios X do catalisador H-ZSM-5 mostra que o catalisador possui perfil de estrutura cristalina, com picos definidos e sistema cristalino

ortorrômico, de acordo com a ficha PDF#01-079-2401, e que a fase zeolítica obtida é pura, sem a presença de fases indesejadas ou impurezas.

O catalisador H-ZSM-5 foi caracterizado de acordo com suas propriedades texturais e a isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio está apresentada na Figura 15.

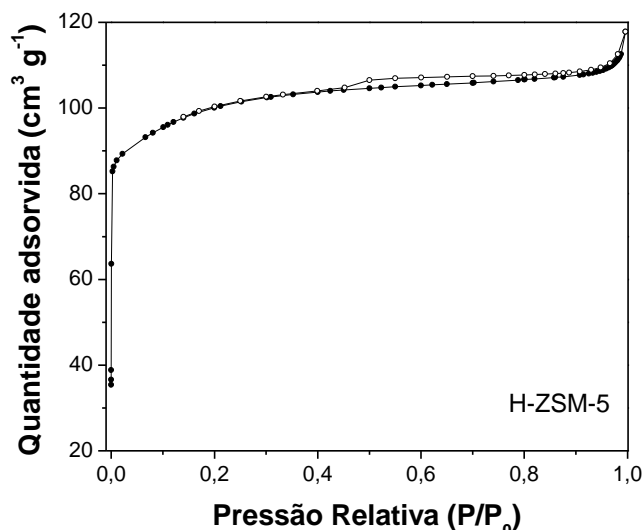


Figura 15. Isotherma de adsorção e dessorção de N₂ a -196,15°C do catalisador H-ZSM-5. Símbolos preenchidos representam a adsorção e não preenchidos a dessorção.

Ao analisar a Figura 15, é possível verificar que o catalisador H-ZSM-5 apresentou isoterma característica do tipo I, de acordo com a classificação da IUPAC (THOMMES *et al.*, 2015), típica de materiais microporosos. No entanto, houve a formação de um *loop* de histerese do tipo H4 indicando a presença de mesoporos secundários.

A Figura 16 apresenta a distribuição de diâmetro de poros, calculada usando a Teoria do Funcional de Densidade não Local (NLDFT), usando o modelo de poros em fenda para cálculo dos diferentes tamanhos de poro, obtida para o catalisador H-ZSM-5.

De acordo com a Figura 16, a distribuição de diâmetro de poros confirma a predominância dos microporos na estrutura do catalisador, devido ao elevado volume adsorvido abaixo de 2 nm. Um pequeno volume é adsorvido nos poros superiores a 2 nm, confirmando a presença dos mesoporos secundários na rede porosa do material.

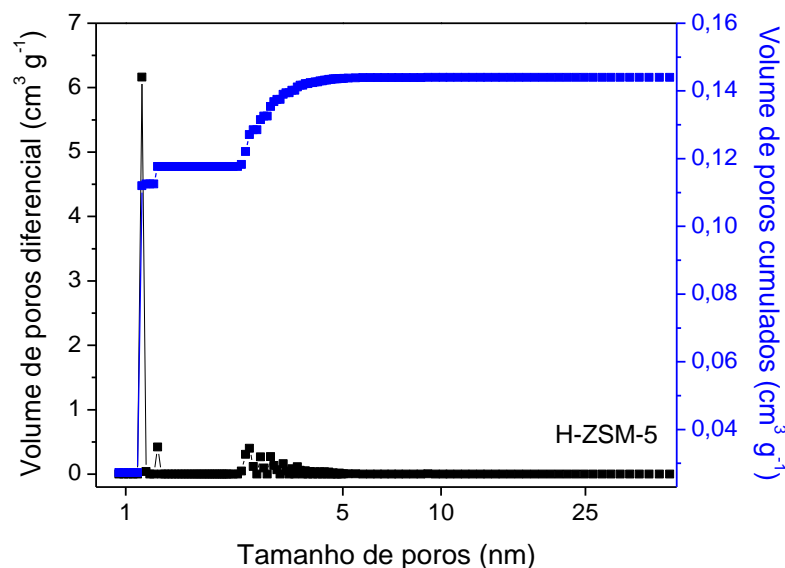


Figura 16. Distribuição de diâmetro de poros calculadas usando a Teoria do Funcional de Densidade não Local (NLDFT), usando o modelo de poros em fenda para cálculo dos diferentes tamanhos de poro, do catalisador H-ZSM-5.

As principais propriedades do catalisador H-ZSM-5 estão sumarizadas na Tabela 6.

Tabela 6. Propriedades da zeólita H-ZSM-5.

Propriedades	Valor
$S_{\text{BET}}^{\text{a}}$ ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	353
$S_{\text{microporos}}^{\text{b}}$ ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	421
$V_{\text{total}}^{\text{c}}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	0,1440
$V_{\text{microporos}}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	0,1176
$V_{\text{mesoporos}}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	0,0264
Razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	16
Densidade de sítios ácidos (mmol g^{-1})	0,69

^a área superficial calculada pela equação BET;

^b área de microporos pelo método Dubinin-Radushkevich;

^c volume total de poros estimado pela quantidade adsorvida na pressão $P/P_0 = 0,98$.

De acordo com a Tabela 6, é possível verificar que o catalisador H-ZSM-5 apresenta uma elevada área superficial BET, bem como elevada área de microporos. A estrutura cristalina das zeólitas é formada por um sistema de poros (canais e, em alguns casos, cavidades) que conferem às mesmas elevadas áreas superficiais (BRAGA e MORGON, 2007).

O maior volume de poros concentra-se na região abaixo de 2 nm, sendo um volume de microporos igual a $0,1176 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, de um volume total de $0,1440 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, ou seja, o H-ZSM-5 apresenta uma estrutura predominantemente microporosa, e esse resultado corrobora com a literatura, em que afirma-se que as zeólitas possuem estrutura de natureza microporosa (BRAGA e MORGON, 2007).

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos, compostos por uma rede tridimensional de tetraedros de AlO_4 e SiO_4 ligados entre si por átomos de oxigênio, cada um deles comum a dois tetraedros vizinhos (BRAGA e MORGON, 2007). Uma característica importante das zeólitas é a razão Sílica/Alumina. Esse parâmetro pode ser relacionado a diversas propriedades físico-químicas, tais como densidade de sítios ácidos, que diminui com o aumento da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (RAMOS *et al.*, 2017).

A razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ do catalisador H-ZSM-5 foi determinada a partir da análise de EDX, e o valor obtido (Tabela 6) está em concordância com os sítios ácidos presentes no catalisador, uma vez que a acidez aumenta com a redução da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (RAMOS *et al.*, 2017).

A acidez do catalisador H-ZSM-5 foi avaliada utilizando a técnica de Dessorção Termoprogramada de amônia (TPD- NH_3) (Figura 17). A técnica de TPD- NH_3 não permite a discriminação da natureza de cada tipo de sítio, apenas o estabelecimento de uma distribuição relativa de força dos sítios totais presentes.

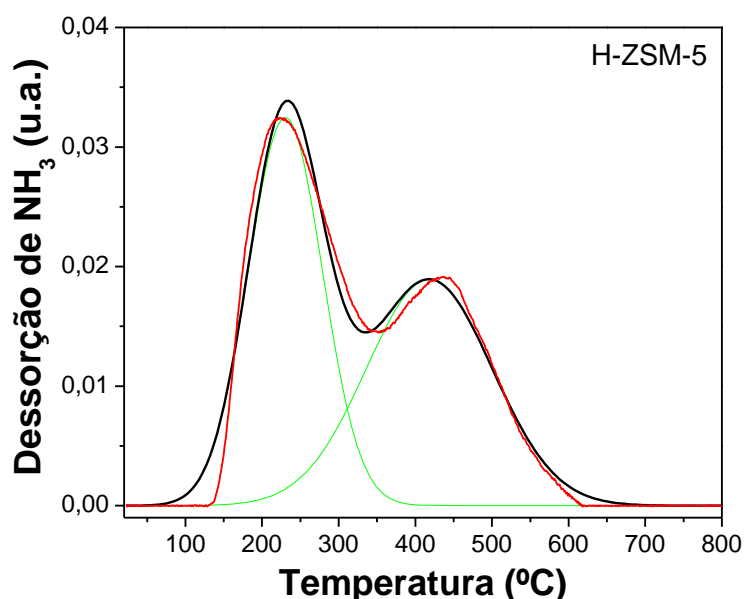


Figura 17. Perfil da Dessorção Termoprogramada de amônia (TPD- NH_3) do catalisador H-ZSM-5, deconvoluido com coeficiente de correlação = 0,9890. A linha preta é a curva experimental, a linha vermelha é a curva calculada e as linhas verdes são as linhas deconvoluídas.

O perfil de TPD-NH₃ do catalisador H-ZSM-5 mostra dois picos de dessorção de NH₃ bem definidos, sendo um pico à baixa temperatura (250°C) e outro pico à temperatura mais elevada (420°C). Esses picos correspondem a sítios ácidos fracos e fortes, respectivamente. A acidez total foi calculada com base na análise de padrão de amônia, e a acidez total do catalisador H-ZSM-5 foi de 0,69 mmol g⁻¹.

A Figura 18 apresenta a micrografia do catalisador H-ZSM-5.

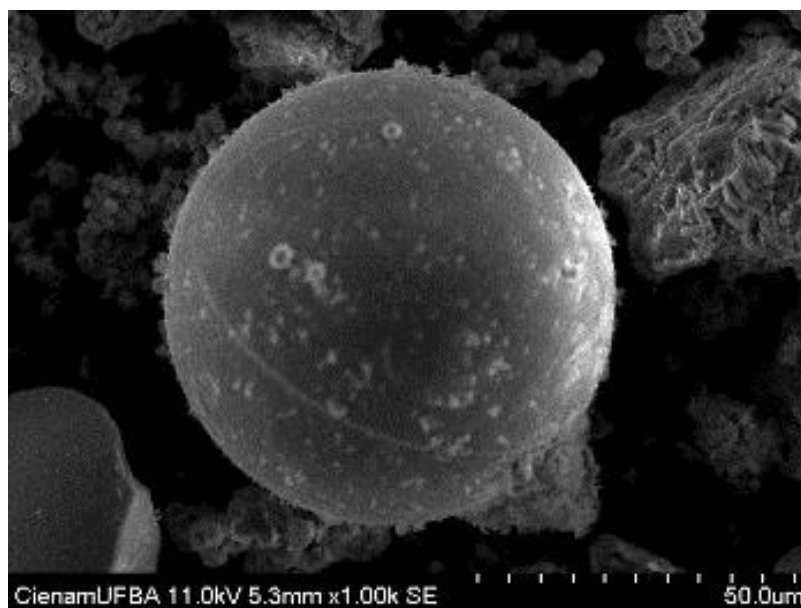


Figura 18. Micrografia do catalisador H-ZSM-5.

De acordo com a micrografia obtida, observa-se que o catalisador zeolítico H-ZSM-5 possui morfologia esférica bem definida, a qual é atípica para a zeólita. Essa morfologia esférica também foi observada por Ramos *et al.* (2017).

Devido às propriedades texturais, como elevada área de superfície, estrutura porosa altamente desenvolvida, elevada acidez, além da fácil síntese, o catalisador H-ZSM-5 foi escolhido como promissor na produção de furfural a partir da catálise heterogênea.

4.2.1.3 Caracterização do resíduo carbonáceo (RC)

O resíduo carbonáceo (RC) foi obtido na produção de furfural, utilizando o método de destilação reativa do pecíolo do babaçu com o catalisador homogêneo H₂SO₄, e foi caracterizado e testado como possível catalisador carbonáceo ácido na produção de furfural.

O resíduo carbonáceo (RC) foi submetido à análise termogravimétrica em atmosfera inerte (N_2) e atmosfera oxidante (ar sintético), a fim de se avaliar a estabilidade térmica e para se estimar o teor de cinzas, umidade, carbono fixo e voláteis, presentes na amostra. A Figura 19 apresenta as curvas TG/DTG/DTA obtidas para o resíduo carbonáceo.

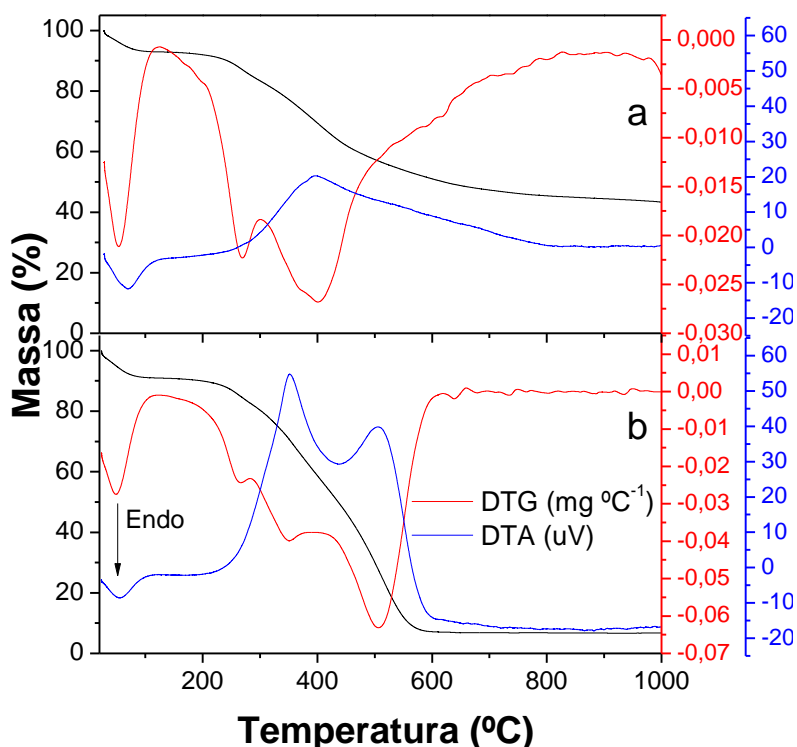


Figura 19 Curvas TG/DTG/DTA do resíduo carbonáceo (RC) obtida sob; (a) atmosfera inerte de N_2 ; (b) atmosfera oxidante de ar sintético, com vazão de 50 mL min^{-1} , razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ e utilizando cadinho de platina.

De acordo com a Figura 19.a, nas curvas TG/DTG/DTA obtidas em atmosfera inerte, observa-se uma perda de massa inicial de 7,1% próxima a 105°C , decorrente da perda de água fisissorvida ou umidade do material, sinalizada por um evento endotérmico na curva DTA. A segunda perda de massa ocorre em duas etapas, como sinalizada na DTG, sendo de 48,2%, associada à degradação dos voláteis e grupos de superfície, e essa perda é sinalizada por um evento exotérmico na curva DTA, levando à formação de um resíduo de 44,7%, composto por cinzas e carbono fixo.

A Figura 19.b mostra as curvas TG/DTG/DTA do RC em atmosfera de ar sintético. É possível observar uma pequena perda de massa inicial, próximo a 105°C , decorrente da perda de água fisissorvida, sinalizada por um evento endotérmico na curva DTA. Em seguida, ocorre uma segunda perda de massa mais significativa,

ocorrendo em três etapas, como evidenciada na curva DTG: perda associada à degradação dos voláteis, grupos de superfície e também oxidação da matriz carbonácea, uma vez que o material é proveniente de biomassa lignocelulósica (pecíolo do babaçu). Essa perda é sinalizada por dois eventos exotérmicos na curva DTA, levando à formação de um resíduo estável. A estabilidade da perda de massa ocorre próximo a 600°C, com a formação de 6,8% de cinzas.

A diferença entre os resíduos obtidos sob atmosfera inerte (Figura 19.a) e os resíduos obtidos sob atmosfera oxidante (Figura 19.b), correspondente a 37,9%, consiste no resíduo da biomassa não degradada na hidrólise ácida, que é essencialmente composto pelos macrocomponentes residuais, hemicelulose, celulose e lignina.

De acordo com a análise de EDX, as cinzas são compostas principalmente por óxidos inorgânicos, que incluem 5,7% de SiO_2 , 0,8% de SO_4^{2-} , 0,2% de Al_2O_3 e 0,1% de outros.

A análise textural do resíduo carbonáceo (RC) mostra que o mesmo apresentou isoterma característica do tipo II (Figura 20.a), segundo classificação da IUPAC (THOMMES *et al.*, 2015). Esse tipo de isoterma é característico de materiais não porosos ou macroporosos. A distribuição de tamanho de poros do resíduo carbonáceo (RC) (Figura 20.b) confirma a baixa porosidade do material devido ao baixo volume adsorvido pela amostra.

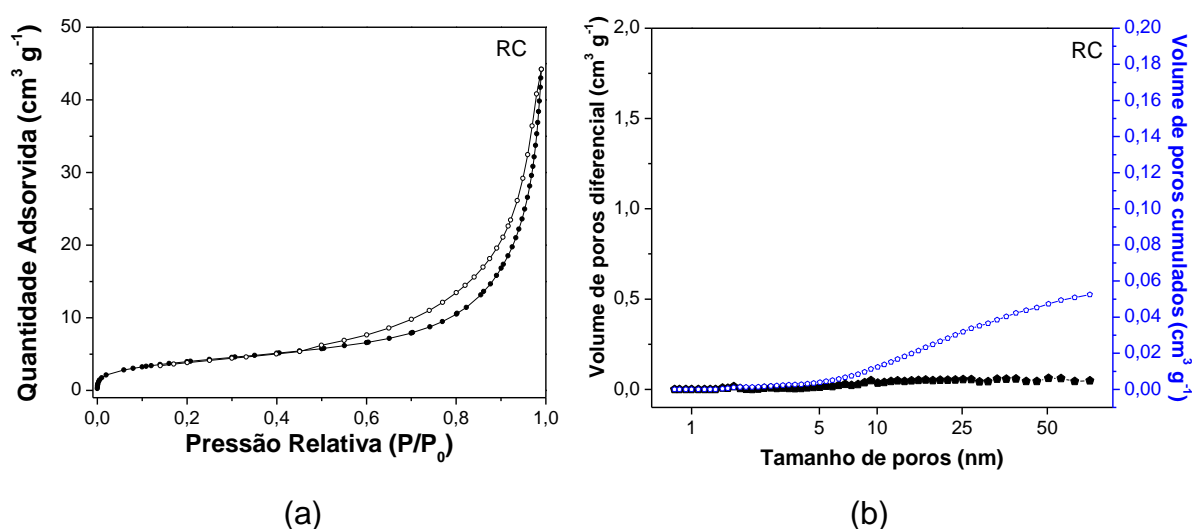


Figura 20. (a) Isotherma de adsorção e dessorção de N_2 a $-196,15^\circ\text{C}$ da amostra RC. Símbolos preenchidos representam a adsorção e não preenchidos a dessorção; (b) Distribuição de diâmetro de poros da amostra RC.

As propriedades texturais e a acidez total da amostra RC estão apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7. Propriedades da amostra RC.

Propriedades texturais		Densidade de sítios ácidos (mmol g ⁻¹)
S _{BET} ^a (m ² g ⁻¹)	14	0,177
S _{mic} ^b (m ² g ⁻¹)	15	
S _{mes} ^c (m ² g ⁻¹)	21	
V _{total} ^d (cm ³ g ⁻¹)	0,052	

^a área superficial calculada pela equação BET; ^b área de microporos pelo método Dubinin-Astakov; ^c área de mesoporos pelo método BJH; ^d volume total de poros estimado pela quantidade adsorvida na pressão P/P₀ = 0,98.

De acordo com a Tabela 7, observa-se que o resíduo carbonáceo (RC) não apresenta estrutura porosa desenvolvida, com baixo valor de área superficial BET e baixo valor de área de microporos e mesoporos. Isso já era esperado, uma vez que a amostra não passou por um tratamento térmico adequado para o desenvolvimento da estrutura porosa, ou seja, apenas a ativação química com H₂SO₄ não foi eficiente para a desobstrução dos poros, e conseqüente aumento da área superficial.

No entanto, a acidez apresentada pelo catalisador é bastante elevada, 0,177 mmol g⁻¹, podendo caracterizar o RC como um potencial catalisador para reações que necessitam de elevada acidez, como na hidrólise ácida, para a obtenção de furfural.

A micrografia do resíduo carbonáceo (RC) (Figura 21) mostra que o material apresenta superfície totalmente irregular e rugosa, não apresentando a formação de uma superfície com poros aparentes. Isso era esperado devido à amostra não ter passado por um tratamento térmico adequado para a formação e desenvolvimento dos poros.

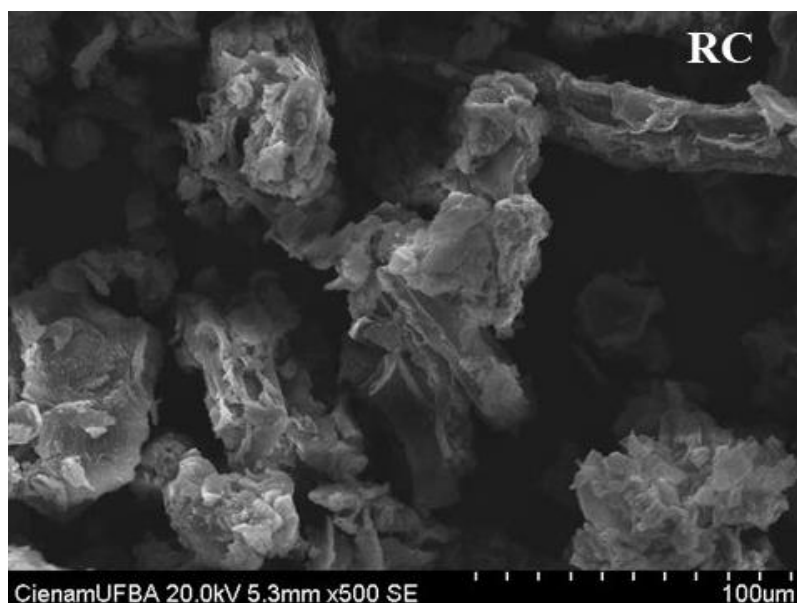


Figura 21. Micrografia eletrônica de varredura da amostra RC.

4.2.2 Produção de furfural a partir do método de destilação reativa

Os resultados de rendimentos obtidos utilizando o método de destilação reativa estão sumarizados na Tabela 8. O rendimento de furfural foi calculado utilizando a equação 1.

Tabela 8. Rendimentos de furfural obtidos a partir do pecíolo do babaçu, utilizando o método de destilação reativa com diferentes catalisadores.

Catalisador	TON* (mol _{Furfural} /mol _{H⁺})	Quantidade de H ⁺ (mmol)	Rendimento de furfural (%)
H ₂ SO ₄	0,027	0,069	49
H-ZSM-5	0,040	0,069	74
RC	15,9	0,018	45

*TON-Turnover number

O *Turnover Number* (TON), apresentado na Tabela 8, é geralmente definido como o número de moléculas convertidas em um sítio ativo, $TON = \text{mol do produto desejado formado (furfural)} / \text{número de centros ativos (mol de H}^+) \text{ (HAGEN, 2015)}$.

Todos os catalisadores utilizados neste estudo apresentaram elevados rendimentos de furfural quando comparados com a literatura. Por exemplo, Deng *et al.* (2015) obtiveram um rendimento de 21% de furfural calculado a partir do teor de

hemicelulose, utilizando sabugo de milho como matéria-prima, e Yoshida *et al.* (2017) alcançaram um rendimento próximo a 55% de furfural, calculado a partir do teor de xilose, utilizando bambu como matéria-prima.

Quando foi empregado ácido sulfúrico como catalisador homogêneo, obteve-se um rendimento de 49% de furfural, e o TON de 0,027. Tendo em vista que esse catalisador já é utilizado na indústria para obtenção do furfural, o mesmo foi tomado como critério comparativo com os catalisadores heterogêneos propostos neste estudo.

O catalisador heterogêneo H-ZSM-5 favoreceu um elevado rendimento de furfural, alcançando 74%, e o TON de 0,040. O bom desempenho catalítico pode estar associado à elevada área específica, bem como à elevada acidez apresentada pelo catalisador, já que a presença de sítios ácidos é fundamental para a etapa de hidrólise e, conseqüentemente, para a formação do furfural. Assim, o uso do catalisador heterogêneo é uma via mais econômica, uma vez que há a possibilidade de recuperação do catalisador. Entretanto, a separação do catalisador do meio reacional após a hidrólise ainda é um desafio a ser superado.

Após a reação de hidrólise do pecíolo do babaçu com o catalisador homogêneo, H_2SO_4 , um resíduo carbonáceo sólido é obtido. Esse sólido foi usado após lavagem para eliminar qualquer possibilidade de ter resíduos de carboidratos, sulfatos, e excesso de H_2SO_4 , obtendo-se apenas o material com rede carbônica acidificada, RC. Quando utilizado como catalisador heterogêneo para obtenção de furfural, obteve-se um rendimento de 45%, com TON de 15,9.

De acordo com a Tabela 8, observa-se que a quantidade de H^+ utilizada na reação para obtenção de furfural é 3,8 vezes menor no catalisador RC do que no HZSM-5. Desse modo, pode-se inferir que o RC é um catalisador mais ativo frente à reação em estudo, pois se utilizássemos a mesma quantidade de H^+ para o HZSM-5 ($0,018H^+/g$ biomassa) obteríamos, proporcionalmente, um rendimento de aproximadamente 19% de furfural, ou seja, um menor rendimento comparado ao obtido, utilizando-se a mesma quantidade de H^+ ($0,018H^+/g$ biomassa) para o RC, no qual obteve-se rendimento de 45% de furfural.

Entretanto, para alcançar a mesma quantidade de H^+ do H-ZSM-5, $0,069H^+/g$ biomassa, seria necessário utilizar uma massa de 0,4 g de RC, o que poderia ocasionar limitações difusionais devido ao excesso de volume de catalisador presente

no meio reacional. Desse modo, justifica-se a escolha do HZSM-5 como melhor catalisador na reação em estudo.

No caso de H_2SO_4 , como o catalisador é homogêneo, não há problema de transferência de matéria significativa, em comparação com o sistema heterogêneo. Comparando o HZSM-5 com o H_2SO_4 , ambos na mesma relação H^+/g biomassa, nota-se o efeito do sítio confinado na estrutura sólida, enquanto o catalisador homogêneo pode ser mais ativo na degradação da biomassa, gerando diferentes produtos, porém leva a um menor rendimento de furfural.

Apesar do RC propiciar o rendimento mais baixo dentre os catalisadores estudados, a utilização do catalisador RC é promissora, uma vez que o próprio resíduo gerado na destilação reativa com catalisador homogêneo é reutilizado na produção do furfural como catalisador heterogêneo. Desse modo, sua utilização resultaria em um processo mais econômico e sustentável, afinado com os conceitos da Economia Circular.

Conforme verificado nos resultados anteriores, o uso de catalisadores heterogêneos na hidrólise ácida do pecíolo do babaçu leva a rendimentos superiores de furfural, porém a separação do catalisador do resíduo é um problema adicional que pode ser custoso e de baixa eficiência. O reuso do resíduo carbonáceo na hidrólise é uma alternativa a ser considerada, porém a produção de adsorventes é uma alternativa imediata de reuso do resíduo RC, de interesse para o controle das emissões de VOCs (Compostos Orgânicos Voláteis) em ambientes industriais ou domésticos, objeto do estudo a seguir.

5 ADSORÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS CLORADOS E NÃO CLORADOS SOBRE CARVÃO ATIVADO OBTIDO A PARTIR DO RESÍDUO CARBONÁCEO DA PRODUÇÃO DE FURFURAL

Os compostos orgânicos voláteis (VOCs, do inglês *Volatile Organic Compounds*) são oriundos das emissões naturais e antropogênicas e estão entre os principais responsáveis pela poluição atmosférica, colocando em risco o meio ambiente e a saúde humana. O controle da concentração dos VOCs no ar atmosférico é de extrema importância, uma vez que esses estão presentes no ar na faixa de 50 a 2000 ppm (WANG, DANIELS e BAKER, 2001; LIANG, CHI e YANG, 2018).

Os compostos orgânicos voláteis clorados (CVOCs, do inglês *Chlorinated Volatile Organic Compound*) são um subgrupo de VOCs contendo cloro. Os CVOCs são ainda mais nocivos à saúde humana e ao meio ambiente, pois são irritantes do trato respiratório, tóxicos, carcinogênicos e inflamáveis (HSU *et al.*, 2014). Nesse sentido, muitos estudos têm sido desenvolvidos com o objetivo de propor tratamentos alternativos para remover parcial, ou até mesmo totalmente, as elevadas concentrações de VOCs.

Diferentes métodos, tais como oxidação térmica e catalítica, biofiltração, absorção, adsorção, condensação, incineração catiônica e separação por membrana, vêm sendo investigados para remover os VOCs oriundos dos processos industriais, antes destes serem emitidos para a atmosfera (HSU *et al.*, 2014; LIANG, CHI e YANG, 2018). Dentre os diversos métodos, a adsorção com o uso do carvão ativado tem se destacado, devido às suas excelentes propriedades texturais, como elevada área superficial, estrutura microporosa altamente desenvolvida, hidrofobicidade, o que propicia ao carvão ativado uma excelente capacidade de captura de VOCs (JEON, M-J. e JEON, Y-W., 2017), além do baixo custo de produção destes adsorventes. Diferentes matérias-primas têm sido utilizadas na produção do carvão ativado. Dentre elas, os resíduos lignocelulósicos são amplamente empregados, devido ao seu baixo custo e grande disponibilidade (YU-BIN, QIANG e FANG-YAN, 2012; AÇIKYILDIZ, GÜRSES e KARACA, 2014; GONZÁLEZ e CUERVO, 2014).

O pecíolo da palmeira de babaçu foi utilizado como matéria-prima para a produção de furfural, a partir do método de destilação reativa, utilizando o H₂SO₄ como catalisador. Dessa reação, obtém-se um resíduo carbonáceo, o qual, após tratamento

térmico, pode ser convertido a carvões ativados, que podem ser empregados como adsorventes na remoção de compostos orgânicos voláteis.

5.1 MATERIAIS E MÉTODOS

Toda a parte experimental, preparação dos carvões ativados, caracterizações e estudo da adsorção de VOCs foram realizados no Laboratório de Catálise e Materiais (Labcat), no Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia (UFBA) e no Laboratório Multitarefa (LabMulti), localizado no Centro Interdisciplinar de Energia e Ambiente (CIEnAm) da Universidade Federal da Bahia (UFBA), com exceção das análises de FTIR-ATR que foram realizadas no laboratório do Grupo de Óptica Aplicada da Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal da Grande Dourados.

5.1.1 Preparação dos carvões ativados

O resíduo carbonáceo sólido (RC) obtido na produção de furfural, utilizando o método de destilação reativa do pecíolo do babaçu com o catalisador homogêneo H_2SO_4 , foi filtrado e lavado com água destilada suficiente até que a água de lavagem resultasse em teste de sulfato negativo. O teste da presença do íon sulfato foi realizado gotejando uma solução de cloreto de bário $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ na água de lavagem, que, em presença de sulfato, resulta na precipitação de sulfato de bário.

Em seguida, o resíduo carbonáceo (RC) foi seco em estufa de circulação forçada de ar a 105°C , por 24 horas. O resíduo carbonáceo seco foi pirolisado nas diferentes temperaturas 600 , 700 e 800°C sob atmosfera de N_2 (100 mL min^{-1}) por 3h, em um reator cilíndrico de aço inoxidável com diâmetro interno de 4 cm e 50 cm de comprimento, obtendo-se o carvão ativado, doravante chamado CA 1, CA 2 e CA 3, respectivamente.

5.1.2 Caracterização

As amostras de carvões ativados (CA 1, CA 2 e CA 3) foram caracterizadas por análise termogravimétrica (TG) utilizando uma termobalança modelo DTG-60H da Shimadzu, com sensibilidade de $0,1 \mu\text{g}$, sob atmosfera de nitrogênio com vazão de 50

mL min⁻¹ e sob atmosfera de ar sintético, com vazão de 50 mL min⁻¹. A razão de aquecimento adotada foi de 10°C min⁻¹, em cadinho de platina, num intervalo de aquecimento entre 30 a 1000°C. Essas análises foram realizadas para obtenção do teor de carbono fixo, umidade, voláteis e teor de cinzas das amostras.

As propriedades texturais foram avaliadas por análise de fisissorção de nitrogênio a -196,15°C, utilizando o equipamento ASAP 2020 da Micromeritics, numa faixa de pressão relativa P/P₀ de 1x10⁻⁷ a 0,99. Antes das análises, todas as amostras foram desgaseificadas a 250°C por 10h em 0,5 µmHg de vácuo. A área superficial específica foi avaliada pelo método de *Brunauer, Emmett, Teller* (BET), usando os dados de adsorção na faixa de pressão relativa de 0,05 a 0,2. A área de microporos foi calculada utilizando o método de *Dubinin-Astakhov* (DA). As distribuições de tamanho de poro foram calculadas usando a Teoria do Funcional de Densidade não Local (NLDFT), usando o modelo de poros em fenda para cálculo dos diferentes tamanhos de poro.


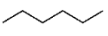



As morfologias superficiais das amostras foram avaliadas utilizando um microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo Hitachi S-3400N, com voltagem de aceleração de 15,0 kV e distância de foco entre 5,3 mm. A faixa de magnificação utilizada durante as análises foi de 500x e 3.000x. Todas as amostras passaram por um processo de metalização com ouro antes das análises, com o objetivo de obter uma maior condutividade elétrica superficial das amostras.

As amostras foram analisadas por espectroscopia na região do infravermelho, com transformada de Fourier acoplada à técnica de refletância total atenuada (FTIR-ATR), em um aparelho JASCO FT/IR - 4100, com faixa espectral de 500 a 4000 cm⁻¹, resolução de 2 cm⁻¹ e 40 varreduras.

5.1.3 Estudo da adsorção de VOCs

Os adsorvatos avaliados neste estudo foram tolueno, hexano, acetato de etila, clorofórmio e diclorometano. As propriedades físico-químicas dos VOCs estão apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9. Propriedades físico químicas dos VOCs (Fonte: a autora).

Adsorvato	Massa molar (g/mol)	Estrutura	PE ^a (°C)	ρ^b (g/cm ³)	P _{vapor} ^c (kPa)	MD ^d (D)	Pola ^e (x10 ⁻²⁴ cm ³)	DC ^f (Å)
Tolueno	92,14		111,0	0,87	2,8 (20°C)	0,36	8,01	5,3
Hexano	86,18		69,1	0,66	17,6 (20°C)	0	6,34	4,3
Acetato de etila	88,11		77,1	0,90	9,7 (20°C)	1,78	5,40	7,0
Clorofórmio	119,38		61,2	1,56	25,9 (25°C)	1,04	4,77	5,4
Diclorometano	84,93		39,6	1,33	57,3 (25°C)	1,60	3,31	3,3

^a Ponto de ebulição; ^b Densidade; ^c Pressão de vapor; ^d Momento de dipolo; ^e Polarizabilidade; ^f Diâmetro cinético.

Os estudos de adsorção de VOCs foram realizados em um equipamento de análise termogravimétrica (TG) Shimadzu TGA-50, com precisão de $\pm 2^\circ\text{C}$ e 0,001mg, e o esquema do procedimento está representado na Figura 22.

Primeiramente, a amostra passou por um processo de limpeza, na qual foi aquecida até a temperatura de 150°C sob atmosfera de nitrogênio, com vazão de 50 mL min^{-1} , razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, utilizando um cadinho de platina e massa da amostra de 7,0 a 10,0 mg.

Após esse procedimento, resfriou-se a amostra até a temperatura de adsorção selecionada, permanecendo nessa temperatura por 10 minutos. Depois disso, a válvula 3 foi aberta, permitindo a passagem do VOC na amostra, utilizando nitrogênio como gás diluente. Esta passagem da mistura gasosa contendo VOC durou 30 minutos, tempo suficiente para alcançar o equilíbrio de adsorção, que foi monitorado a partir do registro da microbalança, ou seja, quando cessou o ganho de massa. A temperatura dos VOCs permaneceu constante em 25°C até o fim do teste de adsorção. Realizou-se testes em branco antes de cada estudo, com o objetivo de se obter resultados mais precisos.

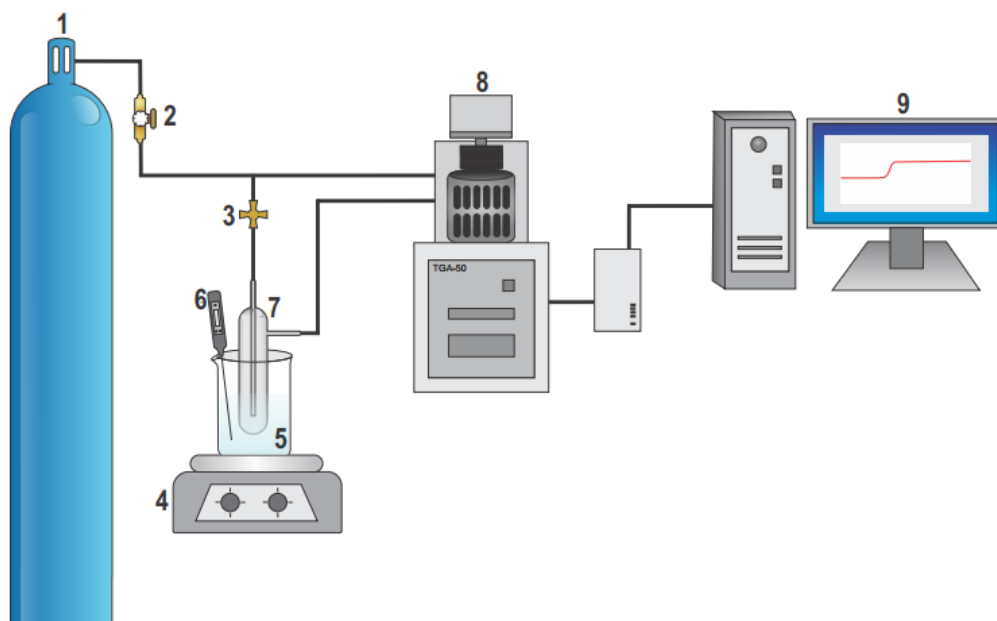


Figura 22. Esquema do procedimento experimental da adsorção dos VOCs: 1. Cilindro de Nitrogênio de alta pressão e pureza, 2. Reguladora de fluxo de gás, 3. Válvula de controle entrada do gás, 4. Chapa aquecedora, 5. Banho de água, 6. Termômetro, 7. Saturador, 8. Equipamento de análise termogravimétrica, 9. Aquisição de dados.

Os testes de ciclo de adsorção ocorreram na temperatura de 30°C por 30 minutos. Posteriormente, a amostra foi submetida à aquecimento, utilizando rampa de 10°C min⁻¹ até 150°C, permanecendo nesta temperatura por 10 minutos sob atmosfera de nitrogênio com vazão de 50 mL min⁻¹, para que ocorresse a dessorção. O ciclo de adsorção foi realizado com a amostra de carvão ativado que apresentou melhor capacidade de adsorção e com o adsorvato que propiciou a maior adsorção.

5.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.2.1 Caracterização

As amostras de carvões ativados apresentaram perfil de perda de massa semelhantes entre si, como apresentado na Figura 23.

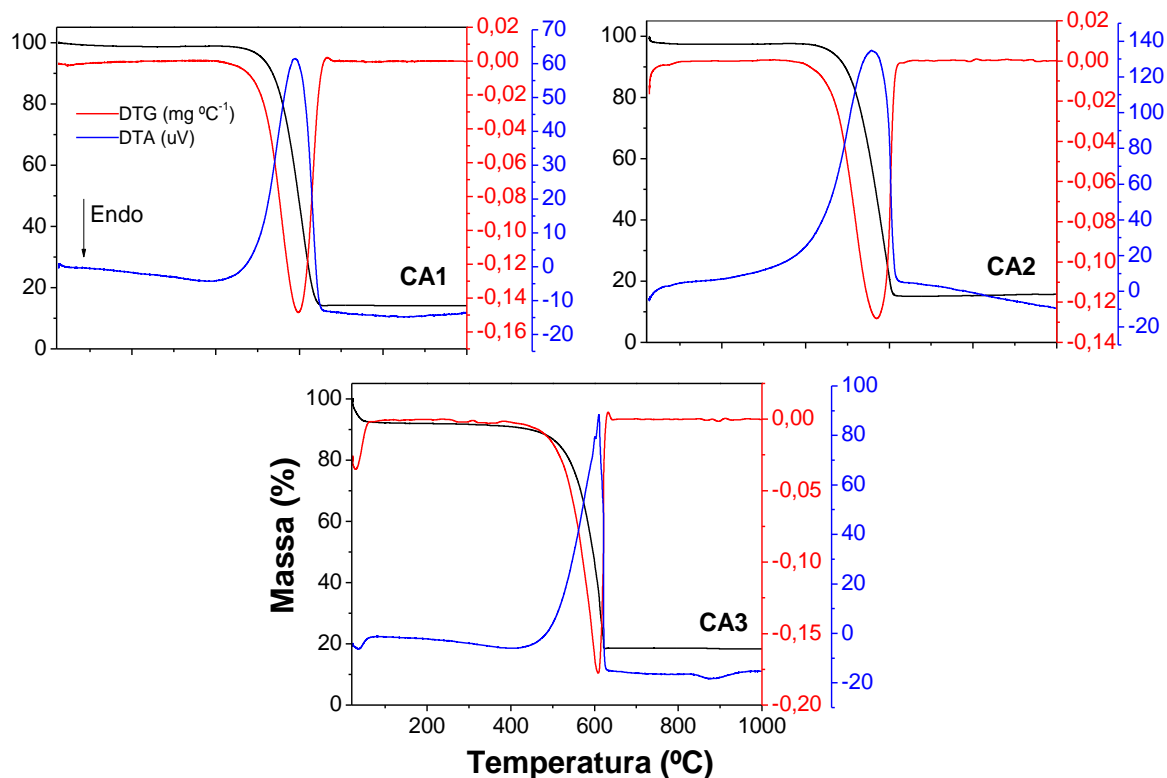


Figura 23. Curvas TG/DTG/DTA dos carvões ativados, obtidas sob atmosfera de ar sintético, com vazão de 50 mL min^{-1} , razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ e cadinho de platina.

Ao analisar a Figura 23, observa-se uma pequena perda inicial na temperatura próxima a 105°C , referente à perda de água fisissorvida, sinalizado por um evento endotérmico na curva DTA. A segunda perda de massa, uma perda mais significativa, inicia-se na temperatura próxima a 400°C , estabilizando-se na temperatura próxima a 600°C , decorrente da perda de grupos de superfície e da matriz carbonácea, levando à formação de um resíduo estável composto por cinzas, já que a análise ocorre sob atmosfera de ar sintético. Essa perda é sinalizada por um evento exotérmico na curva DTA.

A Figura 24 apresenta as curvas TG/DTG/DTA das amostras de carvões ativados obtidas sob atmosfera inerte (N_2), na qual todas as amostras apresentaram perfis térmicos semelhantes. Inicialmente, observa-se uma pequena perda de massa na temperatura próxima a 105°C sinalizada por evento endotérmico na curva DTA, referente à perda de água fisissorvida. A segunda perda de massa ocorreu em temperatura próxima a 650°C decorrentes da perda dos voláteis e grupos de superfície, sinalizada por evento exotérmico na curva DTA.

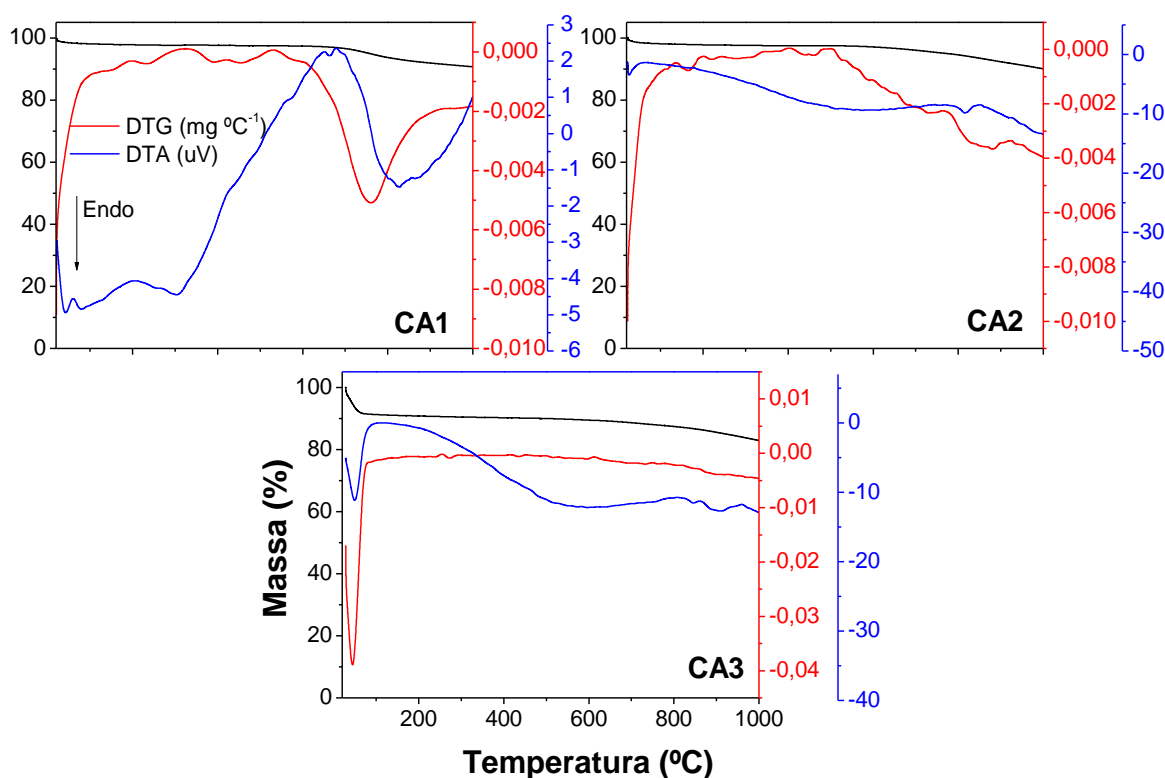


Figura 24. Curvas TG/DTG/DTA dos carvões ativados, obtidas sob atmosfera de nitrogênio, com vazão de 50 mL min^{-1} , razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ e cadinho de platina.

As propriedades de análise imediata obtidas a partir das curvas TG/DTG/DTA do resíduo carbonáceo e das amostras de carvões ativados estão sumarizadas na Tabela 10.

Tabela 10. Análise imediata do resíduo carbonáceo e das amostras de carvões ativados obtidas a partir da análise termogravimétrica.

Análise imediata (%)	RC	CA 1	CA 2	CA 3
Umidade	7,1	2,2	2,5	7,5
Cinza	6,8	14,0	15,7	18,3
Voláteis	48,2	6,5	7,3	9,0
Carbono fixo	37,9	77,3	74,5	65,2

A Tabela 10 nos mostra que o resíduo carbonáceo possui um elevado teor de voláteis e baixo teor de cinzas; já as amostras de carvões ativados possuem um elevado teor de carbono fixo e cinzas, e baixo teor de voláteis. A pirólise propicia a redução do teor de voláteis, que é composto pelos grupos de superfície, bem como os macrocomponentes, pois ocorre volatilização desses compostos na etapa da

pirólise, assim concentrando um maior teor de carbono fixo e, conseqüentemente, de cinzas.

As propriedades texturais foram avaliadas utilizando isotermas de adsorção e dessorção de N_2 (Figura 25). A Figura 25 nos mostra que todas as amostras de carvões ativados apresentaram isotermas semelhantes à do tipo I, segundo classificação da IUPAC (THOMMES *et al.*, 2015).

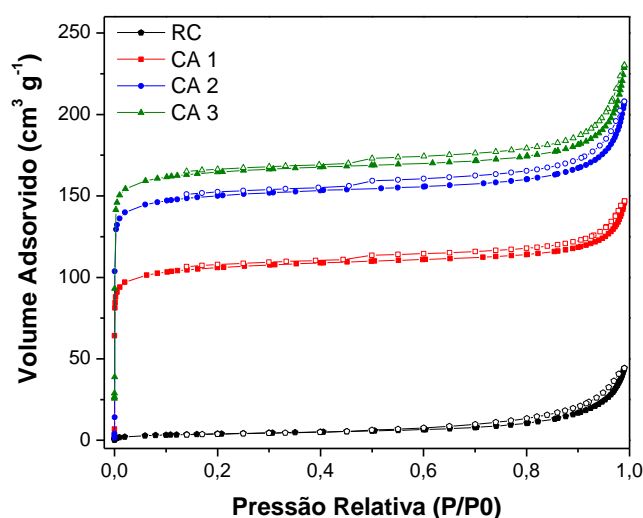


Figura 25. Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 a $-196,15\text{ }^{\circ}\text{C}$ do resíduo carbonáceo e das amostras de carvões ativados. Os símbolos preenchidos representam a adsorção e não preenchidos a dessorção.

Esse tipo de isoterma classifica o adsorvente com estrutura predominantemente microporosa, atribuída para materiais com poros extremamente pequenos (diâmetros inferiores a 2 nm).

O resíduo carbonáceo apresentou pequeno volume de adsorção, o que classifica esse material como de baixa área superficial e pequeno volume de poros, o que evidencia a importância da etapa de pirólise, que favorece a formação da estrutura porosa e elevada área superficial.

A Figura 26 mostra a distribuição de tamanho de poros por NLDFT e volume de poros acumulados do resíduo carbonáceo e das amostras de carvões ativados.

Os resultados de distribuição de tamanho de poros por NLDFT (Figura 26) evidenciam que o resíduo carbonáceo apresenta baixa estrutura porosa e os carvões ativados são, predominantemente, microporosos, pois apresentam maiores volumes de adsorção em tamanhos de poros abaixo de 2 nm.

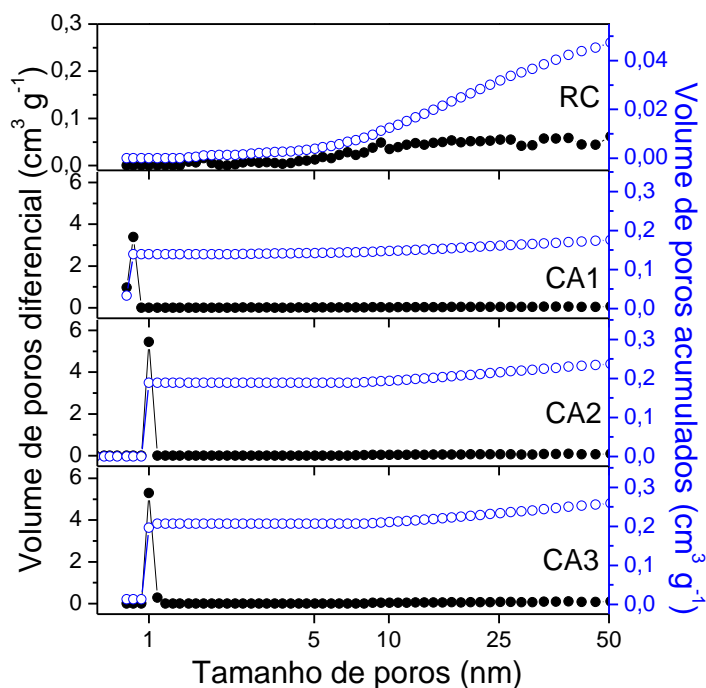


Figura 26. Distribuição de tamanho de poros por NLDFT e volume de poros acumulados do resíduo carbonáceo e das amostras de carvões ativados.

A Tabela 11 apresenta as propriedades texturais do resíduo carbonáceo e das amostras de carvões ativados.

Tabela 11. Propriedades texturais do resíduo carbonáceo e das amostras de carvões ativados.

Amostra	S_{BET}^a ($m^2 g^{-1}$)	S_{mic}^b ($m^2 g^{-1}$)	V_{total}^c ($cm^3 g^{-1}$)	V_{micro}^d ($cm^3 g^{-1}$)	V_{meso}^d ($cm^3 g^{-1}$)
RC	14	15	0,052	0,001	0,051
CA 1	374	461	0,188	0,139	0,049
CA 2	529	777	0,244	0,189	0,055
CA 3	581	754	0,284	0,207	0,077

^a S_{BET} , área superficial calculada pela equação BET;

^b S_{mic} , área de microporos pelo método Dubinin-Astakhov;

^c V_{total} , volume total de poros estimado pela quantidade adsorvida na pressão $P/P_0 = 0,99$;

^d Distribuição de volume de poros calculada por NLDFT utilizando o modelo de poros em fenda.

De acordo com a Tabela 11, observa-se que a pirólise favorece um aumento considerável das propriedades texturais avaliadas, uma vez que o resíduo carbonáceo possui área superficial microporosa DA igual a $17 m^2 g^{-1}$ e, após a pirólise do resíduo carbonáceo, essa área superficial chega a $754 m^2 g^{-1}$.

Vale ressaltar que os carvões foram preparados a partir de um resíduo carbonáceo (RC) da destilação reativa para a produção de furfural, que ocorre na presença de H_2SO_4 . Esse processo é, intrinsecamente, um processo de ativação química do resíduo carbonáceo, de modo que apenas duas etapas, sendo de lavagem e de pirólise são necessárias para completar a obtenção do carvão ativado.

O aumento da temperatura de pirólise para obtenção dos carvões ativados favoreceu o desenvolvimento da estrutura porosa e conseqüente aumento da área superficial. Os carvões ativados CA 2 e CA 3 apresentaram elevadas áreas superficiais, bem como elevado volume de poros, quando comparados com o resíduo carbonáceo (RC) e o carvão ativado CA 1. Deste modo, pode-se dizer que o aumento da temperatura de pirólise favorece no desenvolvimento e desobstrução dos poros.

As imagens de microscopia são mostradas na Figura 27. A micrografia da biomassa *in natura* (BBC) mostra uma superfície na forma de placas lisas e, posteriormente à produção dos carvões ativados, fica evidente a formação de uma estrutura superficial totalmente irregular. O resíduo carbonáceo (RC) também apresentou uma superfície totalmente irregular.

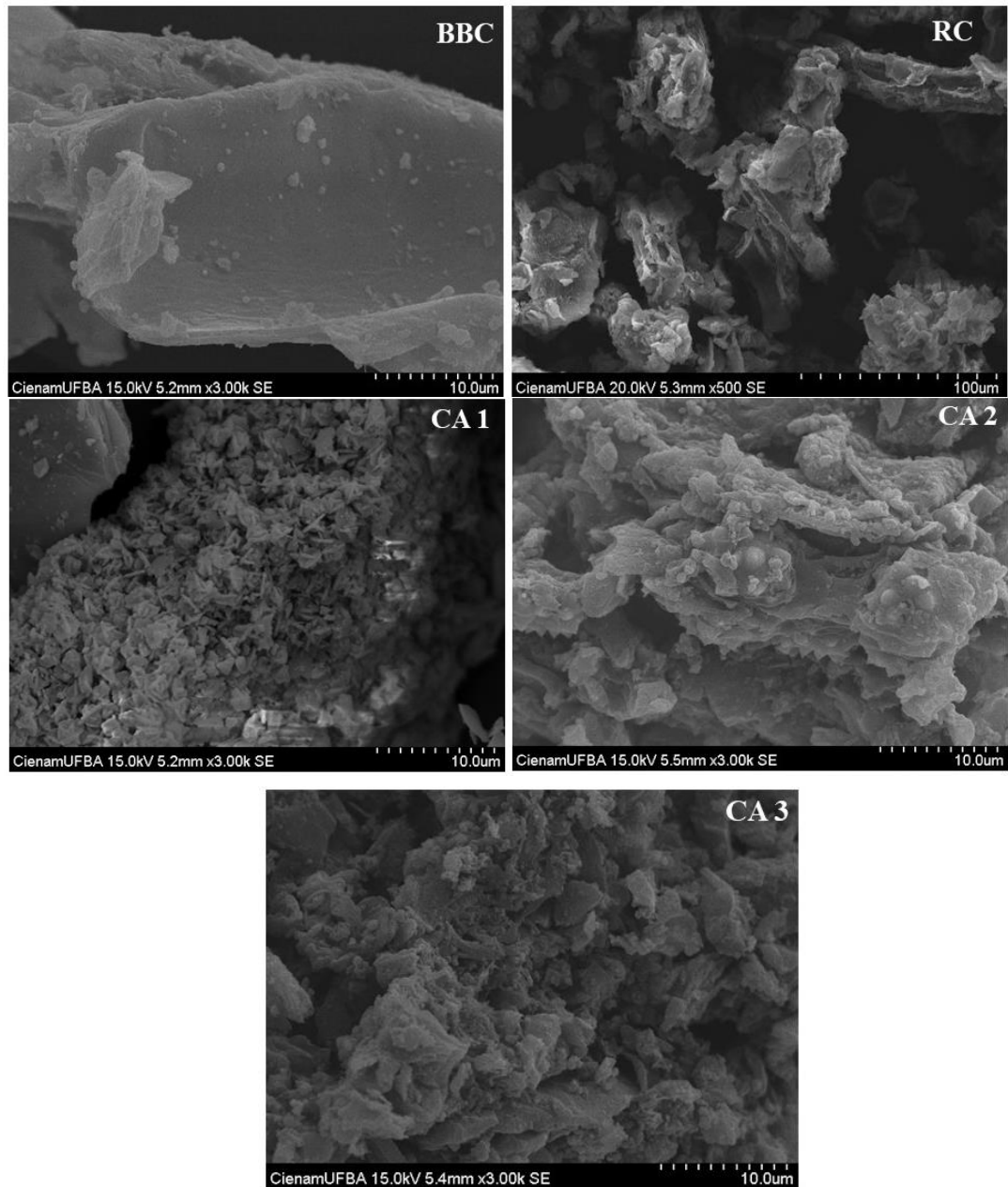


Figura 27. Micrografias eletrônicas das superfícies do resíduo carbonáceo e das amostras de carvões ativados.

As medidas de FTIR dos carvões ativados são consideradas muito importantes porque fornecem informações sobre os vários grupos funcionais presentes na superfície do material. Além disso, a capacidade de adsorção do carvão ativado tem influência direta com a presença dos grupos funcionais.

Os espectros de FTIR do resíduo carbonáceo e das amostras de carvões ativados são mostrados na Figuras 28.

Os espectros das amostras de carvões ativados apresentaram bandas de absorção semelhantes entre as amostras, porém com pequena diferença quando comparadas ao espectro do resíduo carbonáceo.

A banda de absorção localizada em, aproximadamente, 3600 - 3000 cm^{-1} pode ser atribuída à vibração de estiramento dos grupos O-H (YANG *et al.*, 2007; HSU *et al.*, 2014; LIN *et al.*, 2019). A banda localizada em 2800 - 3000 cm^{-1} , por sua vez, corresponde ao estiramento C-H, e pode indicar o caráter alifático dos grupos (YANG *et al.*, 2007; ZHU *et al.*, 2018).

A absorção na região de 2250 - 2400 cm^{-1} pode ser atribuída à deformação axial de ligações triplas e duplas (AHMED *et al.*, 2019). As bandas entre 1740 - 1720 cm^{-1} podem ser atribuídas ao estiramento C=O dos grupos cetona, aldeído, lactona e carboxila (ZHU *et al.*, 2018; AHMED *et al.*, 2019; ONG *et al.*, 2020). Bandas em aproximadamente 1600 cm^{-1} são atribuídas aos estiramentos C=C do anel aromático (SHAFIEI *et al.*, 2018; ZHU *et al.*, 2018; AHMED *et al.*, 2019).

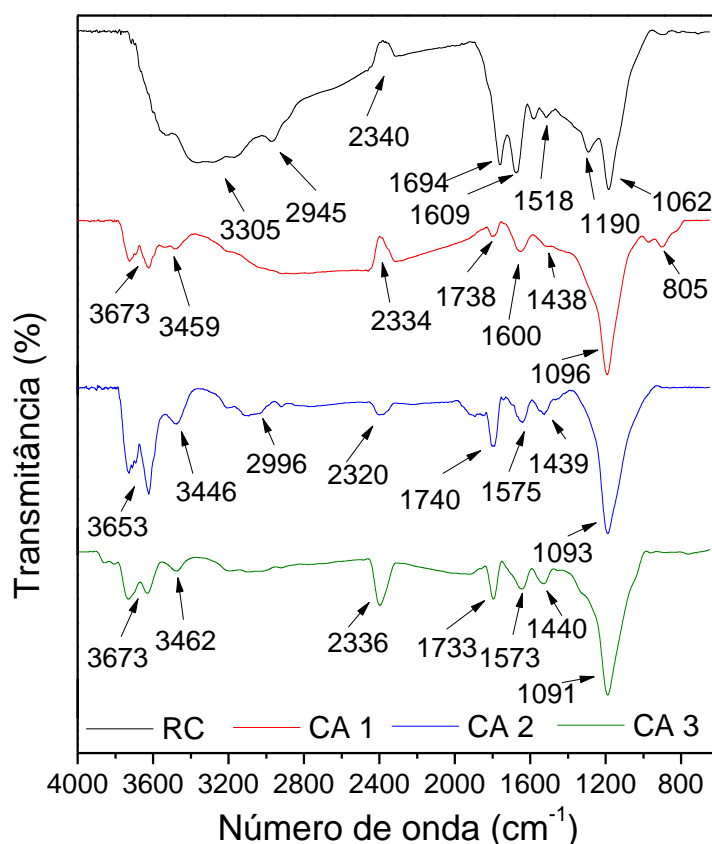


Figura 28. Espectros de FTIR do resíduo carbonáceo e das amostras de carvões ativados.

As bandas entre 1470 - 1430 cm^{-1} podem ser atribuídas às vibrações da ligação assimétrica C-H (ZHU *et al.*, 2018). A banda próxima a 1050-1200 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento da ligação C-O presente em álcoois, éteres, ésteres, ácidos carboxílicos, anidridos (ZHU *et al.*, 2018; ONG *et al.*, 2020). E, por fim, a banda entre 840 – 790 cm^{-1} pode ser atribuída à ligação C-H do grupo CH_3 (YANG *et al.*, 2007; SHAFIEI *et al.*, 2018).

A maioria dos grupos oxigenados são sítios ativos potenciais, o que contribui para adsorção de VOCs hidrofílicos sobre a superfície do carvão ativado que contém esses grupos superficiais (ZHANG, X. *et al.*, 2017). De acordo com o estudo de Zhang, X. *et al.* (2017), os grupos funcionais presentes na superfície dos adsorventes têm influência direta na adsorção dos VOCs. A grande área superficial específica e o tamanho reduzido dos poros facilitam a adsorção, enquanto a influência dos grupos funcionais está associada com a polaridade dos VOCs. Os grupos ácidos, tais como carboxila, lactona e anidrido, tendem a adsorver VOCs polares, enquanto os grupos básicos, tais como pirona, cromeno, e quinonas, tendem a adsorver VOCs não polares.

A presença dos grupos oxigenados na superfície dos carvões ativados, como o ácido carboxílico, anidrido, lactona, carboxila, tornam a sua superfície polar. A polaridade do adsorvente é um fator importante que ajuda no melhor desempenho e comportamento da adsorção dos VOCs. Entretanto, outras propriedades devem ser levadas em consideração, como por exemplo a polarizabilidade das moléculas de VOCs.

5.2.2 Estudo da adsorção de VOCs

Os resultados obtidos na adsorção de VOCs são mostrados na Figura 29, os quais apresentam a quantidade de VOCs adsorvida (mg) por grama de carvão ativado. Os carvões ativados adsorveram efetivamente os VOCs estudados, com capacidade máxima de adsorção de até 212 mg g^{-1} no caso do diclorometano.

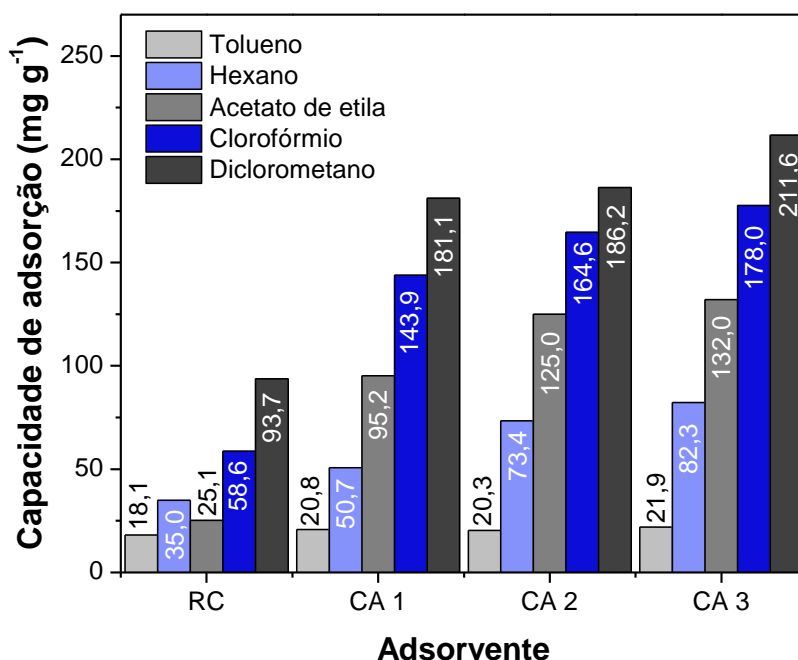


Figura 29. Adsorção de VOCs (mg g^{-1}) na temperatura de $30^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, determinados por análise termogravimétrica, utilizando nitrogênio como gás diluente.

Lemos *et al.* (2012) fizeram um estudo da remoção de compostos orgânicos voláteis clorados, utilizando como adsorventes um carvão ativado comercial, um carvão modificado por tratamentos oxidativos com persulfato de amônio e um carvão modificado por tratamento oxidativo com ácido nítrico, no qual alcançaram adsorções de 111,1, 116,4 e 123,9 mg g^{-1} de diclorometano, e 203,1, 205,0 e 213,4 mg g^{-1} de clorofórmio, respectivamente. A eficiência na adsorção dos VOCs foi atribuída às propriedades texturais, posto que os carvões apresentaram áreas BET entre 927 e 856 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, e volume de microporos entre 0,36 e 0,33 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$. A presença dos grupos funcionais de superfície, como o ácido carboxílico, anidrido, lactona, pirona, fenol e a carbonila, também influenciaram na capacidade de adsorção dos VOCs. Esses resultados são semelhantes aos aqui obtidos, porém as maiores capacidades de adsorção foram observadas para o diclorometano, ao invés do clorofórmio, sugerindo a influência das propriedades dos adsorventes.

Yao *et al.* (2020) fizeram um estudo da competitiva de adsorção de uma mistura de VOCs emitidos durante a produção de ácido cítrico, utilizando como adsorbente um carvão ativado obtido a partir do resíduo derivado da produção de ácido cítrico ativado com ácido fosfórico. Dentre os VOCs em estudo, o acetato de etila apresentou adsorção individual de 40,5 mg g^{-1} , com temperatura de reação a 45°C e adsorção próxima a 60,0 mg g^{-1} , com temperatura de reação a 25°C . A área superficial BET e o

volume total de poros do carvão foi de $786 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e de $0,71 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, respectivamente. Entretanto, este carvão apresentou poucos grupos de superfície contendo oxigênio, devido a uma possível decomposição dos mesmos a partir do método de síntese dos carvões ativados.

Hsu *et al.* (2014) utilizaram como adsorvente um carvão ativado obtido a partir da matéria-prima de sementes de *Jatropha curcas* e ativado com NaOH. O carvão apresentou elevada área superficial BET, sendo $1758 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e volume de poros de $0,92 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Os grupos de superfície presentes no carvão foram: hidroxila, carbonila, ácido carboxílico, fenol, éter e éster. O estudo da adsorção dos VOCs foi realizado com variação da pressão relativa, no qual obteve-se adsorção de 150 e próximo a 200 mg g^{-1} de clorofórmio, e 125 e 150 mg g^{-1} de diclorometano, com pressão relativa de 0,1 e 0,5, respectivamente.

Li *et al.* (2020) afirmam que o carvão ativado tratado com bases tem uma área superficial aumentada, e o carvão ativado tratado com ácidos tem o aumento dos grupos funcionais superficiais. Tanto o uso de bases quanto de ácidos aumenta a capacidade de adsorção de VOCs. No entanto, os carvões tratados com bases aumentam sua hidrofobicidade e são adequados para a adsorção de VOCs hidrofóbicos.

Os valores de adsorção de VOCs obtidos para os carvões ativados em estudo são comparáveis, ou até mesmo superiores, aos valores de adsorção observados na literatura, comprovando a potencialidade desses carvões ativados como adsorventes alternativos para remoção de VOCs gerados em ambientes industriais, domésticos ou urbanos.

Dentre as amostras avaliadas, observa-se que o resíduo carbonáceo (RC) apresentou a menor capacidade de adsorção aos VOCs em estudo, alcançando uma adsorção de até 94 mg g^{-1} . Isto ocorre, pois a amostra RC apresenta uma baixa área superficial, bem como baixo volume de poros, o que evidencia a necessidade da etapa de pirólise, onde são favorecidos o desenvolvimento e a desobstrução da estrutura porosa, melhorando, assim, a capacidade de adsorção aos VOCs.

Os carvões ativados CA 2 e CA 3 apresentaram as maiores capacidades de adsorção, o que pode estar relacionado às propriedades intrínsecas associadas à elevada área superficial e ao maior volume de microporos presentes nas amostras, de modo que a maior área superficial favorece um maior local disponível para a adsorção.

A Figura 30 mostra a correlação entre a capacidade de adsorção e as propriedades texturais dos carvões ativados.

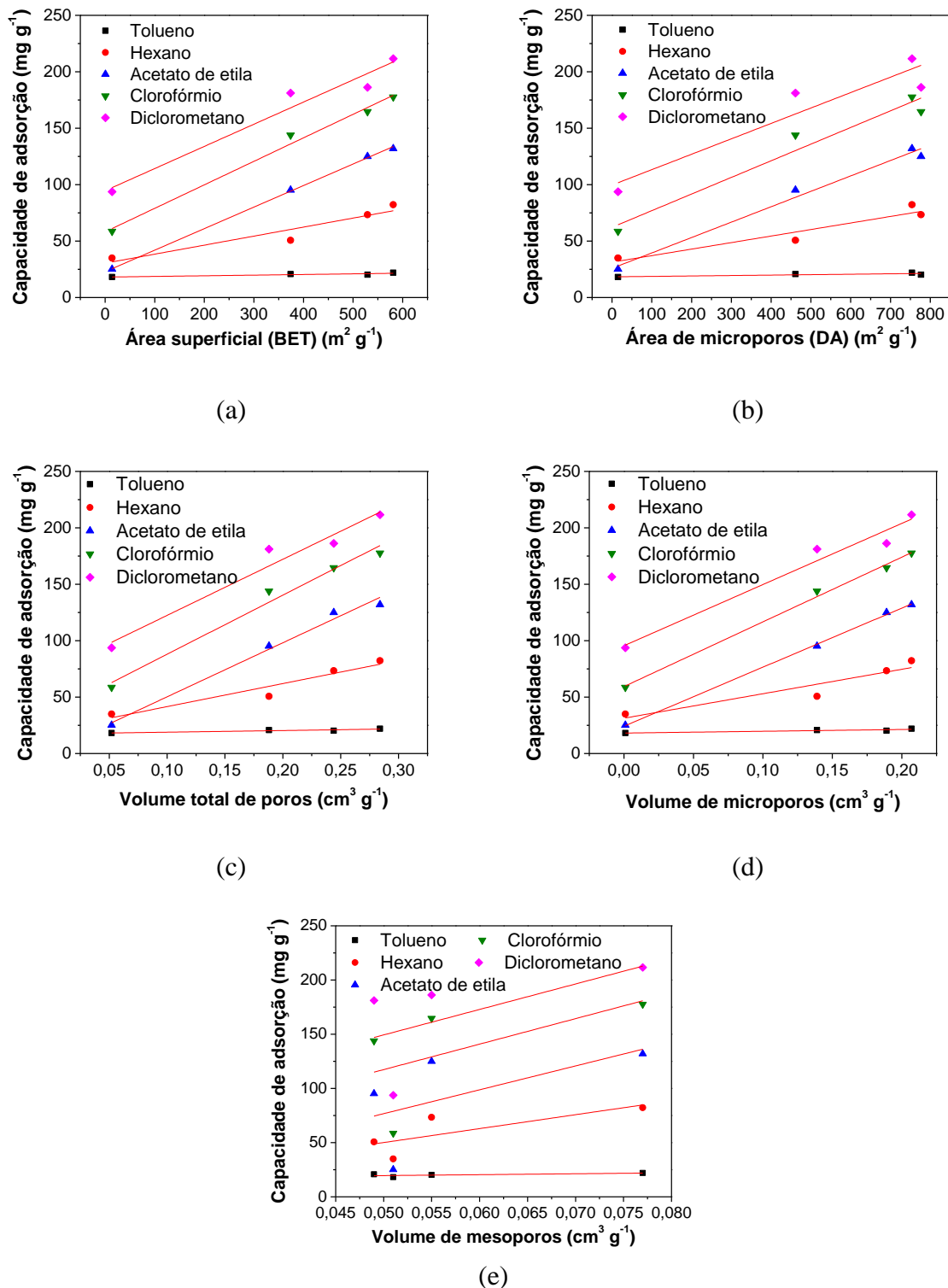


Figura 30: Correlação linear da capacidade de adsorção sobre a. área superficial BET; b. área de microporos DA; c. volume total de poros; d. volume de microporos; e. volume de mesoporos.

Os resultados demonstram que a capacidade de adsorção possui uma boa relação linear com a área superficial BET e DA, como visto nas Figuras 30.a e b.

Os coeficientes de correlação da regressão linear pelo método dos mínimos quadrados para o acetato de etila, clorofórmio e diclorometano foram maiores que 0,93, indicando que a capacidade de adsorção desses VOCs aumenta com o aumento da área superficial BET. Os menores coeficientes de correlação da regressão linear foram observados para o tolueno e hexano, $r^2 = 0,7578$ e $0,8553$, respectivamente.

A capacidade de adsorção também apresentou uma boa relação linear com o volume total de poros (Figura 30.c), com coeficientes de correlação da regressão linear maiores que 0,94 para o acetato de etila, clorofórmio e diclorometano. No entanto, o tolueno e o hexano apresentaram coeficientes de correlação linear de 0,8109 e 0,8876, respectivamente.

O aumento da área superficial, bem como o aumento do volume total de poros, favorece o aumento da capacidade de adsorção dos VOCs, de modo que o acetato de etila, clorofórmio e diclorometano apresentaram as melhores correlações lineares.

De acordo com a Figura 30.d, a capacidade de adsorção apresenta uma boa relação linear com o volume de microporos, de modo que os coeficientes de correlação da regressão linear foram maiores que 0,95, para o acetato de etila, clorofórmio e diclorometano. O tolueno e hexano apresentaram coeficientes de correlação da regressão linear maiores que 0,81.

A capacidade de adsorção não apresentou boa linearidade com o volume de mesoporos, de modo que os coeficientes de correlação da regressão linear foram inferiores a 0,39. Deste modo, é possível inferir que os mesoporos são utilizados como canais de acesso dos VOCs até os microporos. Esses resultados estão em concordância com o estudo de Li *et al.* (2020), que afirma que os microporos fornecem o principal local de adsorção, enquanto os mesoporos aumentam a difusão dos VOCs.

De acordo com o estudo feito por Zhang, X. *et al.* (2017), um outro fator que impacta diretamente na adsorção de VOCs sobre adsorventes carbonáceos é a polaridade molecular dos VOCs. Geralmente, os VOCs polares tendem a ser adsorvidos sobre adsorventes que apresentam em sua superfície os grupos polares, enquanto VOCs não polares tendem a ser adsorvidos sobre os adsorventes sem a presença de grupos de superfície polares.

Os adsorvatos com menores capacidades de adsorção nos carvões ativados em estudo foram o tolueno, que tem baixa polaridade, momento dipolo 0,36 D, e o hexano, que é apolar. No entanto, o acetato de etila é o adsorvato de maior momento de dipolo, conforme a Tabela 9, mas a capacidade de remoção observada não foi a maior sobre as amostras estudadas. Esse fato indica que a capacidade de adsorção não é definida apenas pela combinação das propriedades do adsorvente com a polaridade do adsorvato. Outras propriedades dos VOCs, como o ponto de ebulição, polarizabilidade e o diâmetro cinético, também podem influenciar na capacidade de adsorção.

As Figuras 31, 32 e 33 mostram a correlação da capacidade de adsorção com as propriedades dos VOCs. As propriedades físico químicas dos adsorvatos estão apresentadas na Tabela 9.

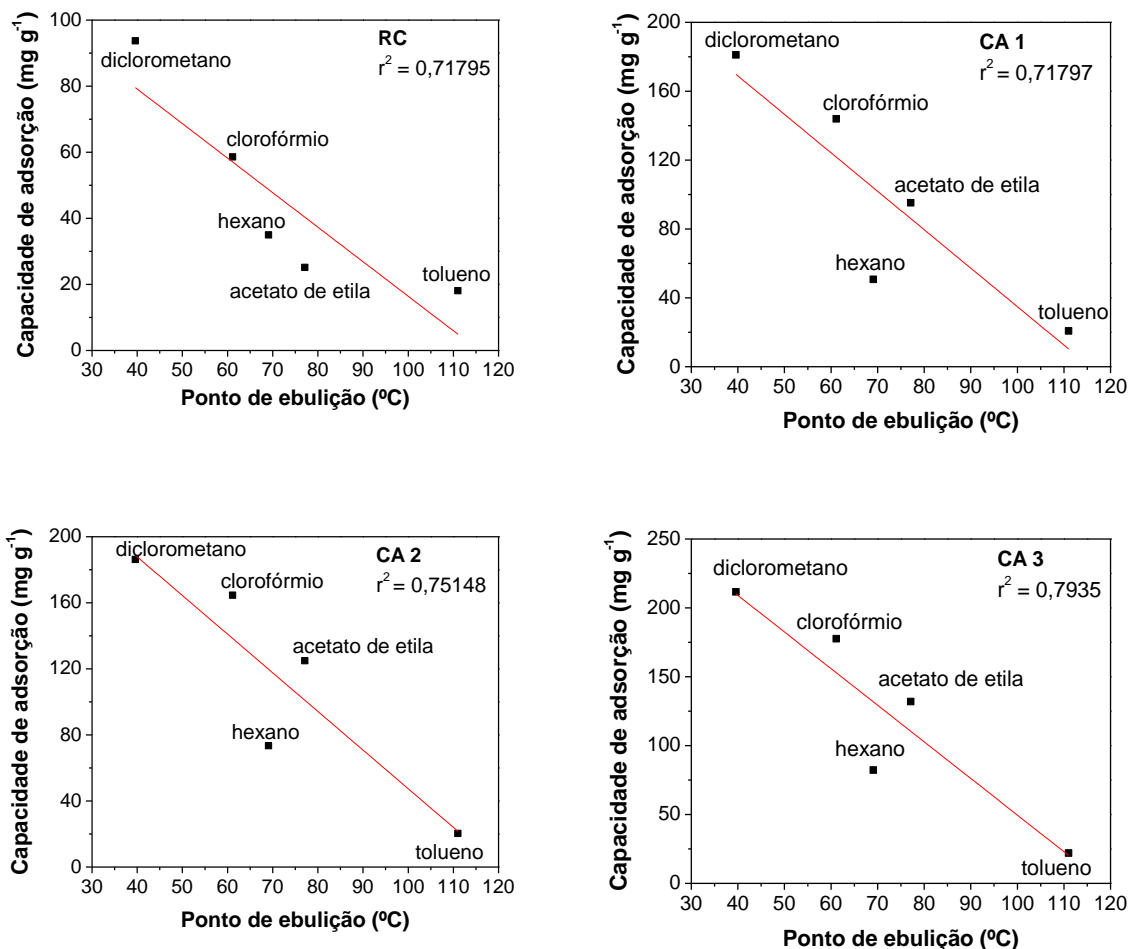


Figura 31. Correlação da capacidade de adsorção com o ponto de ebulição dos VOCs.

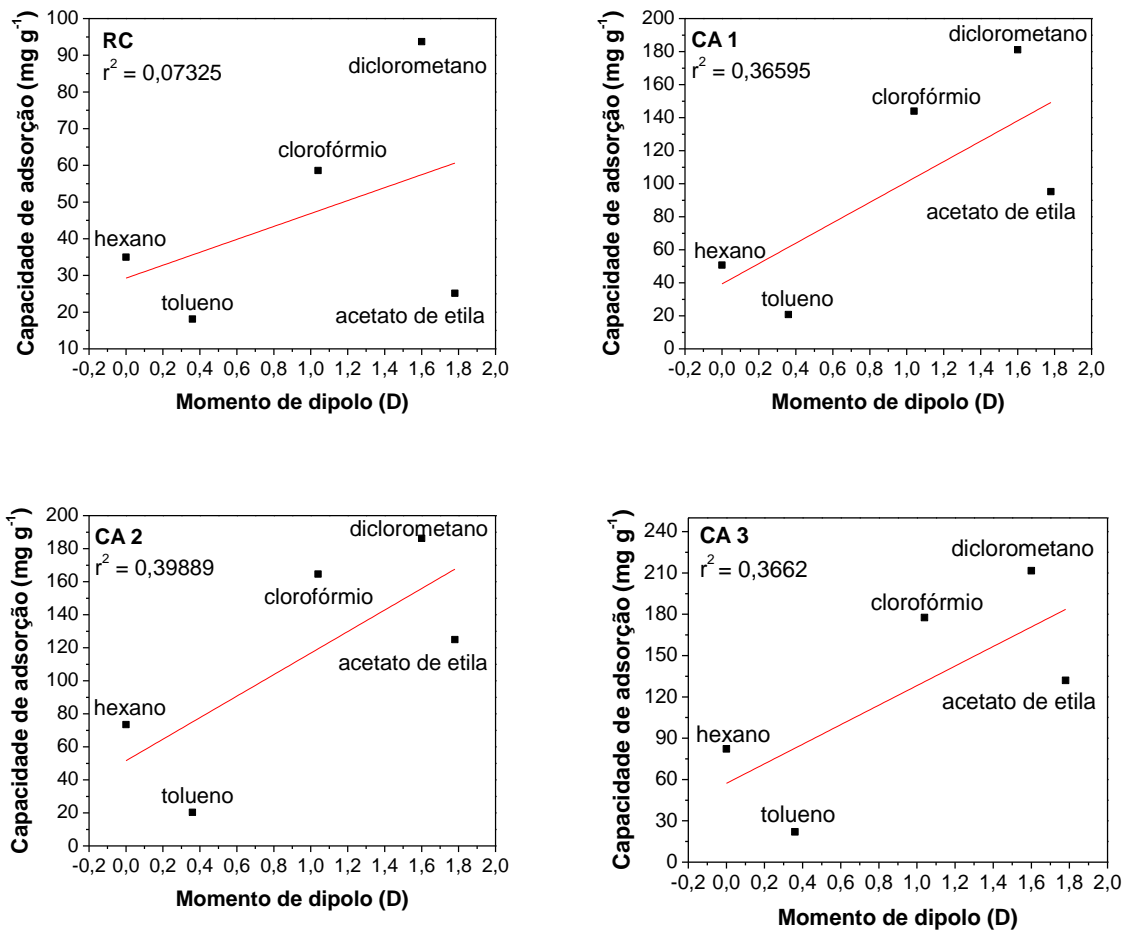


Figura 32. Correlação da capacidade de adsorção com o momento de dipolo dos VOCs.

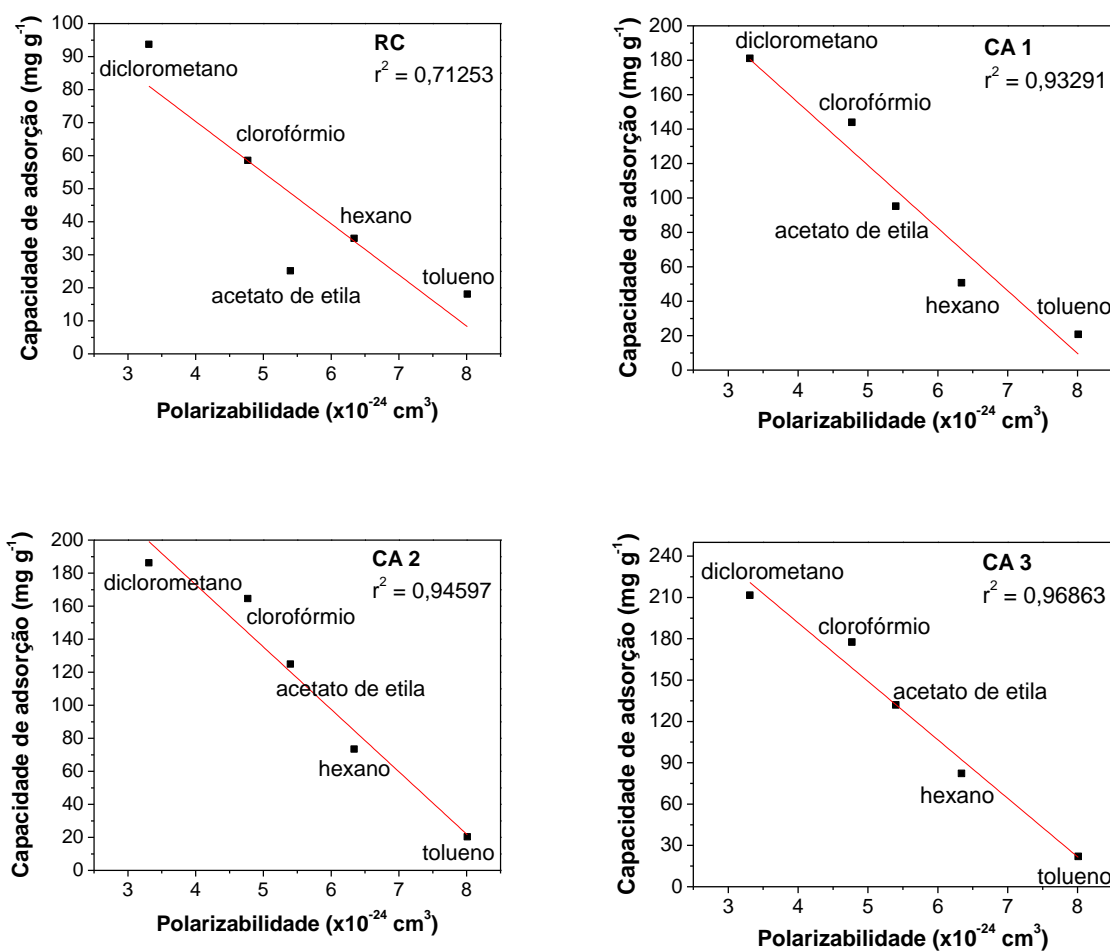


Figura 33. Correlação da capacidade de adsorção com a polarizabilidade dos VOCs.

As Figuras 31 a 33 evidenciam a diferença na adsorção dos VOCs entre o RC e os carvões ativados. Embora, em todos os casos, os organoclorados sejam preferencialmente adsorvidos, o comportamento é praticamente invertido em relação à adsorção do acetato de etila e do hexano. Observa-se, também, que em geral as relações apresentadas são menos claras sobre o RC, que sempre apresenta r^2 inferiores aos calculados para os carvões. Por outro lado, observa-se nas Figuras 30 (de a - e), que a adsorção do tolueno não parece ser afetada pelas propriedades texturais dos adsorventes. Esse comportamento pode estar associado ao mais alto ponto de ebulição do tolueno, que pode simplesmente se condensar sobre a superfície nas condições dos experimentos, não sendo, assim, significativamente afetado nem pela textura, nem pela natureza dos grupos funcionais de superfície.

De acordo com as Figuras 31 a 33, os melhores coeficientes de correlação da regressão linear pelo método dos mínimos quadrados foram conferidos para a

correlação da capacidade de adsorção com a polarizabilidade dos VOCs (Figura 33), no qual os coeficientes de correlação da regressão linear foram maiores que 0,93 para os carvões ativados. Observa-se que a capacidade de adsorção diminui com o aumento da polarizabilidade dos VOCs. Moléculas muito polarizáveis podem se distorcer muito significativamente na presença de grupos funcionais diversos presentes nos carvões, podendo ocupar mais de um sítio e, assim, saturar mais rapidamente a superfície.

Os menores coeficientes de correlação da regressão linear foram da correlação da capacidade de adsorção com o momento de dipolo dos VOCs (Figura 32), com coeficientes de correlação da regressão linear entre 0,36 e 0,39 para os carvões ativados. No entanto, pode-se depreender que moléculas maiores, como o acetato de etila, tenham menor acessibilidade à superfície microporosa, ainda que tenham momento de dipolo maior do que os organoclorados testados.

A correlação da capacidade de adsorção com o ponto de ebulição dos VOCs (Figura 31) apresentou coeficientes de correlação da regressão linear entre 0,71 e 0,79. Embora esses valores não possibilitem a verificação de uma relação mais precisa, observa-se que há uma clara tendência à redução da capacidade de adsorção com o ponto de ebulição dos VOCs.

Os VOCs clorados foram os que apresentaram maior adsorção nos carvões ativados estudados, caracterizados por possuírem uma gama de grupos oxigenados polares na sua superfície. Isso pode estar relacionado à elevada polaridade das moléculas, associado ao menor ponto de ebulição (ZHANG *et al.*, 2019), menor polarizabilidade, bem como a geometria molecular, que facilita a adsorção nos microporos.

Em conjunto com as propriedades dos adsorvatos, a presença dos grupos de superfície oxigenados nos carvões ativados torna sua superfície polar, de modo que colaboram para efetiva adsorção dos VOCs clorados.

O diclorometano apresentou a melhor capacidade de adsorção nos carvões ativados em estudo, comparado ao clorofórmio, o que pode estar associado a uma maior polaridade, menor ponto de ebulição, menor polarizabilidade, bem como ao menor diâmetro cinético, já que os carvões ativados possuem estrutura microporosa predominante.

O carvão ativado CA 3 apresentou as melhores capacidades de adsorção do adsorvato diclorometano dentre as outras amostras estudadas. Neste sentido, o CA 3

foi selecionado para realizar o estudo da adsorção com variação de temperatura. Os testes de adsorção foram realizados nas temperaturas de 30, 35, 40 e 45°C, e os resultados obtidos estão apresentados na Figura 34.

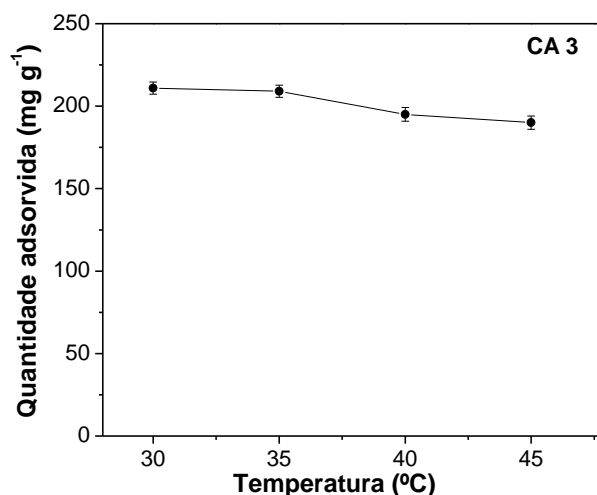


Figura 34. Efeito da temperatura na adsorção do diclorometano.

A variação de temperatura de adsorção é um dos parâmetros operacionais mais importantes, pois a adsorção é um fenômeno exotérmico. Embora haja uma relativa estabilidade na faixa de 30 - 40°C, o aumento de temperatura de 30 para 45°C leva à redução da capacidade de adsorção de 211,6 (30°C) para 190,7 mg g⁻¹ (45°C).

Outro fator que deve ser levado em consideração na escolha do adsorvente é a capacidade de reutilização do mesmo após a adsorção do VOC. Nesse sentido, foram realizados testes de reutilização do adsorvente, nos quais a amostra CA 3 foi submetida a 10 ciclos sucessivos de adsorção de diclorometano. A Figura 35 apresenta os 10 ciclos de adsorção.

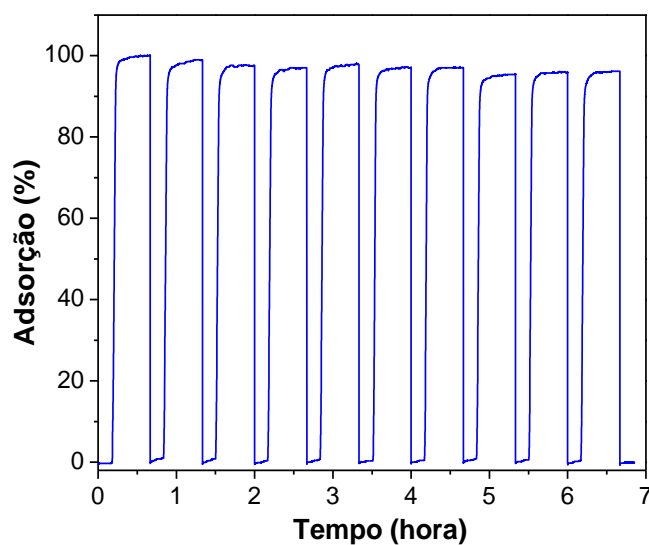


Figura 35. Adsorção do diclorometano na amostra CA 3 durante 10 ciclos sucessivos por 30 minutos na temperatura de 30°C.

A Figura 35 mostra que a capacidade de adsorção de diclorometano, na amostra de carvão ativado CA 3, diminuiu em 1% do ciclo 1 para o ciclo 2, e em 4% do ciclo 1 para o ciclo 10. O teste de reciclo mostra a estabilidade em 10 ciclos e a capacidade de reutilização do CA 3 frente à adsorção do diclorometano. A redução da capacidade de adsorção em 4% no total de 10 ciclos de reutilização está dentro do erro experimental, não afetando a sua eficiência na adsorção.

6 HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA DO FURFURAL

6.1 MATERIAIS E MÉTODOS

Toda a parte experimental, preparação dos catalisadores, teste catalítico, e todas as caracterizações foram realizadas no Laboratório de Catálise e Materiais (LabCat), no Instituto de química da Universidade Federal da Bahia (UFBA) e no Laboratório Multitarefas (LabMulti) localizado no Centro Interdisciplinar de Energia e Ambiente (CIEnAm) da Universidade Federal da Bahia (UFBA).

6.1.1 Preparação dos catalisadores

Os catalisadores foram sintetizados pelo método da combustão, que é uma técnica simples, rápida e que favorece o consumo total dos reagentes. Dessa forma, são obtidos materiais com elevado grau de pureza e partículas com tamanhos pequenos e uniformes, liberando apenas efluentes gasosos (NO_2 , CO_2 e H_2O), que podem ser tratados ou reaproveitados (MCKITTRICK *et al.*, 1999). Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar – 98,5%), $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Isofar – 98-102%), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Neon PA – 98-102%) e $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ (Synth – 99-100,5%).

A proporção de cada reagente utilizado na síntese dos catalisadores foi calculada de acordo com a teoria dos propelentes e explosivos, que faz uso das valências dos elementos reativos, de modo a favorecer a relação oxidante/combustível = 1 (JAIN, ADIGA e VERNEKER, 1981).

As reações de combustão foram realizadas em cápsulas de porcelana, onde os reagentes foram misturados, com auxílio de um pistilo, formando uma pasta homogênea, a qual foi levada à mufla pré-aquecida na temperatura de 400°C para autoignição, permanecendo por 20 minutos, a fim de garantir a total eliminação dos voláteis. Após esse período, resfriou-se até a temperatura ambiente e o material final foi desaglomerado em almofariz de ágata. A Figura 36 representa o esquema de preparo dos catalisadores.

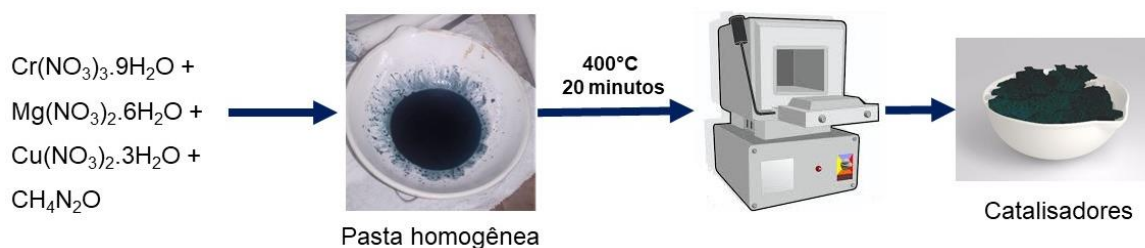
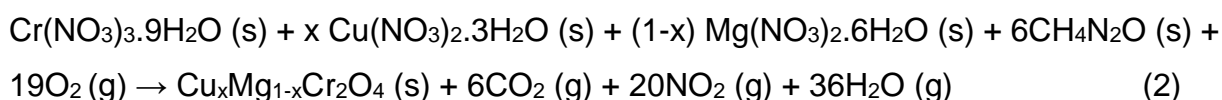


Figura 36. Esquema do preparo dos catalisadores pelo método da combustão.

Os catalisadores de cobre e magnésio foram sintetizados a fim de se obter diferentes teores de cobre e magnésio, mantendo a proporção molar $M\text{Cr}_2\text{O}_4$ ($M = \text{Mg}^{2+}$ e/ou Cu^{2+}). Neste sentido, preparou-se os seguintes catalisadores: MgCr_2O_4 , CuCr_2O_4 , $\text{Cu}_{0,25}\text{Mg}_{0,75}\text{Cr}_2\text{O}_4$, $\text{Cu}_{0,50}\text{Mg}_{0,50}\text{Cr}_2\text{O}_4$ e $\text{Cu}_{0,75}\text{Mg}_{0,25}\text{Cr}_2\text{O}_4$. A proporção de cada reagente foi calculada de acordo com a equação 2.



Em que $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ e $1,0$. As massas empregadas para obter 5 gramas de cada catalisador são apresentadas na Tabela 12.

Tabela 12. Massas de reagentes empregadas na preparação de 5 gramas de catalisadores.

Composição nominal	Massa de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (g)	Massa de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (g)	Massa de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (g)	Massa de ureia (g)
MgCr_2O_4	6,6776	–	21,1210	9,3682
$\text{Cu}_{0,25}\text{Mg}_{0,75}\text{Cr}_2\text{O}_4$	4,7316	1,4892	20,0159	8,8787
$\text{Cu}_{0,50}\text{Mg}_{0,50}\text{Cr}_2\text{O}_4$	3,0259	2,8590	19,1654	8,5012
$\text{Cu}_{0,75}\text{Mg}_{0,25}\text{Cr}_2\text{O}_4$	1,4479	4,0871	18,3142	8,1233
CuCr_2O_4	–	5,2159	17,5687	7,7739

Os catalisadores foram preparados com vistas à obtenção de estruturas do tipo espinélio, de modo que a notação dos catalisadores está apresentada como cromitas ($M\text{Cr}_2\text{O}_4$), o termo espinélio refere-se a minerais que possuem fórmula geral do tipo AB_2O_4 , onde A representa cátions que ocupam sítios tetraédricos e B cátions que ocupam sítios octaédricos e os ânions de oxigênio formam a estrutura cúbica (PARK *et al.*, 2020).

No entanto, sabe-se que a cromita de cobre normalmente se consiste em misturas de diferentes fases e não é um espinélio tradicional. Ainda assim, sua estrutura deriva da estrutura do tipo espinélio por distorção tetragonal, por causa do efeito de distorção tetragonal Jahn-Teller do cobre e da forte tendência do cromo (III) em ocupar sítios octaédricos (ROY E GHOSE, 1999; TARANTINO *et. al.*, 2016).

O método de combustão utilizado no preparo dos catalisadores favorece um ambiente redutor e, por sua vez, a atmosfera redutora favorece a redução do cobre a Cu (I) (CHIU *et al.*, 2011), ou seja, espera-se a formação majoritária da fase CuCrO₂ ao invés da fase CuCr₂O₄ nos catalisadores.

6.1.2 Caracterização dos catalisadores

A composição química dos catalisadores foi determinada por espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de energia, utilizando um aparelho EDX-720 (Shimadzu), com fonte de radiação de ródio, operando a 15 kV (Na a Sc) ou 50 kV (Ti a U), e fenda colimadora de 10 mm, no modo semiquantitativo, utilizando amostra na forma de pó.

A análise de difração de raios X foi realizada em um equipamento da Shimadzu XRD-6000, utilizando fonte de radiação monocromática de Cu-K α ($\lambda = 1,5408 \text{ \AA}$), com tensão de 40 kV, corrente de 30 mA, varredura com $2\theta = 5$ a 80° e velocidade de 2° min^{-1} . A identificação das fases foi realizada com o auxílio do *software HighScore Plus v.4.9.0* com os dados de referência da base de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*).

O tamanho médio de partículas foi calculado de acordo com a equação de Scherrer (3) (BURTON *et al.*, 2009).

$$D_c = \frac{K \times \lambda}{\beta \times \cos \theta} \quad (3)$$

Em que:

D_c é o tamanho médio das partículas (nm);

K é a constante de Scherrer, 0,91;

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

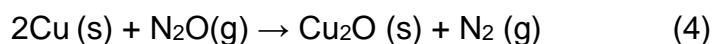
β é a largura à meia altura do pico de difração (radiano);

θ é o ângulo de Bragg (radiano).

As análises de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas em um espectrômetro Perkin Elmer Spectrum 400 MIR-NIR. Os catalisadores foram misturados com KBr em uma razão de massa de aproximadamente 1%. Em seguida, a mistura foi macerada e, com auxílio de uma prensa hidráulica, aplicou-se uma pressão de 80 kN, obtendo-se as amostras na forma de pastilha. Os espectros foram coletados na faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} e 16 varreduras.

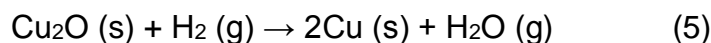
As propriedades redox foram determinadas por Redução Termoprogramada com hidrogênio (TPR- H_2). As análises foram realizadas em um equipamento Micromeritics, modelo Chemsorb 2720, equipado com um detector de condutividade térmica. Inicialmente, as amostras (cerca de 10 mg) foram submetidas a um pré-tratamento oxidativo a 300°C, com razão de aquecimento de 10°C min^{-1} sob fluxo de 30 mL min^{-1} de ar sintético (20% de ar sintético em N_2) por 1h. Em seguida, as amostras foram resfriadas até temperatura de 25°C, e iniciou-se a redução termoprogramada, submetendo-as à aquecimento até 1000°C com rampa de 10°C min^{-1} sob fluxo da mistura redutora (10% de H_2 em argônio (Ar)) a uma vazão de 30 mL min^{-1} . O consumo de hidrogênio foi monitorado pelo sinal gerado no detector de condutividade térmica, utilizando o *software ChemisoftTPx* e os cálculos foram realizados a partir da análise de padrão de hidrogênio.

A área metálica foi analisada utilizando um equipamento da Micromeritics, modelo Chemsorb 2720, equipado com um detector de condutividade térmica, e utilizando o método de decomposição por N_2O , de acordo com Vargas-Hernández *et al.* (2014). Esse método baseia-se na formação de uma monocamada de Cu_2O por oxidação de Cu^0 com um fluxo de N_2O , de acordo com a equação (4).



Antes da análise, o catalisador foi reduzido sob fluxo de 50 mL min^{-1} de H_2 puro (99,999%) a 300°C, rampa de 10°C min^{-1} por 1h, simulando as mesmas condições de redução utilizadas antes do teste catalítico. Em seguida, a amostra foi resfriada até a temperatura de 60°C sob fluxo de 30 mL min^{-1} de hélio. A oxidação de Cu (0) a Cu (I) foi realizada por quimissorção de N_2O (10% vol N_2O em He) a 60°C por 1 hora. Após esse procedimento, o catalisador foi resfriado até a temperatura de 25°C sob fluxo de 30 mL min^{-1} de Ar. Em seguida, iniciou-se a redução termoprogramada de H_2 ,

aquecendo-se o catalisador até a temperatura de 300°C com rampa de 10°C min⁻¹, sob fluxo de 30 mL min⁻¹ de H₂ (10% de H₂ em Ar), a fim de reduzir a superfície recentemente oxidada, de acordo com a equação (5).



A área metálica foi calculada com base na equação (6) proposta por Li, F. *et al.* (2016).

$$S_m = \frac{n_a \times N \times n}{n_s} \quad (6)$$

Em que:

n_a é a quantidade adsorvida (mol g⁻¹_{cat});

N é o número de Avogadro;

n é o de átomos metálicos por molécula adsorvida;

n_s é o número de átomos na superfície por unidade de área, Cu = 1,47 x 10¹⁹ átomos m⁻².

A análise textural dos catalisadores foi realizada por adsorção e dessorção de N₂ a -196,15°C, utilizando o equipamento ASAP 2020 da Micromeritics, numa faixa de pressão relativa P/P₀ de 1x10⁻⁷ a 0,99. Antes das análises, as amostras foram submetidas a um pré-tratamento de limpeza, na temperatura de 300°C, por um tempo de 3h em 5 µmHg de vácuo. A área superficial específica foi avaliada pelo método de *Brunauer, Emmett, Teller* (BET), usando os dados de adsorção na faixa de pressão relativa de 0,05 a 0,2. A área de microporos foi calculada utilizando o método de *Dubinin-Radushkevich* (DR). A área de mesoporos foi calculada utilizando o método de *Barret, Joyner e Halenda* (BJH). A distribuição de tamanho de poro foi calculada usando a Teoria do Funcional de Densidade não Local (NLDFT), usando o modelo de poros em fenda para cálculo dos diferentes tamanhos de poro.

A densidade (ρ) dos catalisadores foi determinada utilizando um picnômetro a gás da Micromeritics AccuPyc II 1340, calculada por variação da pressão do gás em uma câmara com volume conhecido. O gás utilizado foi o hélio, uma vez que esse gás, além de ser inerte, penetra facilmente nos poros da amostra, devido ao pequeno tamanho atômico, permitindo determinar o volume do sólido com mais precisão. Antes

de iniciar a análise, a amostra foi submetida a um processo de desgaseificação, que consiste em repetidas purgas com gás hélio (10 purgas). Cada análise foi feita com um total de 10 ciclos.

A morfologia superficial dos catalisadores foi avaliada utilizando um microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo Hitachi S-3400N, com voltagem de aceleração de 15,0 kV e distância de foco entre 5,2 - 5,6 mm. A faixa de magnificação utilizada durante as análises foi de 10.0 e 15.0k.

6.1.3 Teste catalítico: hidrogenação seletiva de furfural a álcool furfurílico

Os catalisadores foram avaliados na reação de hidrogenação de furfural (FF) em fase vapor, em unidade de bancada, em um reator de quartzo de leito fixo em U (10 mm diâmetro interno). O catalisador (150 mg) foi inicialmente reduzido *in situ* sob fluxo de 50 mL min⁻¹ de H₂ puro (99,999%) a 300°C, rampa de 10°C min⁻¹, por 1h e, em seguida, foi resfriado até a temperatura de reação selecionada sob fluxo de H₂ puro.

As reações foram realizadas utilizando o gás de arraste hélio em um fluxo de 40 mL min⁻¹, junto com 10 mL min⁻¹ de gás H₂, passando pelo saturador contendo furfural. O saturador foi mantido aquecido, com o auxílio de um banho termostático circulante. 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 transferência, 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 coluna 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 com coluna capilar Carbowax (25,0 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 (hélio) = 1,45 mL min⁻¹; temperatura do injetor = 200°C; temperatura do detector = 200°C.

O programa de temperatura do forno adotado foi: 30°C durante 7 minutos, aumentando 10°C min⁻¹ até 155°C, com patamar de 2 minutos e, em seguida, aumentado a 20°C min⁻¹ até 200°C, permanecendo nessa temperatura por 1 minuto.

A Figura 37 representa o esquema do teste catalítico da reação de hidrogenação de furfural.

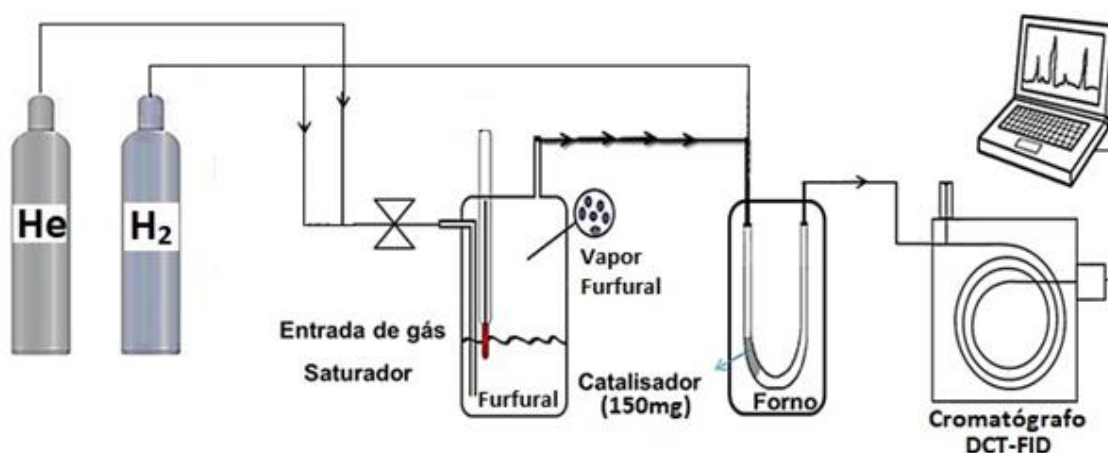


Figura 37. Esquema do teste catalítico da reação de hidrogenação de furfural.

A conversão, seletividade e rendimento foram calculadas e são definidas nas seguintes equações 7 a 9:

$$\text{Conversão (\%)} = \frac{n_{\text{furfural,convertido}}}{n_{\text{furfural,entrada}}} \times 100 \quad (7)$$

$$\text{Seletividade (\%)} = \frac{n_{\text{álcool furfurílico,formado}}}{n_{\text{furfural,convertido}}} \times 100 \quad (8)$$

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{n_{\text{álcool furfurílico,formado}}}{n_{\text{furfural,entrada}}} \times 100 = \frac{\text{Conversão} \times \text{Seletividade}}{100} \quad (9)$$

Em que:

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

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

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

$n_{\text{álcool furfurílico,formado}}$ é a quantidade de matéria, em mol, de álcool furfurílico na saída do reator.

6.1.3.1 Otimização das condições experimentais da reação de hidrogenação catalítica de furfural (FF) a álcool furfurílico (AF)

Foi realizado um estudo da variação das diferentes condições reacionais (vazão total gasosa (F), velocidade espacial horária gasosa (*gas hourly space velocity* - GHSV), razão molar H₂/FF, temperatura de reação (T) e temperatura de redução dos catalisadores (T_{red})), a fim de se obter a melhor condição experimental para a reação de hidrogenação de furfural, ou seja, uma condição que favoreça a elevada conversão de furfural, maiores rendimentos e seletividade a álcool furfurílico.

Desse modo, no estudo da vazão total de gás (F) utilizou-se massa de catalisador (W) de 150 mg, temperatura de reação (T) a 220°C e razão molar H₂/FF = 10,7 constantes, e variou-se a vazão total (F) em F= 10, 30 e 50 mL min⁻¹, de modo que apenas a vazão de gás de arraste inerte (hélio) foi variada volumetricamente nas condições reacionais em 0, 20 e 40 mL min⁻¹.

No estudo da velocidade espacial (GHSV), manteve-se constante a massa de catalisador (W) de 150 mg, temperatura de reação a 220°C, razão molar H₂/FF de 10,7 e a vazão total (F) = 50 mL min⁻¹. As velocidades espaciais adotadas foram: GHSV = 4,1, 6,9 e 9,9 h⁻¹, de modo que apenas a vazão molar de furfural (F_{furfural}) foi variada em, 0,94, 1,6 e 2,3 mmol h⁻¹, respectivamente.

A velocidade espacial (GHSV) foi calculada de acordo com a equação 10:

$$GHSV = \frac{F_{reagente}}{m_{cat}} \times d_{cat} \quad (10)$$

Em que:

$F_{reagente}$ é a vazão volumétrica do reagente furfural (mL min⁻¹);

d_{cat} é a densidade do catalisador (g cm⁻³);

m_{cat} é a massa do catalisador (g).

O estudo de variação da razão molar H₂/FF utilizou as condições experimentais constantes: massa de catalisador (W) de 150 mg, temperatura de reação (T) a 220°C, vazão total (F) = 50 mL min⁻¹ e GHSV de 4,1 h⁻¹, e variou-se a razão molar H₂/FF em: 13,0, 19,5 e 26,0.

A temperatura de reação também foi avaliada e as condições experimentais constantes adotadas foram: massa de catalisador de 150 mg, vazão de furfural

(F_{furfural}) de $0,94 \text{ mmol h}^{-1}$, GHSV de $4,1 \text{ h}^{-1}$, vazão total (F) = 50 mL min^{-1} e razão molar H_2/FF de 26. Os testes catalíticos foram realizados variando a temperatura de reação em $180 - 300^\circ\text{C}$.

Por fim, avaliou-se a temperatura de redução (T_{red}) dos catalisadores utilizando as condições experimentais constantes: $W = 150 \text{ mg}$, $T = 220^\circ\text{C}$, $F_{\text{furfural}} = 0,94 \text{ mmol h}^{-1}$, razão molar $\text{H}_2/\text{FF} = 26$ e $\text{GHSV} = 4,1 \text{ h}^{-1}$. As temperaturas de redução (T_{red}) estudadas foram 250 , 300 e 350°C .

A massa do catalisador (150 mg) e as condições de redução (temperatura de 300°C , tempo de 1 hora e fluxo de 50 mL min^{-1} de H_2 puro ($99,999\%$)) foram mantidas constantes em todos os estudos, com exceção do último, em que se variou a temperatura de redução em 250 e 350°C para verificar a sua influência frente à atividade catalítica do catalisador na reação em estudo.

Após a otimização das condições reacionais, utilizando o catalisador modelo CuCr_2O_4 , a atividade catalítica dos catalisadores contendo magnésio foi avaliada em função do tempo de reação ($1 - 6\text{h}$), para avaliar a influência da presença do magnésio no catalisador de Cu-Cr.

Com o objetivo de obter informações sobre a desativação desses catalisadores durante a reação, foram realizados estudos por DRX, FTIR e determinação da área metálica dos catalisadores após os testes.

6.1.3.2 *Estudo do reciclo do catalisador*

O catalisador que apresentou o melhor desempenho catalítico na reação em estudo foi selecionado para fazer o estudo de reciclo. Neste sentido, o catalisador foi submetido à reação de hidrogenação do furfural a álcool furfurílico, denominada reação 1, seguido de três reciclos. No entanto, entre cada reciclo, o catalisador foi submetido a dois diferentes tipos de tratamento regenerativo, com o objetivo de avaliar o melhor tratamento regenerativo.

O tratamento regenerativo 1 foi realizado submetendo o catalisador, após a reação 1, a uma nova redução na temperatura de 300°C , sob fluxo de 50 mL min^{-1} de H_2 puro ($99,999\%$) por 1 hora. Em seguida, resfriou-se até temperatura de 220°C , iniciando a reação de hidrogenação seletiva do furfural a álcool furfurílico, denominada reciclo 1. Esse procedimento foi repetido para os reciclos 2 e 3.

O tratamento regenerativo 2 foi realizado submetendo o catalisador, após a reação 1, a um tratamento oxidativo, aquecendo a amostra até 300°C , sob fluxo de 30

mL min⁻¹ de ar sintético (20% de ar sintético em N₂), com rampa de 10°C min⁻¹, permanecendo por 1 hora nessa temperatura. Em seguida, resfriou-se o catalisador até 25°C sob fluxo do mesmo gás. Após esse procedimento, iniciou-se uma nova redução, aquecendo o catalisador até temperatura de 300°C com rampa de 10°C min⁻¹, sob fluxo de 50 mL min⁻¹ de H₂ puro (99,999%), permanecendo por 1 hora nessa temperatura. Em seguida, resfriou-se até temperatura de 220°C, iniciando a reação de hidrogenação seletiva do furfural a álcool furfurílico, denominada reciclo 1. Esse procedimento foi repetido para os reciclos 2 e 3.

Após os reciclos, os catalisadores foram caracterizados por DRX e foi feita a determinação da área metálica, com o objetivo de obter informações relacionadas ao decréscimo da conversão de furfural e/ou rendimento a álcool furfurílico durante os reciclos.

6.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.2.1 Caracterização dos catalisadores

6.2.1.1 Análise elementar

A composição molar dos catalisadores foi determinada por análise de EDX e está apresentada na Tabela 13.

Tabela 13. Composição molar dos catalisadores determinado por EDX.

Catalisador	Cr		Mg		Cu		Cu/Cr
	Nominal	Exp.	Nominal	Exp.	Nominal	Exp.	
MgCr ₂ O ₄	2,0	1,76	1,0	1,0	-	-	0
Cu _{0,25} Mg _{0,75} Cr ₂ O ₄	2,0	1,91	0,75	0,81	0,25	0,21	0,11
Cu _{0,50} Mg _{0,50} Cr ₂ O ₄	2,0	1,98	0,50	0,54	0,50	0,45	0,23
Cu _{0,75} Mg _{0,25} Cr ₂ O ₄	2,0	1,91	0,25	0,26	0,75	0,65	0,34
CuCr ₂ O ₄	2,0	2,16	-	-	1,0	1,0	0,46

De acordo com os resultados da análise de EDX, é possível observar que as composições molares dos catalisadores são próximas aos valores nominais esperados, confirmando a eficiência do método empregado no preparo dos catalisadores. Além disso, as razões molares experimentais Cu/Cr estão muito

próximas dos valores nominais para todos os catalisadores, embora o catalisador CuCr_2O_4 apresente um teor de cromo experimental superior ao valor nominal.

Os erros são considerados relativamente baixos, uma vez que devemos considerar o erro experimental do equipamento e o erro inerente ao preparo dos catalisadores, como, por exemplo, o grau de hidratação dos nitratos no momento da pesagem.

6.2.1.2 Difração de raios X

As fases formadas nos catalisadores durante a reação de combustão foram investigadas por análise de difratometria de raios X, conforme apresentado na Figura 38.

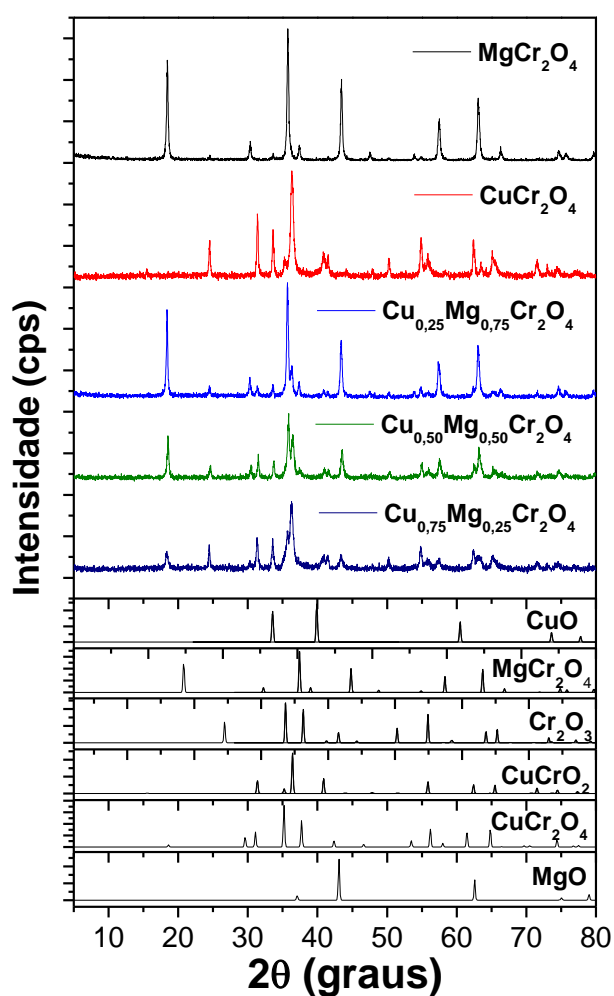


Figura 38. Difrátogramas de raios X dos catalisadores.

Os perfis obtidos foram comparados com os padrões disponíveis na base de dados ICSD e analisados no *HighScore Plus* v.4.9.0 no modo semiquantitativo e a composição das fases é mostrada na Tabela 14.

Tabela 14. Composição de fases pelo método semiquantitativo (*HighScore Plus*).

Catalisadores	Teor de fases (%)					
	MgCr ₂ O ₄	Cr ₂ O ₃	MgO	CuO	CuCrO ₂	CuCr ₂ O ₄
MgCr ₂ O ₄	88,0	8,0	4,0	–	–	–
Cu _{0,25} Mg _{0,75} Cr ₂ O ₄	70,0	14,0	3,0	2,0	11,0	–
Cu _{0,50} Mg _{0,50} Cr ₂ O ₄	33,7	24,8	–	–	25,7	15,8
Cu _{0,75} Mg _{0,25} Cr ₂ O ₄	21,2	44,4	–	–	26,3	8,1
CuCr ₂ O ₄	–	52,0	–	–	41,0	7,0

O catalisador MgCr₂O₄ apresentou picos de difração característicos da fase majoritária MgCr₂O₄, sendo de 88% (PDF#01-082-1529), mas com picos que indicam a formação de 8,0% de Cr₂O₃ (PDF#01-084-1616) e 4,0% de MgO (PDF#01-087-0653) como fases segregadas, sugerindo que o método de combustão nas condições empregadas não foi eficiente para completa incorporação do cromo e do magnésio na estrutura da cromita.

Os picos de difração observados para o catalisador Cu_{0,25}Mg_{0,75}Cr₂O₄ são característicos de 70% da fase majoritária MgCr₂O₄ (PDF#01-082-1529), mas com quantidades decrescentes de outras fases segregadas: 14,0% de Cr₂O₃ (PDF#01-084-1616), 11,0% de CuCrO₂ (McConnellita) (PDF#01-074-0983), 3,0% de MgO (PDF#01-087-0653) e 2,0% de CuO (PDF#01-078-0428).

O catalisador Cu_{0,50}Mg_{0,50}Cr₂O₄ apresentou picos de difração característicos de uma mistura de fases, consistindo de 33,7% de MgCr₂O₄ (PDF#01-082-1529), 25,7% de CuCrO₂ (PDF#01-074-0983), 24,8% de Cr₂O₃ (PDF#01-084-1616) e 15,8% de CuCr₂O₄ (PDF#01-087-0432). A presença das fases CuO e MgO não pode ser descartada devido à dificuldade de identificação dos picos decorrentes da sobreposição deles com outras fases identificadas. A fase CuO que estiver finamente dispersa na superfície dos catalisadores será investigada por TPR-H₂.

Os picos de difração observados para o catalisador Cu_{0,75}Mg_{0,25}Cr₂O₄ (Figura 38) são característicos de uma mistura de fases, consistindo de 44,4% de Cr₂O₃ (PDF#01-084-1616), 26,3% de CuCrO₂ (PDF#01-074-0983), 21,2% de MgCr₂O₄ (PDF#01-082-1529) e 8,1% de CuCr₂O₄ (PDF#01-087-0432).

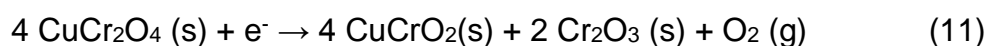
O catalisador CuCr_2O_4 apresentou picos de difração característicos de uma mistura das seguintes fases: 52,0% de Cr_2O_3 (PDF#01-084-1616), 41,0% de CuCrO_2 (McConnellita) (PDF#01-074-0983) e 7,0% de CuCr_2O_4 (PDF#01-087-0432).

Ao analisar a Tabela 14, é possível observar que, embora as condições de síntese sejam favoráveis para a obtenção do espinélio regular, que é cromita de magnésio, o mesmo não se aplica para a síntese da cromita de cobre, por causa do efeito de distorção tetragonal Jahn-Teller do cobre e da forte tendência do cromo (III) em ocupar sítios octaédricos (TARANTINO *et. al.*, 2016). Portanto, a cromita de cobre não é um espinélio tradicional, mas sua estrutura deriva da estrutura do tipo espinélio por distorção tetragonal. A fase tetragonal se interconverte na fase cúbica do espinélio em uma transformação reversível em temperaturas superiores a 600°C (ROY E GHOSE, 1999). Assim sendo, a segregação de Cr_2O_3 e a formação de outra fase mais pobre em cromo é favorecida. Neste caso, a fase encontrada foi a McConnellita (CuCrO_2), em que o cobre está no estado de oxidação Cu (I).

O esperado era que a fase CuCr_2O_4 fosse a mais abundante, contudo as condições de preparação entre os nitratos e a ureia parece ter favorecido um meio mais redutor, que acabou resultando na redução dos íons Cu (II) a Cu (I), e subsequente conversão da fase CuCr_2O_4 a CuCrO_2 e, como discutido anteriormente, na expulsão do Cr^{3+} da rede, com formação de Cr_2O_3 .

Chiu *et al.* (2011) afirmam que a atmosfera redutora favorece a formação da fase CuCrO_2 . No entanto, a presença de ar (O_2) durante a reação propicia, também, a formação das fases CuO , Cr_2O_3 e do espinélio CuCr_2O_4 .

As equações 11 e 12 exemplificam as reações (JACOB, KALE e IYENGAR, 1986).



É possível relacionar a razão mássica Cu/ureia na formação da fase CuCrO_2 . Como mostrado na Figura 39.a, com o aumento da razão mássica Cu/ureia, ocorre um aumento do teor da fase CuCrO_2 na composição do catalisador, como evidenciado na análise de DRX. Além disso, o aumento da razão molar Cu/Cr na mistura reagente provoca um aumento do teor da fase CuCrO_2 na composição do catalisador (Figura 39.b), como observado também por Li e Cheng (2007). De acordo com a Figura 39.c,

observa-se que o aumento do teor molar de cobre nos catalisadores resulta no aumento do teor da fase CuCrO_2 , sugerindo que esta fase cristalina incorpora majoritariamente todo o cobre, sem segregação de fase de CuO , exceto para a amostra $\text{Cu}_{0,25}\text{Mg}_{0,75}\text{Cr}_2\text{O}_4$, como apresentado na Tabela 14.

Os coeficientes de correlação da regressão linear pelo método dos mínimos quadrados nesses três primeiros casos (Figura 39.a – c) são sempre maiores que 0,90.

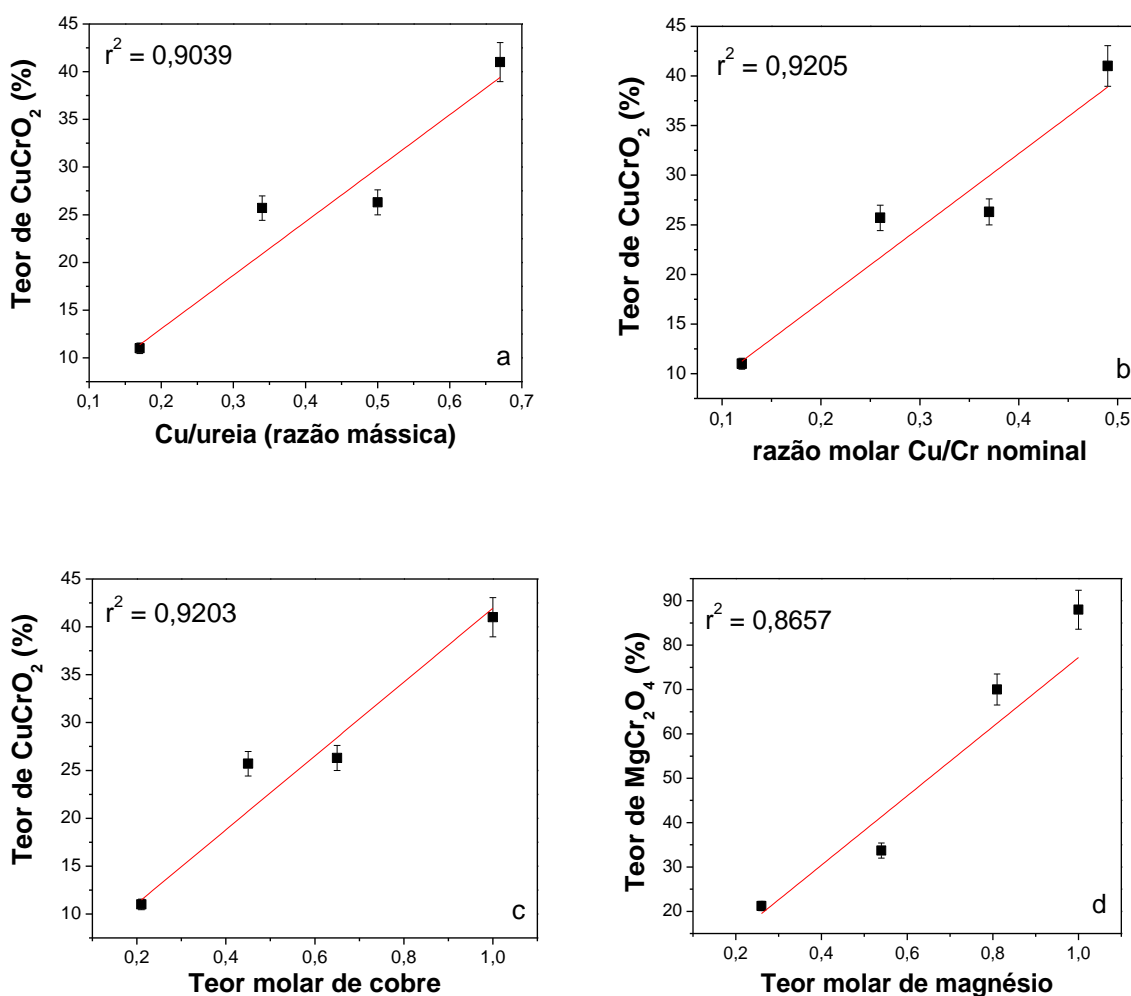


Figura 39. Correlação entre o teor de fases por análise semi-quantitativa no DRX, parâmetros de síntese e análise elementar por EDX: (a) Relação da razão mássica Cu/ureia nominal com o teor da fase CuCrO_2 formada nos catalisadores; (b) Relação razão molar Cu/Cr nominal com o teor da CuCrO_2 formada nos catalisadores; (c) Relação do teor molar de cobre com o teor da fase CuCrO_2 ; (d) Relação do teor de magnésio com o teor da fase MgCr_2O_4 , nos catalisadores.

A Figura 39.d mostra que o aumento do teor de magnésio nos catalisadores favorece o aumento da formação da fase MgCr_2O_4 . Observa-se um menor coeficiente

de correlação da regressão linear neste caso ($r^2 = 0,8657$), provavelmente porque nas amostras MgCr_2O_4 e $\text{Cu}_{0,25}\text{Mg}_{0,75}\text{Cr}_2\text{O}_4$ parte do magnésio está segregado como MgO , conforme mostra a Tabela 14.

Os catalisadores foram reduzidos sob fluxo de 50 mL min^{-1} de H_2 puro (99,999%) a 300°C , com rampa de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, permanecendo nessa temperatura por 1h. Em seguida, foram caracterizados por análise de DRX, a fim de quantificar as fases presentes em sua composição antes da reação. A Figura 40 apresenta os difratogramas de raios X obtidos.

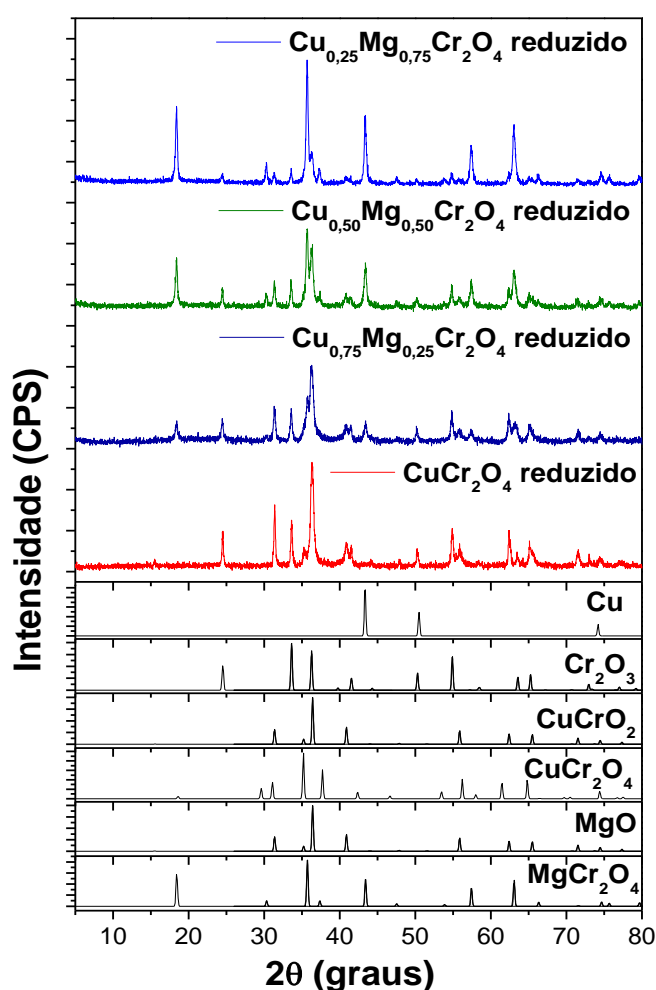


Figura 40. Difratogramas de raios X dos catalisadores reduzidos.

Os perfis obtidos foram comparados com os padrões disponíveis na base de dados ICSD e analisados no *HighScore Plus* v.4.9.0 no modo semiquantitativo e a composição das fases é mostrada na Tabela 15.

Tabela 15. Composição de fases pelo método semiquantitativo (*HighScore Plus*) dos catalisadores reduzidos.

Catalisador reduzido	MgCr ₂ O ₄ (%)	Cr ₂ O ₃ (%)	MgO (%)	CuCrO ₂ (%)	CuCr ₂ O ₄ (%)	Cu (%)	t _c ^a (nm)
Cu _{0,25} Mg _{0,75} Cr ₂ O ₄	60,6	12,1	6,1	9,1	-	12,1	28,3
Cu _{0,50} Mg _{0,50} Cr ₂ O ₄	40,0	25,0	-	22,0	6,0	7,0	19,2
Cu _{0,75} Mg _{0,25} Cr ₂ O ₄	20,0	39,0	-	28,0	9,0	4,0	21,2
CuCr ₂ O ₄	-	51,0	-	38,0	7,0	4,0	29,9

A redução dos catalisadores ocorreu sob fluxo de 50 mL min⁻¹ de H₂ puro (99,999%) a 300°C, com rampa de 10°C min⁻¹, permanecendo nesta temperatura por 1 h.

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

Após a redução, o catalisador CuCr₂O₄ apresentou picos de difração característicos das seguintes fases: 51,0% de Cr₂O₃ (PDF#01-084-1616), 38,0% de CuCrO₂ (McConnellita) (PDF#01-074-0983), 7,0% de CuCr₂O₄ (PDF#01-087-0432) e 4,0% da fase Cu (PDF#01-089-2838).

Os picos de difração observados para o catalisador Cu_{0,25}Mg_{0,75}Cr₂O₄ após a redução são característicos de 60,6% da fase MgCr₂O₄ (PDF#01-082-1529), 12,1% de Cr₂O₃ (PDF#01-084-1616), 9,1% de CuCrO₂ (McConnellita) (PDF#01-074-0983), 6,1% de MgO (PDF#01-087-0653) e 12,1% de Cu (PDF#01-089-2838).

O catalisador Cu_{0,50}Mg_{0,50}Cr₂O₄ após a redução apresentou picos de difração característicos de 40,0% da fase MgCr₂O₄ (PDF#01-082-1529), 22,0% de CuCrO₂ (PDF#01-074-0983), 25% de Cr₂O₃ (PDF#01-084-1616), 6% de CuCr₂O₄ (PDF#01-087-0432) e 7% de Cu (PDF#01-089-2838).

Os picos de difração observados para o catalisador Cu_{0,75}Mg_{0,25}Cr₂O₄ após a redução são característicos de uma mistura de fases, consistindo de 39,0% de Cr₂O₃ (PDF#01-084-1616), 28,0% de CuCrO₂ (PDF#01-074-0983), 20,0% de MgCr₂O₄ (PDF#01-082-1529), 9,0% de CuCr₂O₄ (PDF#01-087-0432) e 4% de Cu (PDF#01-089-2838).

De acordo com a quantificação das fases dos catalisadores reduzidos antes da reação, é possível observar a presença de Cu metálico segregado na composição dos catalisadores, e esse pode estar associado à sinterização do Cu disperso na superfície do catalisador.

De acordo com o tamanho médio de partícula de cobre calculado pela equação de Scherrer, verifica-se que os catalisadores CuCr₂O₄ e Cu_{0,25}Mg_{0,75}Cr₂O₄ têm os maiores tamanhos de partículas, enquanto o catalisador Cu_{0,50}Mg_{0,50}Cr₂O₄ tem o

menor tamanho de partícula. No entanto, não há uma relação direta e clara do tamanho de partícula de cobre com o teor de cobre segregado. Aparentemente, mais Cr_2O_3 segregado, menos cobre segregado, mais cobre disperso.

6.2.1.3 Espectroscopia na região do infravermelho

Os materiais com estrutura do tipo espinélio apresentam espectros de infravermelho com bandas de absorção na faixa de 700-650(ν_1); 600-500(ν_2); 400-300(ν_3); 200-150(ν_4) cm^{-1} . No espectro da cromita, existem duas bandas de absorção mais altas, ν_1 e ν_2 , relacionadas às vibrações dos grupos octaédricos. Essas bandas são determinadas, principalmente, pela força de ligação entre o cátion trivalente e o ânion oxigênio. As outras duas bandas de absorção, ν_3 e ν_4 , ocorrem devido às interações entre o cátion bivalente e o ânion oxigênio em ambiente tetraédrico e octaédrico, simultaneamente (REDDY e FROST, 2005; ELAKKIYAA, AGARWALB e SUMATHI, 2018).

Na análise de FTIR dos catalisadores em estudo, os espectros foram obtidos de 400 a 4000 cm^{-1} , por isso a banda de absorção ν_4 não pode ser avaliada. Os espectros de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) dos catalisadores, são mostrados na Figura 41.

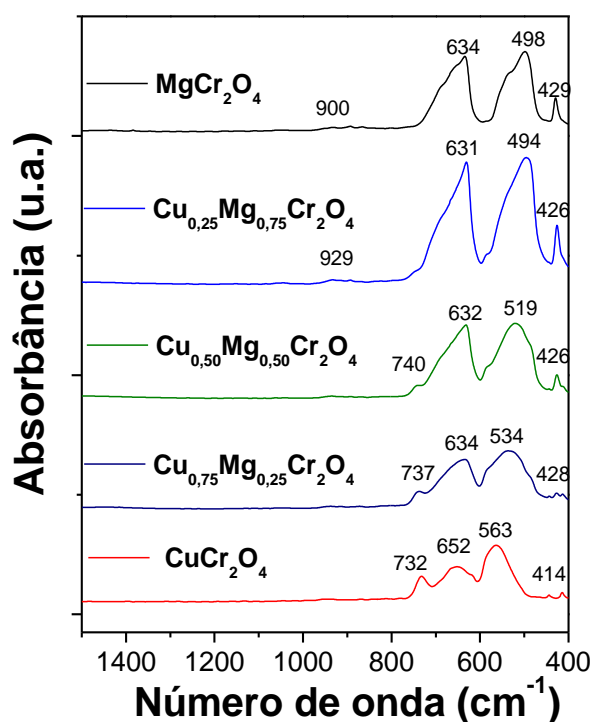


Figura 41. Espectros de FTIR dos catalisadores.

As bandas de absorção situadas entre 800 - 700 cm^{-1} podem ser atribuídas às vibrações de estiramento da ligação Cr-O em Cr_2O_3 (PAKZAD, RANJBARA E GHAHARI, 2019). Bandas de absorção entre 930 - 900 cm^{-1} são características da ligação Mg-O, como observado também por Hu *et al.* (2014).

O catalisador MgCr_2O_4 apresentou bandas de absorção em 634 e 498 cm^{-1} , característica de ligação Cr-O, o qual é atribuído à existência da estrutura de espinélio MgCr_2O_4 , como observado também por Hu *et al.* (2014), e banda de absorção em 429 cm^{-1} , o qual pode ser atribuída à ligação Mg-O em ambiente tetraédrico. A banda de absorção em 747 cm^{-1} está associada à ligação Cr-O decorrente da fase Cr_2O_3 , e a banda de absorção localizada em 900 cm^{-1} está associada à ligação Mg-O da fase segregada.

Os catalisadores $\text{Cu}_{0,25}\text{Mg}_{0,75}\text{Cr}_2\text{O}_4$, $\text{Cu}_{0,50}\text{Mg}_{0,50}\text{Cr}_2\text{O}_4$ e $\text{Cu}_{0,75}\text{Mg}_{0,25}\text{Cr}_2\text{O}_4$, apresentaram espectros com bandas de absorção localizadas, respectivamente, em: 631 e 494, 632 e 519, 634 e 534 cm^{-1} , características das ligações Cr-O em ambiente octaédrico, decorrente da fase CuCr_2O_4 , e bandas de absorção em 426, 426 e 428 cm^{-1} , respectivamente, característica da ligação Cu-O em ambiente tetraédrico. As bandas localizadas próximas a 740 cm^{-1} são atribuídas à ligação Cr-O da fase segregada Cr_2O_3 .

O catalisador $\text{Cu}_{0,25}\text{Mg}_{0,75}\text{Cr}_2\text{O}_4$ ainda apresentou banda de absorção em 929 cm^{-1} , característica da ligação Mg-O decorrente da fase segregada.

O catalisador CuCr_2O_4 apresentou bandas de absorção características do tipo espinélio, localizadas em 652 e 563 cm^{-1} , atribuídas à ligação Cr-O em ambiente octaédrico e em 414 cm^{-1} associada à ligação Cu-O em ambiente tetraédrico. E ainda apresentou banda de absorção em 732 cm^{-1} atribuída à ligação Cr-O, decorrente da fase segregada Cr_2O_3 .

Em concordância com a quantificação das fases cristalinas dos catalisadores determinados por análise de DRX, observa-se que os catalisadores $\text{Cu}_{0,50}\text{Mg}_{0,50}\text{Cr}_2\text{O}_4$, $\text{Cu}_{0,75}\text{Mg}_{0,25}\text{Cr}_2\text{O}_4$ e CuCr_2O_4 apresentaram picos de absorção característicos da fase Cr_2O_3 mais intensos, ou seja, devido ao fato de esses apresentarem em sua composição um teor mais elevado da fase cristalina Cr_2O_3 . Os catalisadores $\text{Cu}_{0,25}\text{Mg}_{0,75}\text{Cr}_2\text{O}_4$ e MgCr_2O_4 apresentaram picos de absorção menos intensos, devido ao baixo teor da fase Cr_2O_3 presente em sua composição, e esses resultados corroboram com os resultados de DRX. Observa-se que as bandas de absorção

características de espinélio são mais intensas para os catalisadores MgCr_2O_4 e $\text{Cu}_{0,25}\text{Mg}_{0,75}\text{Cr}_2\text{O}_4$, já que esses foram os que apresentaram maior teor da fase cromita de magnésio na composição dos mesmos.

Apenas os catalisadores MgCr_2O_4 e $\text{Cu}_{0,25}\text{Mg}_{0,75}\text{Cr}_2\text{O}_4$, apresentaram uma pequena banda de absorção atribuída à ligação Mg-O da fase segregada, em concordância com a quantificação das fases por DRX.

A fase cromita de magnésio (MgCr_2O_4) é um espinélio cúbico regular, no qual todo cromo está em ambiente octaédrico e todo magnésio está em ambiente tetraédrico (O'NEILL e DOLLASE, 1994). A cromita de cobre (CuCr_2O_4) tem a composição idealizada de um espinélio, porém cristaliza em um sistema tetragonal, em que todo cromo está em ambiente octaédrico, e todo cobre está em ambiente tetraédrico levemente achatado ao longo do eixo c, classificado como espinélio normal distorcido (DOLLASE e O'NEILL, 1997). A fase McConnellita (CuCrO_2) é um mineral da família das delafossitas, no qual todo cromo está em ambiente octaédrico distorcido, e o cobre – Cu (I) - está em ambiente com número de coordenação 2 em um arranjo linear (DANNHAUSER e VAUGHAN, 1955).

6.2.1.4 Propriedades redox (TPR- H_2)

Para melhor compreender o efeito da adição de Mg^{2+} sobre o desempenho redox dos catalisadores, os mesmos foram caracterizados por TPR- H_2 e os perfis são mostrados na Figura 42.

Para uma melhor interpretação dos resultados, os perfis de TPR- H_2 foram deconvoluídos com auxílio de uma ferramenta matemática disponível no *software OriginPro 8.1*. Os perfis de TPR- H_2 pode ser dividida em duas regiões de diferentes temperaturas: região I (100 - 300 °C) e região II (400 - 650°C).

O catalisador MgCr_2O_4 não apresentou picos de redução, o que já era esperado, uma vez que cromo e magnésio não reduzem na presença de hidrogênio. Nesse sentido, todos os picos de redução apresentados estão associados à redução do Cu em diferentes ambientes químicos ou em interação com o cromo, presente nas fases CuO, CuCrO_2 e CuCr_2O_4 , de modo que as fases segregadas MgCr_2O_4 e Cr_2O_3 atuam como suporte, como promotor, ou como agente dispersante das espécies de cobre.

As equações 13 a 16 exemplificam as possíveis rotas de redução do cobre (KAMEOKA, OKADA e TSAI, 2008; LIU, P. *et al.*, 2017).

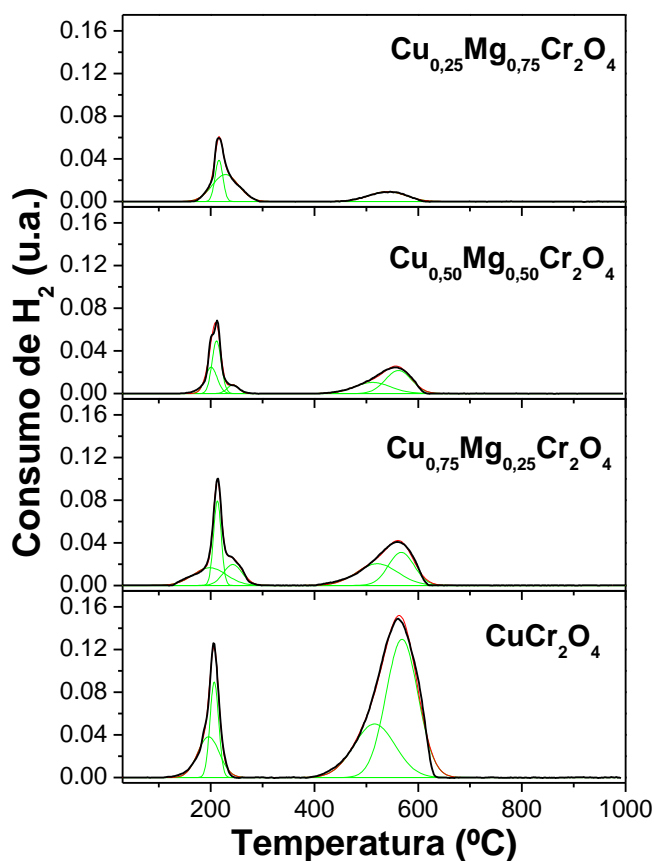
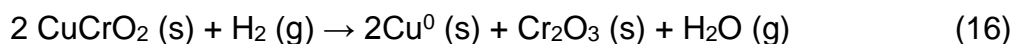
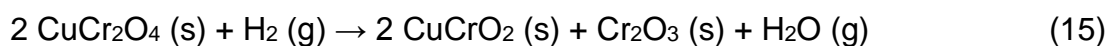
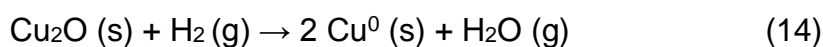
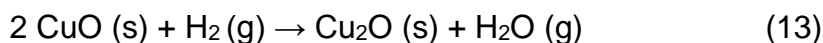


Figura 42. Perfil de TPR-H₂ dos catalisadores deconvoluídos com coeficientes de correlação $\geq 0,9909$. A linha preta é a curva experimental, a linha vermelha é a curva calculada e as linhas verdes são as deconvoluções.

O catalisador CuCr_2O_4 , apresentou pico de redução na região I, de baixa temperatura, decorrente da redução do Cu (II) e, após a deconvolução, apresentou dois picos com temperaturas de pico máximo, próximo a 200°C . Um pico está associado à redução do Cu (II) a Cu (I) e o outro pico pode estar associado à redução de Cu (I) a Cu (0), como mostram as equações 13 e 14 (LIU, P. *et al.*, 2017).

De acordo com a análise de DRX do catalisador CuCr_2O_4 , a fase CuO não foi identificada, porém pode-se inferir a presença da mesma de acordo com os picos de redução na região I, pois essa reduz facilmente em baixa temperatura, e deve estar

presente em partículas finamente dispersas na superfície do catalisador e por isso não foi identificada por análise de DRX.

Todos os catalisadores apresentaram picos de redução nesta região, porém esta fase de CuO não foi identificada na análise de DRX, com exceção do catalisador $\text{Cu}_{0,25}\text{Mg}_{0,75}\text{Cr}_2\text{O}_4$ que teve quantificação subestimada da fase CuO, de acordo com o balanço de massa do cobre, determinado por EDX em conjunto com a análise de TPR- H_2 . Nesse sentido, pode-se inferir que o CuO presente nas amostras está finamente disperso na superfície do catalisador e, por isso, não foi identificado por DRX, ou também pode estar associado à dificuldade de interpretação, devido à sobreposição dos picos.

Com a análise elementar (EDX), e em correlação com as áreas dos picos I de redução, obtidos na análise de TPR- H_2 , pode-se estimar o teor mássico de cobre que está finamente disperso na superfície dos catalisadores.

Neste sentido, estima-se que os catalisadores CuCr_2O_4 , $\text{Cu}_{0,25}\text{Mg}_{0,75}\text{Cr}_2\text{O}_4$, $\text{Cu}_{0,50}\text{Mg}_{0,50}\text{Cr}_2\text{O}_4$ e $\text{Cu}_{0,75}\text{Mg}_{0,25}\text{Cr}_2\text{O}_4$, apresentam 5,3, 5,0, 6,5 e 10,2% de cobre disperso na superfície, respectivamente, e esse pode estar presente na forma de CuO.

Após a deconvolução, o catalisador CuCr_2O_4 apresentou dois picos de redução na região II, com temperaturas de pico máximo em 520 e 570°C. O pico de redução em 520°C pode ser atribuído à redução da espécie de Cu (II), decorrente da fase espinélio CuCr_2O_4 (Equação 15). Já o pico de redução em 570°C pode ser atribuído à redução de espécies de Cu (I) em interação com Cr, decorrentes da fase cristalina CuCrO_2 (Equação 16). Hwang, Sakthinathan e Chiu (2019) afirmam em seu estudo que a fase CuCrO_2 reduz na temperatura de 630°C. No entanto, essa temperatura de redução é deslocada para um valor mais baixo na presença de outro metal na composição do catalisador.

Pode-se, ainda, observar que o pico de redução referente à fase CuCrO_2 (570°C) é mais intenso, uma vez que a CuCr_2O_4 reduz a CuCrO_2 e essa fase já existe no catalisador, provocando o aumento da intensidade de redução. Esse resultado está em concordância com os resultados de DRX.

O catalisador $\text{Cu}_{0,25}\text{Mg}_{0,75}\text{Cr}_2\text{O}_4$, após a deconvolução, apresentou um pico de redução na região II, com pico de temperatura máxima em 540°C, e esse pico pode ser atribuído à redução de espécies de Cu (I), decorrentes da fase CuCrO_2 .

Os picos de redução para o catalisador $\text{Cu}_{0,50}\text{Mg}_{0,50}\text{Cr}_2\text{O}_4$, após a deconvolução, na região II, apresentaram picos de temperatura máxima em 520 e

560°C. O pico de redução em 520°C pode ser atribuído à redução das espécies de Cu (II) decorrentes da fase CuCr_2O_4 , e os picos de redução em 560°C podem ser atribuídos à redução de espécies de Cu (I), decorrentes da fase CuCrO_2 .

O catalisador $\text{Cu}_{0,75}\text{Mg}_{0,25}\text{Cr}_2\text{O}_4$, após a deconvolução, apresentou dois picos de redução na região II, com pico máximo de temperatura em 520 e 570°C, que podem ser atribuídos à redução de espécies de Cu (II) decorrentes da fase CuCr_2O_4 , e de Cu (I) decorrentes da fase CuCrO_2 , respectivamente.

A Tabela 16 apresenta o consumo de H_2 nas diferentes temperaturas de pico máximo e o consumo total calculado a partir do TPR- H_2 para os catalisadores.

As razões molares H_2/Cu apresentadas na Tabela 16 podem estar superestimadas em relação ao esperado, com base nos DRX da Figura 40 e Tabela 15. Essa divergência ocorre devido às diferentes condições de análise, já que o TPR- H_2 pode levar à redução total da amostra, ou seja, redução do óxido de cobre "cristalino" e do óxido de cobre "disperso", o que não ocorre com a amostra na análise por DRX, pois o DRX está limitado à identificação/quantificação das fases cristalinas, e essas fases são majoritariamente de Cu (I).

Tabela 16. Consumo de H_2 obtido a partir do TPR- H_2 .

Catalisador	Temp. pico máximo (°C)	Consumo de H_2 (mmol g ⁻¹)		H_2/Cu molar (experimental)
		Total		
$\text{Cu}_{0,25}\text{Mg}_{0,75}\text{Cr}_2\text{O}_4$	215	0,26		
	230	0,44	1,00	0,93
	540	0,30		
$\text{Cu}_{0,50}\text{Mg}_{0,50}\text{Cr}_2\text{O}_4$	200	0,31		
	215	0,47		
	250	0,10	1,87	0,86
	520	0,40		
$\text{Cu}_{0,75}\text{Mg}_{0,25}\text{Cr}_2\text{O}_4$	560	0,59		
	200	0,43		
	215	0,47		
	250	0,29	2,30	0,74
	520	0,58		
CuCr_2O_4	570	0,53		
	200	0,24		
	210	0,23	2,28	0,56
	520	0,60		
	570	1,21		

Observa-se que houve uma variação significativa do consumo total de H₂ entre os catalisadores. Neste sentido, pode-se inferir que a inserção de Mg²⁺ facilita a redução, preferencialmente na região de baixa temperatura (100 - 300°C).

Observa-se, também, que a razão molar H₂/Cu diminui gradualmente conforme o aumento de Cu presente no catalisador, e isto pode estar associado à quantidade da fase CuO presente nos catalisadores, ou seja, quanto maior a proporção de Cu(II), mais a razão molar H₂/Cu se aproxima de 1,0, e quanto maior a proporção de Cu(I), mais a razão molar H₂/Cu se aproxima de 0,5, já que a razão molar nominal H₂/Cu (II) = 1 e a razão molar nominal H₂/Cu (I) = 0,5.

Nesse sentido, pode-se inferir que os catalisadores Cu_{0,25}Mg_{0,75}Cr₂O₄, Cu_{0,50}Mg_{0,50}Cr₂O₄ e Cu_{0,75}Mg_{0,25}Cr₂O₄, que apresentam as maiores razões molares H₂/Cu tem mais Cu (II) do que Cu (I).

O teor mássico total de cobre (I) e (II) foi calculado com base no teor mássico de cobre total determinado por EDX, em correlação com a análise de TPR-H₂ e DRX, e os valores são apresentados na Tabela 17.

Tabela 17. Teor mássico total de Cu (I) e Cu (II) calculado com base nos resultados combinados de EDX, TPR-H₂ e DRX.

Catalisador	TPR (%)		DRX (%)		EDX (%)
	Cu (I)	Cu (II)	Cu (I)	Cu (II)	Cu total
Cu _{0,25} Mg _{0,75} Cr ₂ O ₄	2,04	4,77	5,11	1,70	6,81
Cu _{0,50} Mg _{0,50} Cr ₂ O ₄	4,34	9,40	9,87	3,87	13,74
Cu _{0,75} Mg _{0,25} Cr ₂ O ₄	4,55	15,20	16,51	3,24	19,75
CuCr ₂ O ₄	13,76	12,16	23,38	2,54	25,92

De acordo com a Tabela 17, observa-se, com base nos resultados de TPR-H₂, que todos os catalisadores apresentam um teor de Cu (I) inferior ao teor de Cu (II), com exceção do CuCr₂O₄ que apresentou teor de Cu (I) superior ao Cu (II), como esperado a partir das razões H₂/Cu obtidas.

É possível observar, também, que todos teores de Cu (II) estimados, com base nos resultados de DRX, estão subestimados em relação aos teores obtidos com base no resultados de TPR-H₂, o que de fato era esperado, tendo em vista que a técnica de DRX está limitada à determinação apenas do cobre cristalino, não levando em consideração o cobre disperso, que é constituído basicamente por Cu (II).

6.2.1.5 Determinação da área metálica

A área metálica dos catalisadores foi determinada, e os perfis de TPR-H₂ obtidos após a oxidação por decomposição de N₂O, são mostrados na Figura 43. Para uma melhor interpretação dos resultados, os perfis de TPR-H₂ foram deconvoluídos com auxílio de uma ferramenta matemática disponível no *software OriginPro 8.1*.

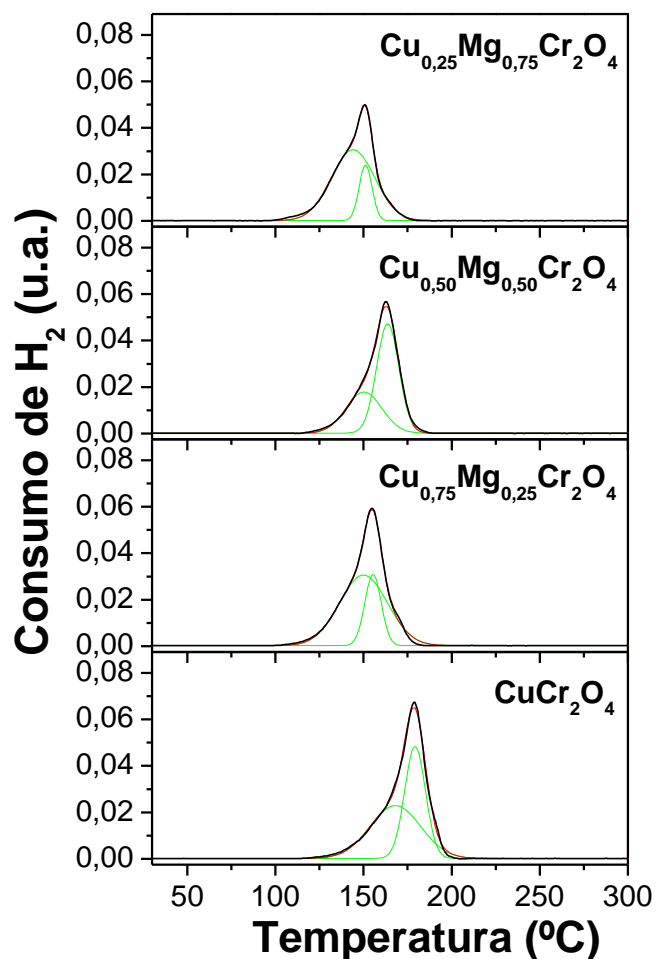


Figura 43. Perfil de TPR-H₂ obtidos após oxidação por decomposição de N₂O dos catalisadores deconvoluídos com coeficientes de correlação $\geq 0,9909$. A linha preta é a curva experimental, a linha vermelha é a curva calculada e as linhas verdes são as linhas deconvoluídas.

De acordo com a Figura 43, é possível observar que, após a deconvolução, aparecem dois picos de redução de baixa temperatura, abaixo de 200°C. Esses picos são referentes à redução de espécies de Cu₂O formado por reação do Cu (0), em partículas de tamanhos heterogêneos, com N₂O.

A partir do consumo de H₂ obtido após decomposição por N₂O, pode-se calcular a área metálica dos catalisadores, utilizando a equação 6, e os resultados são apresentados na Tabela 18.

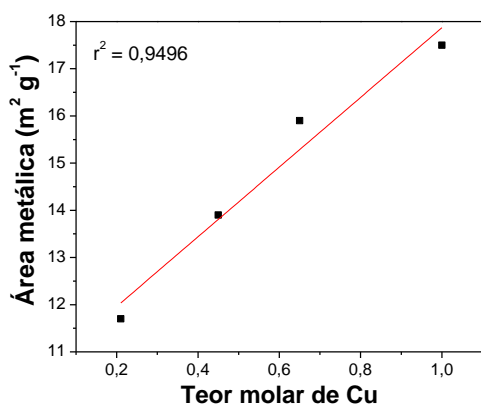
Tabela 18. Propriedades obtidas a partir da decomposição por N₂O.

Catalisador	n_a (mmol g⁻¹)	S_m (m² g⁻¹)
Cu _{0,25} Mg _{0,75} Cr ₂ O ₄	0,14	11,7
Cu _{0,50} Mg _{0,50} Cr ₂ O ₄	0,17	13,9
Cu _{0,75} Mg _{0,25} Cr ₂ O ₄	0,20	15,9
CuCr ₂ O ₄	0,21	17,5

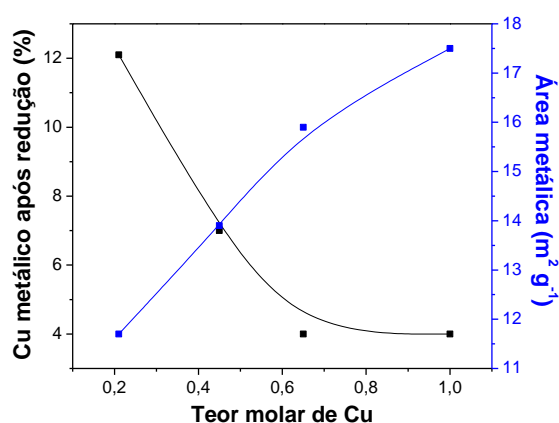
O catalisador CuCr₂O₄ apresentou a maior área metálica, o que pode estar relacionado com a presença de uma maior quantidade de cobre total no catalisador, bem como um maior teor da fase segregada Cr₂O₃ que atua como suporte, estabilizando Cu (0) e reduzindo a quantidade de Cu segregado no ambiente redutor, aumentando, assim, o cobre disperso e, conseqüentemente a área metálica (NAGARAJA *et al.*, 2007).

Os catalisadores Cu_{0,50}Mg_{0,50}Cr₂O₄ e Cu_{0,75}Mg_{0,25}Cr₂O₄ apresentaram valores de áreas metálicas próximos ao obtido para o catalisador CuCr₂O₄. No entanto, o catalisador Cu_{0,25}Mg_{0,75}Cr₂O₄ apresentou a menor área metálica, ou seja, os valores de área metálica variaram de forma proporcional ao teor de cobre total e teor da fase Cr₂O₃ presentes no catalisador.

É possível relacionar o teor molar de cobre presente nos catalisadores com a área metálica, como mostrado na Figura 44.a, em que o aumento do teor molar de cobre favorece o aumento da área metálica, e o aumento do teor molar de Mg nos catalisadores favorece a redução da área metálica acessível, pois simultaneamente reduz o teor de cobre na amostra.



(a)



(b)

Figura 44. a) Correlação entre o teor molar de cobre presente nos catalisadores com a área metálica; b) Correlação entre o teor molar de cobre presente nos catalisadores com o teor de cobre metálico segregado após a redução e com a área metálica.

A Figura 44.b mostra a correlação do teor molar de cobre com o teor de cobre metálico obtido após a redução na análise de DRX, segundo dados da Tabela 15, e com a área metálica. De acordo com as curvas, observa-se que a inserção de magnésio favorece a redução, mas não impede a sinterização do cobre. Quanto mais magnésio na composição do catalisador, mais Cu metálico formado, e menor é a área metálica.

Visando estabelecer a melhor temperatura de redução do catalisador para o teste reacional, ou seja, a temperatura na qual o catalisador apresenta a maior área metálica após a redução, o catalisador de referência foi reduzido a 250 e 350°C.

A Figura 45 mostra os perfis de TPR-H₂ obtidos após oxidação por decomposição de N₂O. Para uma melhor interpretação dos resultados, os perfis de TPR-H₂ foram deconvoluídos com auxílio de uma ferramenta matemática disponível no software *OriginPro 8.1*.

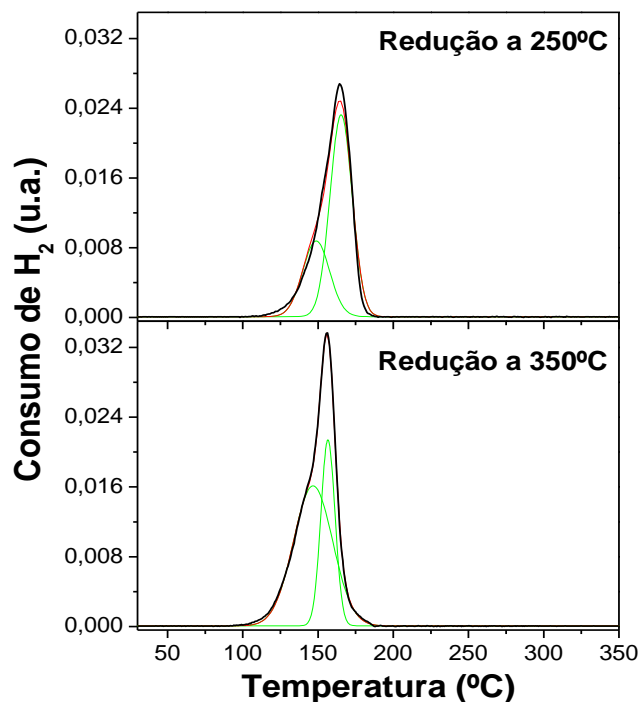


Figura 45. Perfil de TPR- H_2 obtidos após oxidação por decomposição de N_2O para o catalisador $CuCr_2O_4$ variando a temperatura de redução, deconvoluídos com coeficientes de correlação $\geq 0,9985$. A linha preta é a curva experimental, a linha vermelha é a curva calculada e as linhas verdes são as deconvoluções.

A Figura 45 mostra dois picos de redução de baixa temperatura, obtidos após redução a 250 e 350°C, seguida da decomposição por N_2O , decorrente das partículas de tamanhos heterogêneos. De acordo com a análise, foi possível calcular a área metálica acessível obtida após redução a 250 e 350°C, seguida da decomposição por N_2O .

A área metálica obtida com a redução em 250°C foi de $7,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e, para a redução na temperatura de 350°C, a área obtida foi de $8,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Em ambas as temperaturas, as áreas obtidas são inferiores à área metálica obtida para o $CuCr_2O_4$ reduzido a 300°C, que foi de $17,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Figura 46). Pode-se inferir que a redução do catalisador na temperatura de 250°C não reduz toda a fase de cobre acessível, acarretando uma baixa área metálica. No caso da temperatura de redução a 350°C, a baixa área metálica pode ser decorrente da sinterização do catalisador.

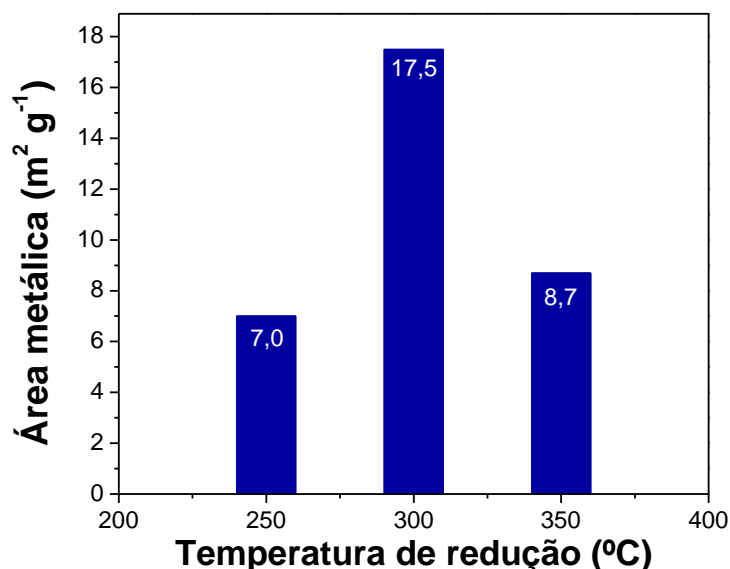


Figura 46. Relação da temperatura de redução dos catalisadores com a área metálica.

6.2.1.6 Análise textural

Todos os catalisadores apresentaram isotermas, semelhantes à do tipo II, segundo classificação da IUPAC, conforme apresentado na Figura 47.a. Esse tipo de isoterma é característico para materiais não porosos ou macroporosos. Todas as isotermas apresentaram *loop* de histerese do tipo H3, característico de poros formados por agregados não rígidos de partículas semelhantes a placas, mas também pode indicar a predominância de macroporos que não foram completamente preenchidos, segundo a classificação IUPAC (THOMMES *et al.*, 2015).

A Figura 47.b mostra a distribuição de diâmetro dos poros e o volume de poros cumulativo dos catalisadores, calculados usando a Teoria do Funcional de Densidade não Local (NLDFT). Os resultados estão em concordância com o tipo de isoterma obtido para esses catalisadores, pois verifica-se que o maior volume de poros acumulados está na região de mesoporos secundários (THOMMES *et al.*, 2015).

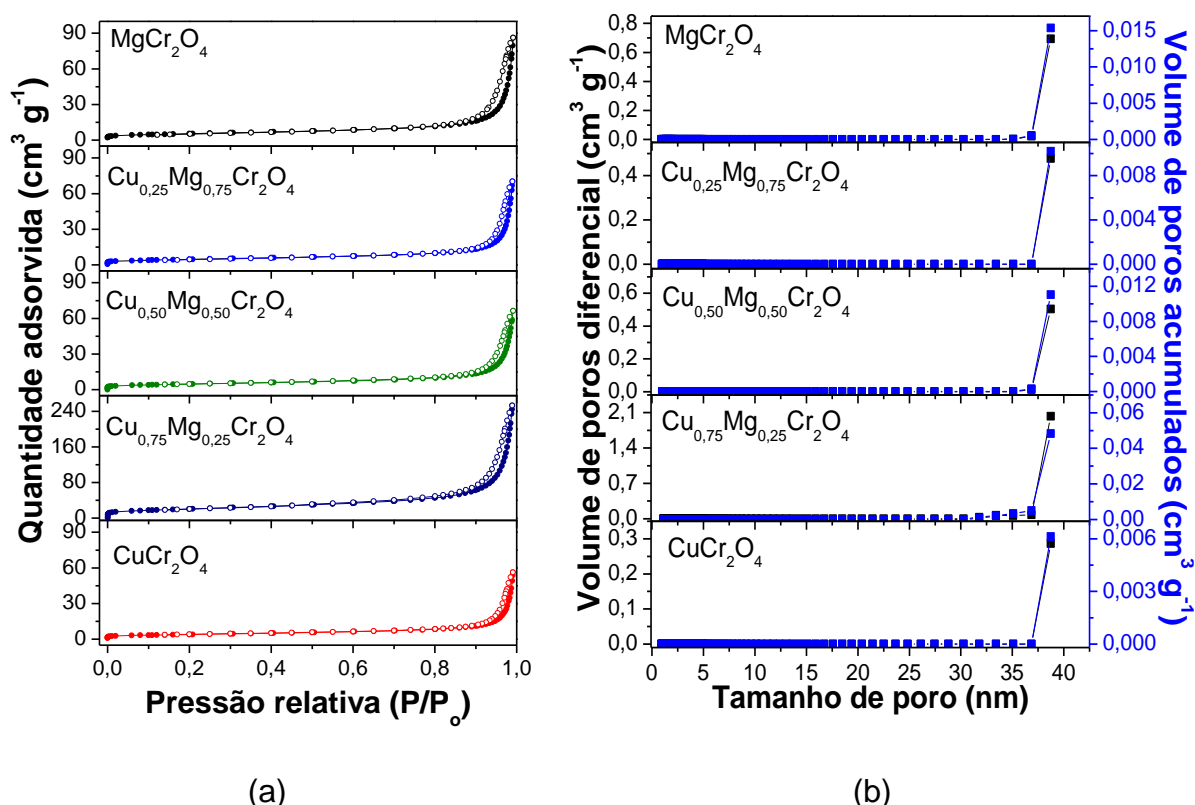


Figura 47. Análise textural dos catalisadores; a) Isotermas de fisissorção de N_2 ; b) Distribuição de tamanho de poros por NLDT e volume de poros acumulados.

A Tabela 19 mostra os valores obtidos a partir da análise textural e os valores de densidade obtidos por análise de picnometria de hélio.

Tabela 19. Análise textural e densidade dos catalisadores.

Catalisador	S_{BET}^a ($m^2 g^{-1}$)	S_{micro}^b ($m^2 g^{-1}$)	S_{meso}^c ($m^2 g^{-1}$)	V_{total}^d ($cm^3 g^{-1}$)	ρ ($g cm^{-3}$)
$MgCr_2O_4$	19,2	22,4	18,8	0,0154	$6,02 \pm 0,07$
$Cu_{0,25}Mg_{0,75}Cr_2O_4$	16,6	18,9	15,4	0,0102	$7,21 \pm 0,07$
$Cu_{0,50}Mg_{0,50}Cr_2O_4$	16,7	19,4	15,3	0,0110	$7,46 \pm 0,08$
$Cu_{0,75}Mg_{0,25}Cr_2O_4$	72,83	83,5	70,8	0,0483	$7,12 \pm 0,08$
$CuCr_2O_4$	13,9	15,7	12,4	0,0061	$7,82 \pm 0,09$

^a área superficial calculada pela equação BET;

^b área de microporos calculada pelo método DR;

^c área de mesoporos calculada pelo método BJH;

^d volume total de poros estimado pela quantidade adsorvida na pressão $P/P_0 = 0,98$.

Os catalisadores apresentaram densidades próximas à do catalisador $CuCr_2O_4$. No entanto, o catalisador $MgCr_2O_4$ apresentou o menor valor de densidade. O elevado teor de cobre na amostra favorece um menor teor do espinélio $MgCr_2O_4$, como observado na análise de DRX, ou seja, quanto menos espinélio, mais denso é o catalisador.

As propriedades texturais para os catalisadores estão em concordância com os valores observados na literatura, que variam de 12 a 28 m² g⁻¹, como observado por Liu *et al.* (2015) e Rao *et al.* (1997). Entretanto, o catalisador Cu_{0,75}Mg_{0,25}Cr₂O₄ apresentou um valor muito superior de área superficial, comparado com os demais, o que pode estar associado com o menor teor de ambas as fases, CuCr₂O₄ e MgCr₂O₄, na composição do catalisador, como observado na análise de DRX, já que catalisadores com elevados teores dessas fases possuem baixa área superficial (RAO *et al.*, 1997; LIU *et al.*, 2015; HU *et al.*, 2014).

No método de combustão ocorre a liberação de produtos gasosos. A quantidade de gases liberados tem influência direta na formação da área de superfície, de modo que o aumento de produtos gasosos aumenta a área de superfície dos materiais (MCKITTRICK *et al.*, 1999). Deste modo, é possível inferir que o catalisador Cu_{0,75}Mg_{0,25}Cr₂O₄ teve uma maior liberação de gases provenientes da reação de combustão, levando, então, a uma maior área superficial e a um maior volume de poros.

6.2.1.7 Análise morfológica

A Figura 48 apresenta as micrografias obtidas para os catalisadores. Na Figura 48.a é possível observar que o catalisador MgCr₂O₄ possui uma superfície lisa com alguns aglomerados, e com presença de poros, característicos do processo de combustão. Os aglomerados formados podem estar associados à presença das fases segregadas Cr₂O₃ e MgO.

Pakzad, Ranjbara e Ghahari (2019) fizeram um estudo com o catalisador CuCr₂O₄ obtido pelo método de combustão, e sugerem que a grande quantidade de gases, que é produzida e liberada durante o processo de combustão, é o principal responsável pela formação dos poros no material.

O catalisador CuCr₂O₄ (Figura 48.b) apresentou superfície totalmente irregular com a formação de partículas altamente aglomeradas, como observado por Geng *et al.* (2012), devido à presença da fase segregada Cr₂O₃.

Os catalisadores contendo Cu-Mg-Cr (Figuras 48.c - e) apresentaram superfície lisa, com presença de poros e formação de aglomerados irregulares e do tipo agulhas. Pode-se sugerir que os aglomerados são provenientes do CuO, que está disperso na superfície do catalisador, bem como da fase segregada Cr₂O₃.

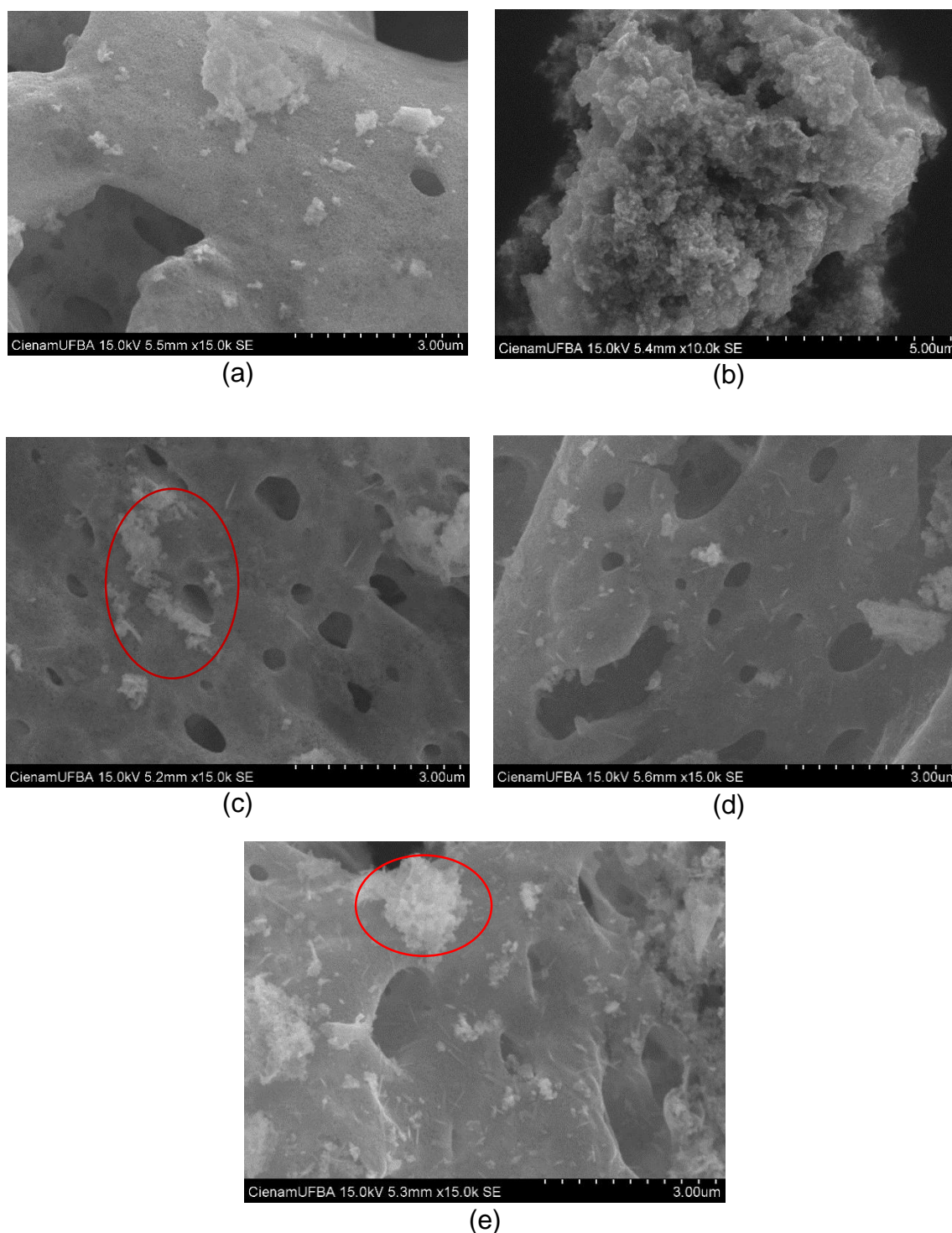


Figura 48. Microscopia Eletrônica de Varredura dos catalisadores; (a) MgCr_2O_4 , (b) CuCr_2O_4 , (c) $\text{Cu}_{0,25}\text{Mg}_{0,75}\text{Cr}_2\text{O}_4$, (d) $\text{Cu}_{0,50}\text{Mg}_{0,50}\text{Cr}_2\text{O}_4$ e (e) $\text{Cu}_{0,75}\text{Mg}_{0,25}\text{Cr}_2\text{O}_4$.

O catalisador $\text{Cu}_{0,75}\text{Mg}_{0,25}\text{Cr}_2\text{O}_4$ (Figura 48.e) foi o que apresentou maior formação de aglomerados sobre a superfície lisa e com poros, quando comparado com os outros catalisadores (Figuras 48.c e d). Isso se deu, provavelmente, devido ao maior teor de CuO disperso na superfície, como discutido na análise de TPR- H_2 , em

que o catalisador $\text{Cu}_{0,75}\text{Mg}_{0,25}\text{Cr}_2\text{O}_4$ apresenta 10,2% de cobre disperso na superfície, e os catalisadores $\text{Cu}_{0,25}\text{Mg}_{0,75}\text{Cr}_2\text{O}_4$ e $\text{Cu}_{0,50}\text{Mg}_{0,50}\text{Cr}_2\text{O}_4$ apresentam 5,0 e 6,5% de cobre disperso na superfície, respectivamente.

Esse fato também pode estar associado com a formação da fase segregada Cr_2O_3 , como discutido na análise de DRX, em que o catalisador $\text{Cu}_{0,75}\text{Mg}_{0,25}\text{Cr}_2\text{O}_4$ apresenta teor de 44% de Cr_2O_3 , e os catalisadores $\text{Cu}_{0,25}\text{Mg}_{0,75}\text{Cr}_2\text{O}_4$ e $\text{Cu}_{0,50}\text{Mg}_{0,50}\text{Cr}_2\text{O}_4$ apresentam 14 e 25%, respectivamente.

6.2.2 Teste Catalítico: Hidrogenação Catalítica de Furfural a Álcool Furfurílico

6.2.2.1 Otimização das condições experimentais da reação

O catalisador CuCr_2O_4 foi utilizado como modelo na otimização das condições reacionais e em termos comparativos com os outros testados, visto que os catalisadores de Cu-Mg-Cr foram avaliados com o objetivo de verificar a influência do Mg nos catalisadores de Cu-Cr, frente à atividade catalítica na reação em estudo.

6.2.2.1.1 Estudo do efeito da variação da vazão total de gás (F)

As condições reacionais do teste catalítico foram baseadas, inicialmente, no estudo de Jiménez-Gómez *et al.* (2018) e Vargas-Hernández *et al.* (2014), em que utilizaram massa de catalisador (W) de 150 mg e razão molar $\text{H}_2/\text{FF} = 10,7$.

No presente estudo, manteve-se constante $W = 150$ mg, $\text{H}_2/\text{FF} = 10,7$, $F_{\text{furfural}} = 2,3$ mmol h^{-1} e variou-se a vazão total de gás (F) = 10, 30 e 50 mL min^{-1} . Nessas condições, a porcentagem de FF na mistura gasosa total é 0,032, 0,011 e 0,006%, respectivamente, devido à diluição da mistura reagente com o gás de arraste, He.

A Figura 49 mostra o desempenho do catalisador CuCr_2O_4 frente às condições reacionais empregadas para a reação de hidrogenação seletiva de furfural a álcool furfurílico.

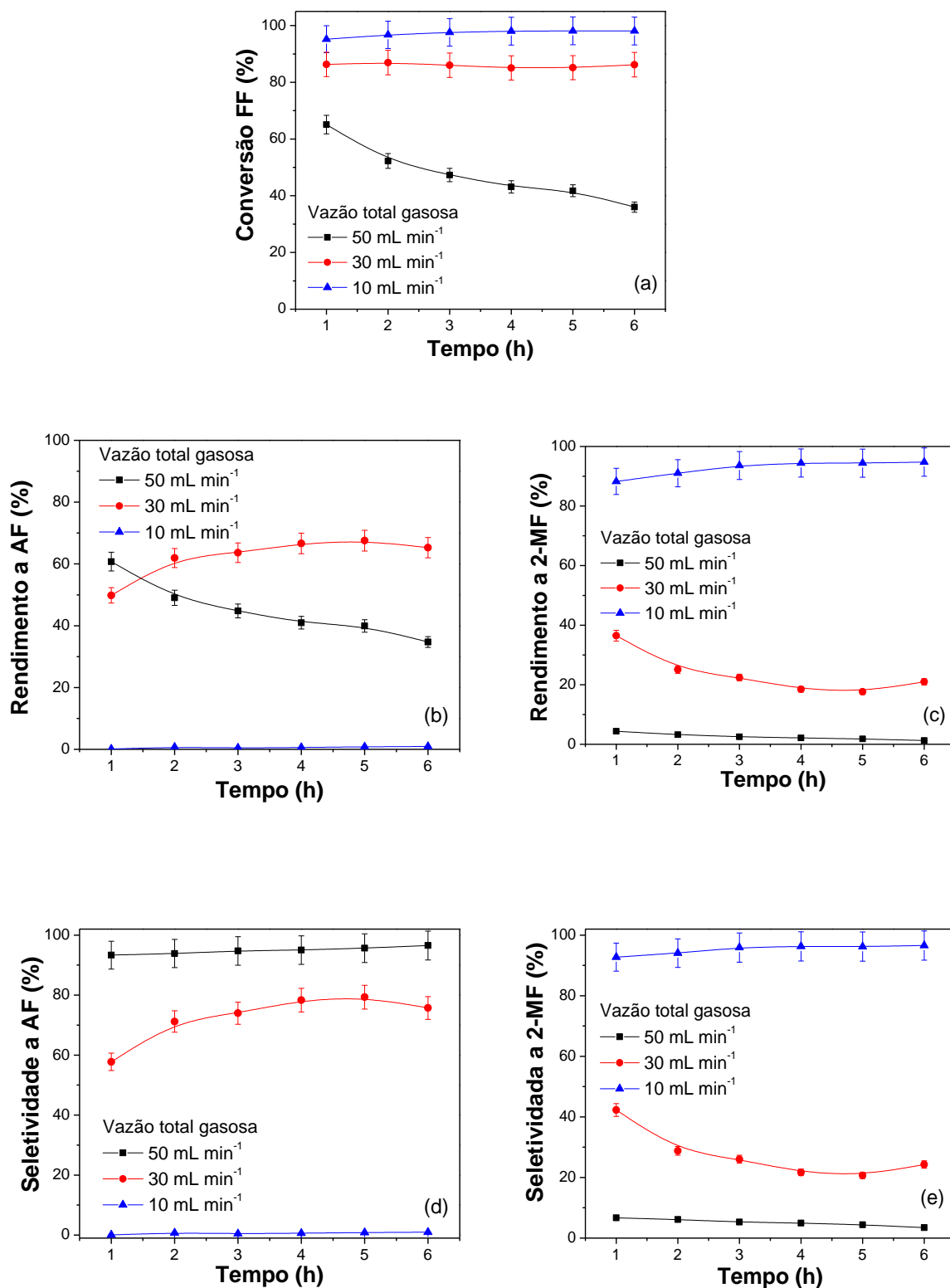


Figura 49. Efeito da variação da vazão total gasosa (F) sobre a. conversão de furfural; b. rendimento em álcool furfurílico; c. rendimento em 2-metilfurano; d. seletividade a álcool furfurílico; e. seletividade a 2-metilfurano. Catalisador: CuCr_2O_4 ; $T = 220^\circ\text{C}$; $W = 150 \text{ mg}$; $F_{\text{furfural}} = 2,3 \text{ mmol h}^{-1}$; $\text{H}_2/\text{FF} = 10,7$.

As Figuras 49.a - e mostram que o desempenho catalítico do CuCr_2O_4 é significativamente afetado pela vazão total da mistura gasosa, posto que isso afeta a concentração dos reagentes que interagem com a superfície por unidade de tempo. A Figura 49.a mostra que a melhor conversão de furfural ocorre na condição $F = 10 \text{ mL min}^{-1}$. No entanto, essa condição apresenta o menor rendimento ao produto de interesse, o álcool furfurílico (AF) (Figura 49.b), favorecendo um maior rendimento do subproduto 2-metilfurano (2-MF), ou seja, maior seletividade ao subproduto 2-metilfurano (2-MF) (Figura 49.e).

A baixa vazão de gás de arraste pode acarretar reações entre produtos e/ou de produtos com reagentes, favorecendo a formação seletiva de produtos secundários (CIOLA, 1981), como o 2-metilfurano. Com menor vazão gasosa total de 10 mL min^{-1} , o álcool furfurílico, produto de interesse, é convertido rapidamente ao subproduto, 2-metilfurano. O maior tempo de contato com o leito catalítico favorece a reação de hidrogenólise, levando à formação do 2-metilfurano, como observado no mecanismo de reação de hidrogenação-hidrogenólise apresentado na Figura 50.

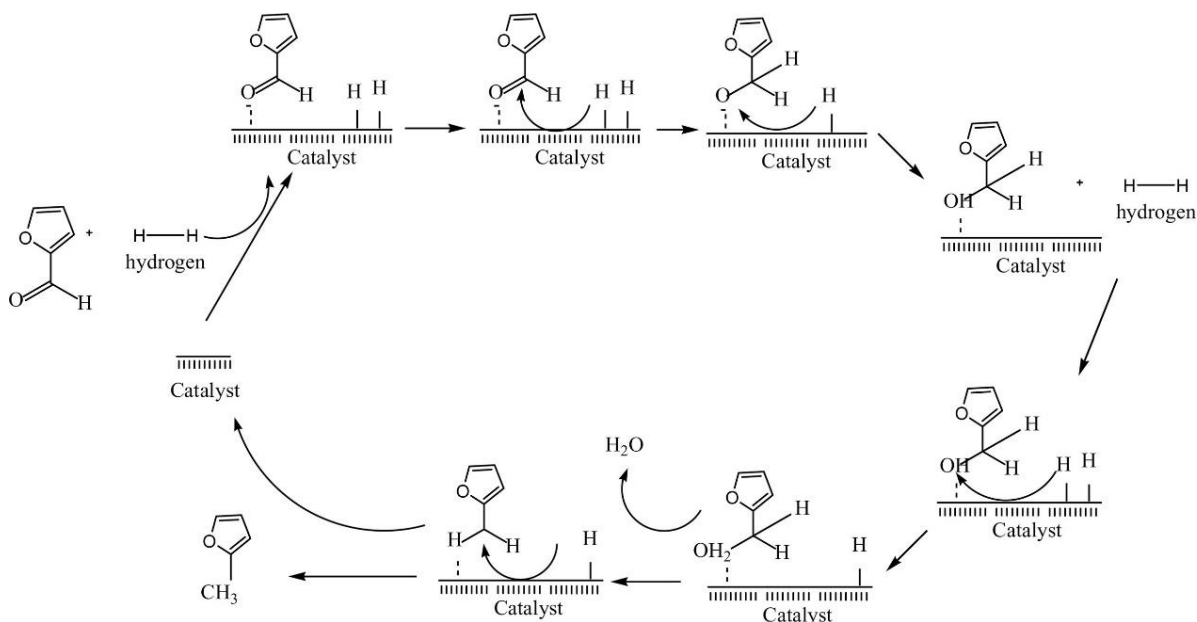


Figura 50. Mecanismo de reação de hidrogenação do furfural a álcool furfurílico, seguido da hidrogenólise do álcool furfurílico a 2-metilfurano (SRIVASTAVA, JADEJA e PARIKH, 2018).

Um maior rendimento de álcool furfurílico foi obtido com $F = 30$ e 50 mL min^{-1} , embora a conversão de furfural tenha sido maior e mais estável para $F = 10 \text{ mL min}^{-1}$.

¹. Nessa condição, o rendimento e a seletividade do subproduto 2-metilfurano alcançou 95 e 97%, respectivamente.

O maior rendimento de álcool furfurílico, na primeira hora de reação, foi conferido a $F = 50 \text{ mL min}^{-1}$. No entanto, este sofre uma desativação no decorrer das próximas horas, que foram mais seletivas, chegando a uma seletividade de 97% a álcool furfurílico (Figura 49.d), favorecendo um baixo rendimento do subproduto 2-metilfurano (Figura 49.c).

Desse modo, pode-se inferir que a maior vazão gasosa total (50 mL min^{-1}) favorece o maior rendimento de álcool furfurílico e, conseqüentemente, a maior seletividade.

Com base no exposto, a condição de $F = 50 \text{ mL min}^{-1}$ foi selecionada para assegurar a condição de maior seletividade. Outras variáveis também foram investigadas, visando ao estabelecimento de melhores condições de conversão e rendimento ao AF e de estabilidade do catalisador.

6.2.2.1.2 *Estudo do efeito da velocidade espacial (GHSV)*

O desempenho catalítico do catalisador CuCr_2O_4 foi avaliado mantendo-se constante a razão molar H_2/FF de 10,7 e a vazão total $F = 50 \text{ mL min}^{-1}$, variando a velocidade espacial (GHSV) em 4,1, 6,9 e $9,9 \text{ h}^{-1}$, de modo que apenas a vazão molar de furfural foi variada em 0,94, 1,6 e $2,3 \text{ mmol h}^{-1}$, respectivamente. A Figura 51 mostra o desempenho catalítico obtido.

De acordo com as Figuras 51.a – e, observa-se que o melhor desempenho catalítico pode ser atribuído ao GHSV de $9,9 \text{ h}^{-1}$, em que alcançou conversão de furfural de 65 e 36%, rendimentos a álcool furfurílico de 61 e 35% e seletividade a álcool furfurílico de 93 e 97%, na primeira e sexta hora, respectivamente.

Para o GHSV de $6,9 \text{ h}^{-1}$, entre a primeira e a sexta hora de reação, respectivamente, a conversão de furfural foi de 44 a 25%, com rendimentos a álcool furfurílico de 42 a 25% e seletividade a álcool furfurílico de 96 a 98%.

O GHSV $4,1 \text{ h}^{-1}$ propiciou conversões de furfural de 36 e 15%, com rendimentos a álcool furfurílico de 34 e 15%, e seletividade de 96 e 98%, na primeira e na sexta hora de reação, respectivamente.

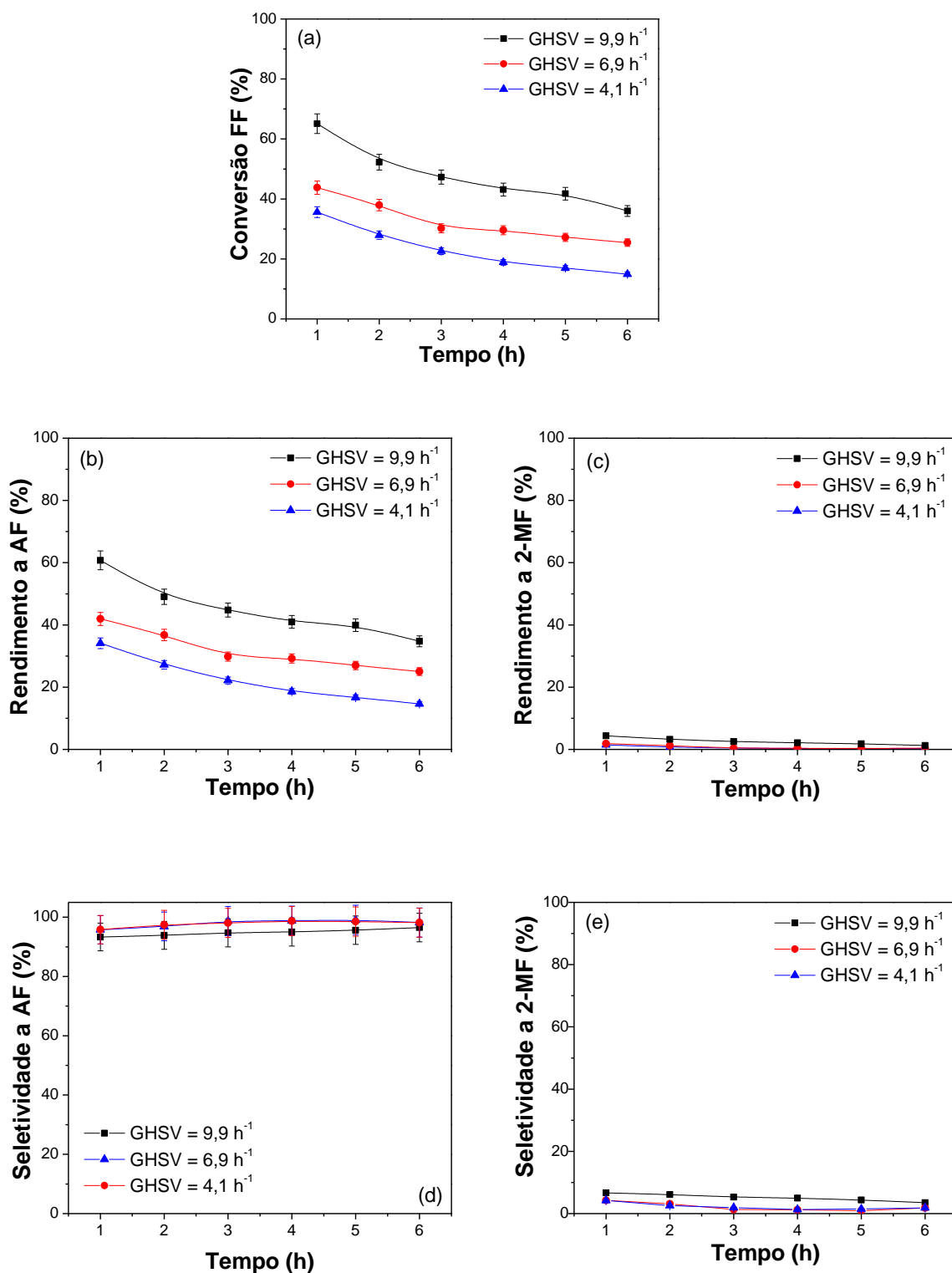


Figura 51. Efeito da velocidade espacial (GHSV) sobre a. conversão de furfural; b. rendimento em álcool furfurílico; c. rendimento em 2-metilfurano; d. seletividade a álcool furfurílico; e. seletividade a 2-metilfurano. Catalisador: CuCr_2O_4 ; $T = 220\text{ }^\circ\text{C}$; $W = 150\text{ mg}$; $\text{H}_2/\text{FF} = 10,7$; $F = 50\text{ mL min}^{-1}$.

De acordo com a literatura de Srivastava, Jadeja e Parikh (2018) e Jiménez-Gómez *et al.* (2020), pode-se inferir que os sítios ativos envolvidos na hidrogenação de furfural também são os responsáveis pela hidrogenólise do álcool furfurílico. O uso de uma maior concentração de furfural por unidade de tempo favorece os processos consecutivos de hidrogenação e hidrogenólise, de modo que as moléculas de álcool furfurílico são substituídas por moléculas de furfural antes que ocorra a reação de hidrogenólise, como pode ser deduzido com o aumento no rendimento de álcool furfurílico. Em outras palavras, o tempo espacial ($\tau = W/F$) menor corresponde ao menor tempo de contato da molécula reagente sobre os sítios ativos, evitando, assim, que ocorra a etapa subsequente de reação, a hidrogenólise.

Os resultados obtidos na variação do GHSV com razão molar H_2/FF de 10,7 e $F = 50 \text{ mL min}^{-1}$ mostraram que o maior GHSV de $9,9 \text{ h}^{-1}$ apresentou o melhor desempenho catalítico, em termos de conversão e rendimento.

6.2.2.1.3 *Estudo do efeito da razão molar H_2/FF*

Com os estudos anteriores, item 6.2.2.1.2, observou-se que o GHSV de $9,9 \text{ h}^{-1}$, razão molar H_2/FF de 10,7 e $F = 50 \text{ mL min}^{-1}$, foram as condições que apresentaram melhor conversão de furfural e melhor rendimento a álcool furfurílico. Entretanto, com o objetivo de se obter condições experimentais que visam ao uso de menores quantidades do reagente furfural, utilizou-se o GHSV $4,1 \text{ h}^{-1}$, $F = 50 \text{ mL min}^{-1}$, e variou-se a razão molar H_2/FF para verificar sua influência frente ao desempenho catalítico. As razões molares adotadas para o estudo foram: H_2/FF de 13,0, 19,5 e 26,0.

A Figura 52 mostra o desempenho catalítico obtido com a variação da razão molar H_2/FF .

Ao analisar o resultado catalítico obtido (Figuras 52.a – e), frente às condições aplicadas, verifica-se que a atividade catalítica melhora significativamente com o aumento da razão molar H_2/FF , em que se obtém conversões de furfural de 80%, rendimentos a álcool furfurílico superiores a 70% e seletividade a álcool furfurílico de 95%, quando utiliza-se a razão molar $H_2/FF = 26$. Os resultados também indicam que a reação depende da pressão parcial de H_2 e, portanto, a reação deve seguir por uma cinética de 2ª. ordem, o que é esperado para reações de hidrogenação (CIOLA, 1981).

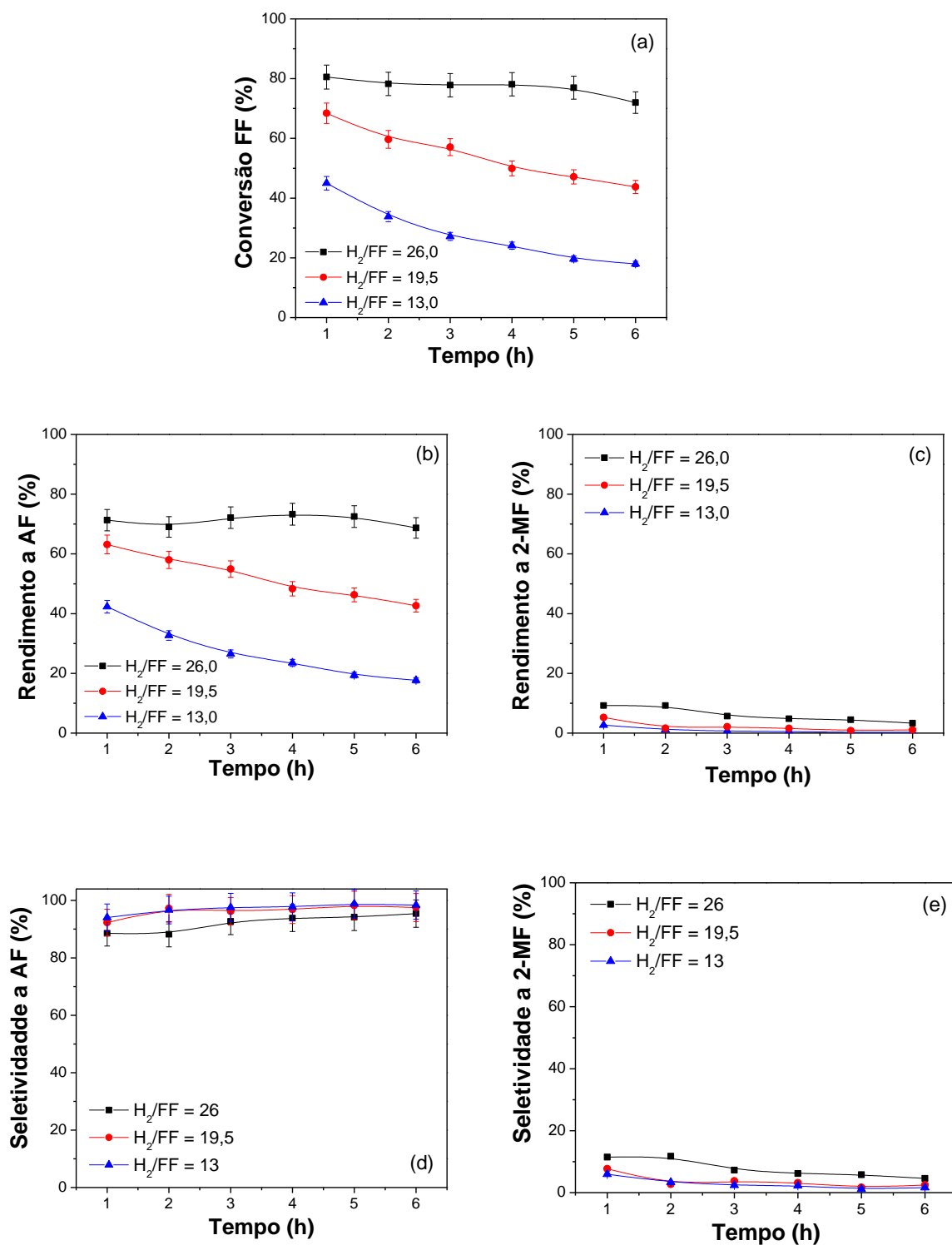


Figura 52. Efeito da razão H_2/FF sobre a. conversão de furfural; b. rendimento em álcool furfurílico; c. rendimento em 2-metilfurano; d. seletividade a álcool furfurílico; e. seletividade a 2-metilfurano. Catalisador: $CuCr_2O_4$; $T = 220\text{ }^\circ\text{C}$; $W = 150\text{ mg}$; $GHSV = 4,1\text{ h}^{-1}$; $F = 50\text{ mL min}^{-1}$.

De acordo com o estudo de Srivastava, Jadeja e Parikh (2018), pode-se inferir que, à medida que aumenta a razão molar H_2/FF , ocorre um aumento da taxa de hidrogenação e, conseqüentemente, um aumento da conversão de furfural e do rendimento a álcool furfurílico, favorecendo preferencialmente a reação de hidrogenação ao invés da hidrogenólise.

A partir desse estudo, é possível inferir que a melhor condição experimental para a reação de hidrogenação do furfural a álcool furfurílico, ou seja, a condição que favoreça melhores conversões e rendimentos, é a condição de $GHSV = 4,1 \text{ h}^{-1}$, $F_{\text{furfural}} = 0,94 \text{ mmol h}^{-1}$, razão molar $H_2/FF = 26$, $F = 50 \text{ mL min}^{-1}$ e massa do catalisador (W) = 150 mg.

6.2.2.1.4 *Estudo do efeito da variação da temperatura de reação*

Os testes catalíticos foram realizados variando a temperatura de reação de 180 a 300°C. A temperatura mais baixa de reação foi escolhida levando em consideração o ponto de ebulição de furfural (161,7°C). Os resultados de conversão de furfural (FF) e rendimento a álcool furfurílico (AF) e 2-metilfurano (2-MF) obtidos são mostrados na Figura 53.

No decorrer da reação, com a variação de temperatura, a conversão aumentou de 45% a 180°C, passando por um máximo de 81% a 220°C, e voltando a cair em temperaturas superiores até 30% a 300°C. Na condição de melhor conversão de furfural, o rendimento a álcool furfurílico foi de 71% e a seletividade a álcool furfurílico de 89%.

Os melhores rendimentos a álcool furfurílico estão na faixa de temperatura de 220 e 240°C, correspondentes a 60 e 71%. Acima de 240°C, o rendimento começa a diminuir e é significativamente menor a 300°C. A reação de hidrogenólise é uma reação endotérmica e, portanto, deveria ser favorecida a temperaturas mais altas. A reação de hidrogenação com formação do álcool furfurílico é mais termodinamicamente favorável do que a reação de hidrogenólise com formação do 2-metilfurano, com $E_a = 49,4$ e $70,4 \text{ kJ mol}^{-1}$, e $\Delta H = -28,2$ e $36,1 \text{ kJ mol}^{-1}$, respectivamente (REN *et al.*, 2018).

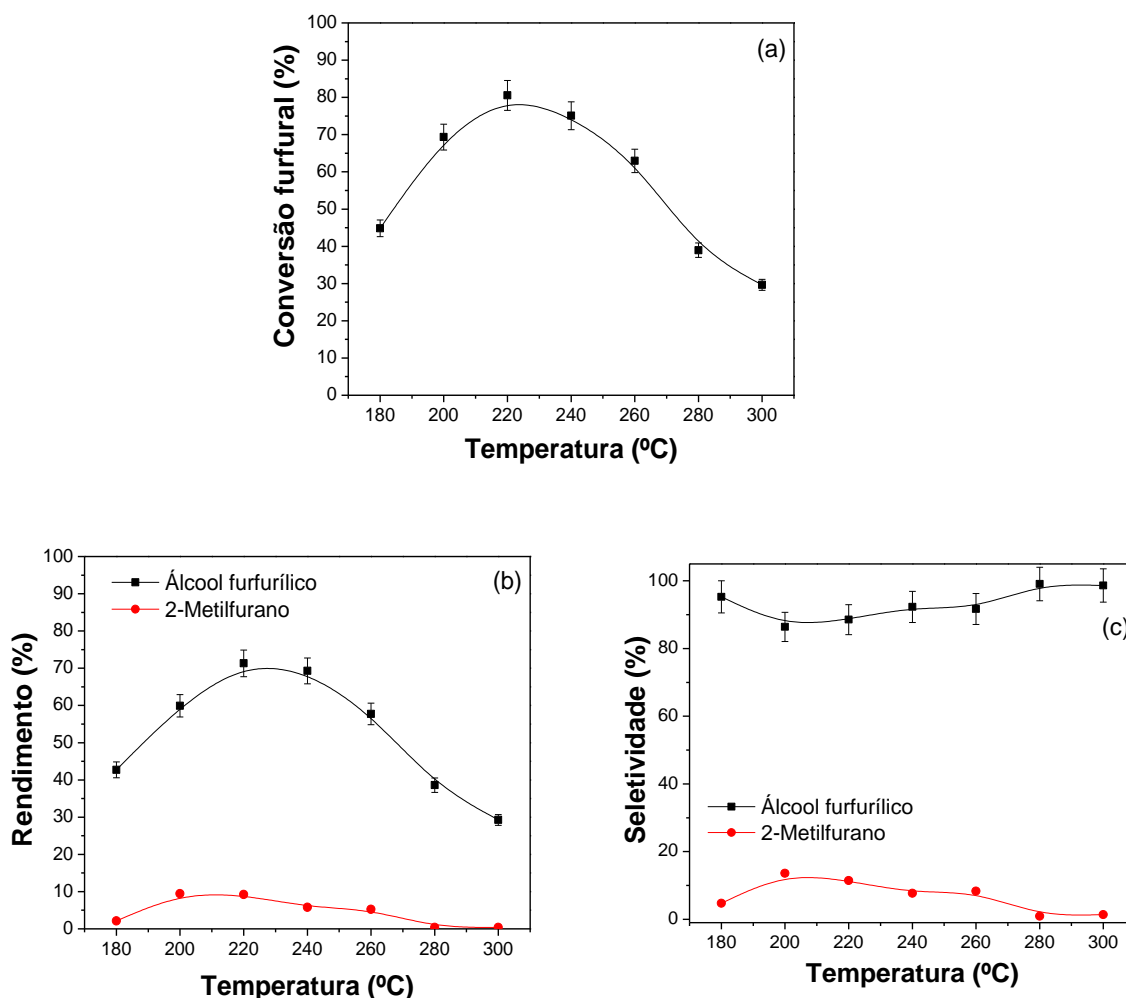


Figura 53. Efeito da temperatura sobre a. conversão FF; b. rendimento em AF e em 2-MF, c; seletividade a AF e a 2-MF. Catalisador: CuCr_2O_4 ; $W = 150$ mg; $\text{GHSV} = 4,1$ h⁻¹; $\text{H}_2/\text{FF} = 26$; $F = 50$ mL min⁻¹; e tempo de reação = 1 hora.

No entanto, verifica-se na Figura 53.b que o rendimento a 2-metilfurano também diminui com o aumento da temperatura. Pode-se, então, inferir que essa redução ocorre devido à possível formação de depósitos coque, que interagem fortemente com os sítios ativos, causando sua rápida desativação, e/ou sinterização. O uso de temperaturas de reação mais elevadas também pode favorecer a polimerização do furfural, principalmente na reação em fase gasosa (JIMÉNEZ-GÓMEZ *et al.*, 2020).

De acordo com a literatura, observa-se que os melhores desempenhos catalíticos na reação de hidrogenação catalítica de furfural a álcool furfurílico são conferidos para temperaturas na faixa de 190 a 220 °C (JIMÉNEZ-GÓMEZ *et al.*, 2016;

JIMÉNEZ-GÓMEZ *et al.*, 2018; PRAKRUTHI *et al.*, 2018). Nesse sentido, confirma-se que o melhor desempenho catalítico é conferido para a temperatura de 220°C.

6.2.2.1.5 *Estudo do efeito da variação da temperatura de redução*

Para finalizar a otimização das condições experimentais para a reação de hidrogenação do furfural a álcool furfurílico, fez-se o estudo da influência da temperatura de redução do catalisador no desempenho catalítico.

A influência da temperatura de redução foi adicionalmente avaliada a 250 e 350°C, e os resultados obtidos foram comparados com os resultados obtidos a 300°C. Os resultados estão mostrados na Figura 54.

De acordo com as Figuras 54.a e b, observa-se que, com a temperatura de redução do catalisador a 250°C, ocorre uma redução da conversão de furfural e do rendimento a álcool furfurílico, quando comparada com os resultados obtidos com a redução do catalisador na temperatura de 300°C. Isso pode estar associado à baixa área metálica do catalisador obtida com a redução a 250°C.

De acordo com o desempenho catalítico obtido a partir da redução do catalisador a 350°C, fica evidente que esta condição favorece uma conversão superior, porém próxima à obtida com a redução a 300°C. No entanto, o rendimento ao subproduto 2-metilfurano é maior, indicando que a seletividade a AF é menor.

A área metálica acessível após a redução do catalisador é umas das propriedades que tem influência direta na atividade catalítica. Neste sentido, os resultados obtidos para as diferentes temperaturas de redução estão em concordância com os valores de áreas metálicas acessíveis. A temperatura de redução em 250 e 350°C propicia áreas metálicas mais baixas, quando comparadas à obtida com temperatura de redução em 300°C (Tabela 18).

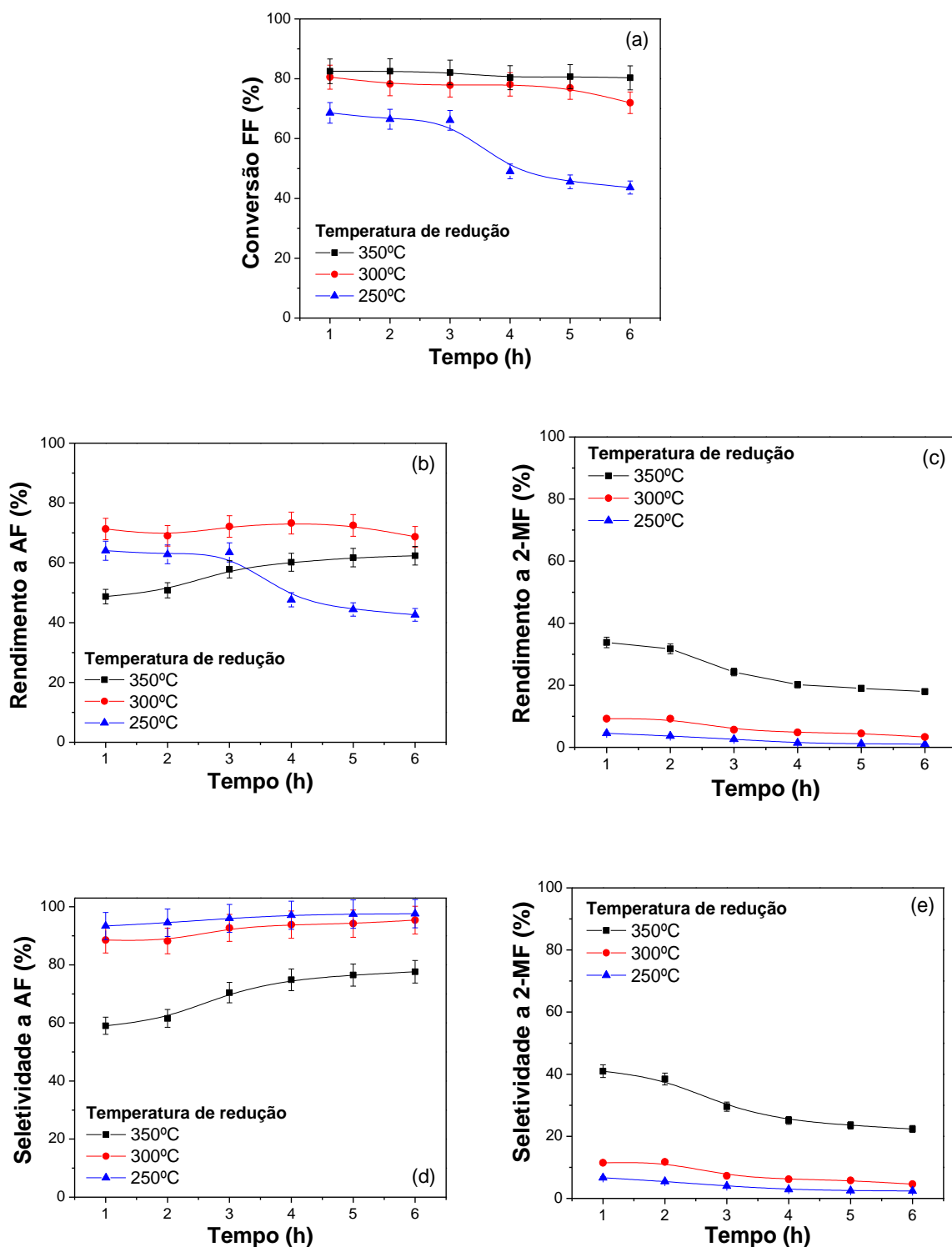


Figura 54. Efeito da variação da temperatura de redução: a. conversão de furfural; b. rendimento em álcool furfurílico; c. rendimento em 2-metil-furano; d. seletividade a álcool furfurílico; e. seletividade a 2-metilfurano. Catalisador: CuCr_2O_4 ; $T = 220\text{ }^\circ\text{C}$; $W = 150\text{ mg}$; $\text{GHSV} = 4,1\text{ h}^{-1}$; $\text{H}_2/\text{FF} = 26$ e $F = 50\text{ mL min}^{-1}$.

Com base nos resultados apresentados, confirma-se que as condições otimizadas para a reação de hidrogenação de furfural a álcool furfurílico são: $T = 220^{\circ}\text{C}$; $W = 150 \text{ mg}$; $\text{GHSV} = 4,1 \text{ h}^{-1}$; $F_{\text{furfural}} = 0,94 \text{ mmol h}^{-1}$; $F(\text{H}_2) = 10 \text{ mL min}^{-1}$; $\text{H}_2/\text{FF} = 26$; vazão total gasosa = 50 mL min^{-1} ; e $T_{\text{red}} = 300^{\circ}\text{C}$.

6.2.2.2 Hidrogenação de furfural a álcool furfurílico com diferentes catalisadores contendo Cu-Cr e Cu-Mg-Cr

Os catalisadores foram avaliados na reação de hidrogenação do furfural a álcool furfurílico, com objetivo de verificar a influência do magnésio nos catalisadores de Cu-Cr. Como esperado, o catalisador MgCr_2O_4 não apresentou atividade catalítica frente à reação em estudo, já que ele não apresenta em sua composição a fase ativa (Cu) para a reação.

Os testes catalíticos foram realizados em função do tempo de reação (1 hora – 6 horas). Os resultados de conversão de furfural e rendimento a álcool furfurílico obtidos são apresentados na Figura 55.

Os resultados apresentados na Figura 55 mostram que os catalisadores contendo maior teor de cobre ($\text{Cu}_{0,50}\text{Mg}_{0,50}\text{Cr}_2\text{O}_4$ e $\text{Cu}_{0,75}\text{Mg}_{0,25}\text{Cr}_2\text{O}_4$) levam a conversões de furfural próximas à do catalisador sem magnésio, com conversões de furfural superiores a 80% na primeira hora de reação e alcançando 73% de conversão após 6 horas de reação, com rendimentos superiores a 60% em álcool furfurílico, e seletividades superiores a 87% após 6 horas de reação.

Os resultados catalíticos obtidos para os catalisadores $\text{Cu}_{0,50}\text{Mg}_{0,50}\text{Cr}_2\text{O}_4$ e $\text{Cu}_{0,75}\text{Mg}_{0,25}\text{Cr}_2\text{O}_4$, são comparáveis, ou até superiores, aos resultados observados na literatura, em que os autores obtiveram conversões de furfural entre 60 – 90% e rendimentos a álcool furfurílico entre 30 – 80% (JIMÉNEZ-GÓMEZ *et al.*, 2018; PRAKRUTHI *et al.*, 2018).

O catalisador $\text{Cu}_{0,25}\text{Mg}_{0,50}\text{Cr}_2\text{O}_4$ apresentou conversão de furfural de 76% na primeira hora de reação e uma desativação mais significativa no decorrer da reação, com 56% de conversão após 6 horas de reação. Os rendimentos obtidos variaram de 67 a 54% entre a primeira e a sexta hora de reação. A seletividade a álcool furfurílico foi de 88,8 e 95,3% a álcool furfurílico, respectivamente, após a primeira e a sexta hora de reação.

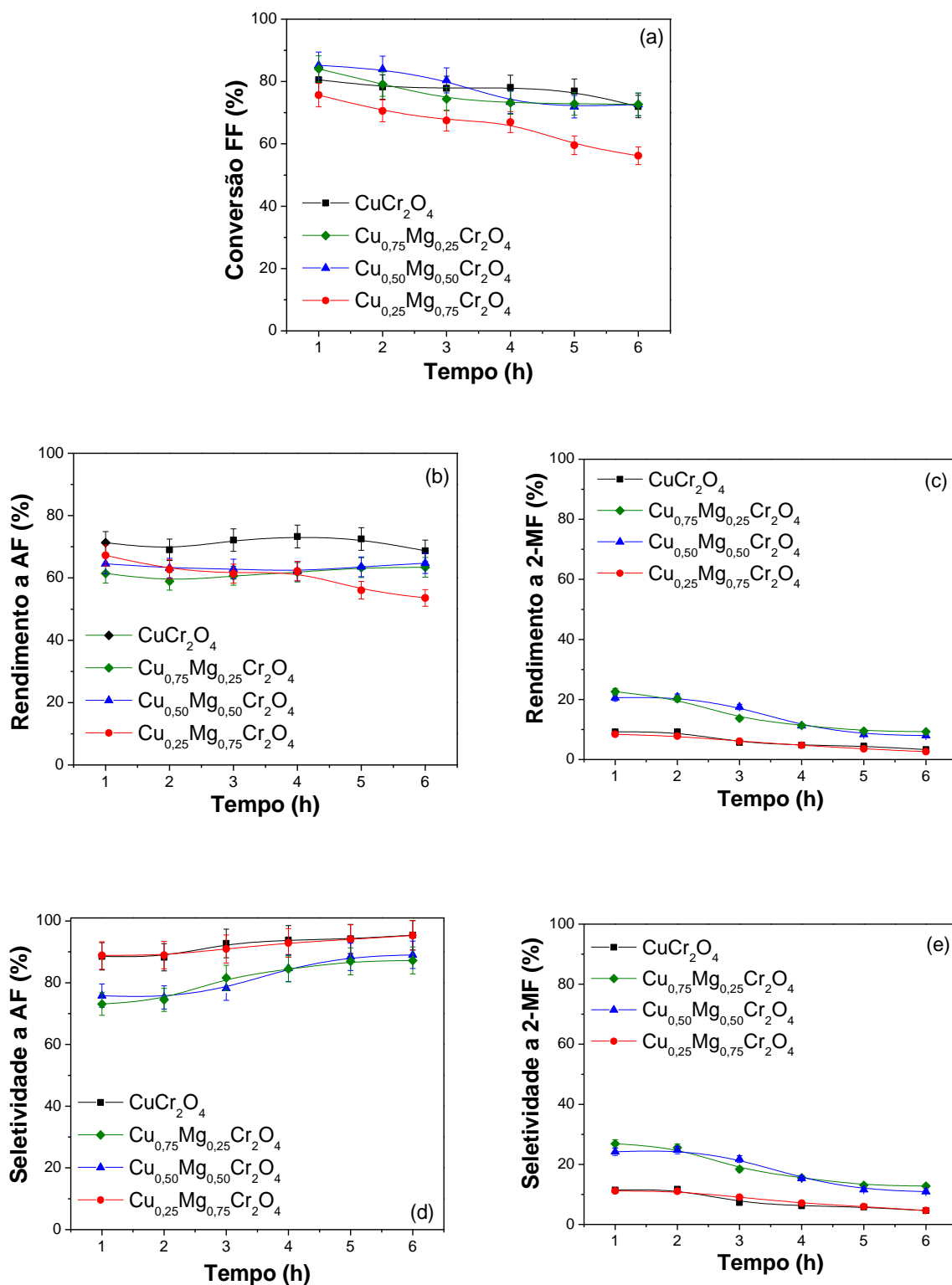


Figura 55 Influência da adição de magnésio ao catalisador de cobre e cromo: a. conversão de furfural; b. rendimento em álcool furfurílico, c. rendimento em 2-metilfurano, d. seletividade a álcool furfurílico, e. seletividade a 2-metilfurano. $T = 220\text{ }^\circ\text{C}$; $W = 150\text{ mg}$; $\text{H}_2/\text{FF} = 26$ e $F = 50\text{ mL min}^{-1}$.

Ainda que o catalisador $\text{Cu}_{0,25}\text{Mg}_{0,50}\text{Cr}_2\text{O}_4$ tenha apresentado menores valores de conversão e de rendimento a álcool furfurílico, esses valores estão comparáveis aos obtidos na literatura. Por exemplo, Shirvani *et al.* (2018) utilizaram catalisadores de X-Cu-MgO (X=Ca, Co e Cr) e obtiveram conversões de furfural entre 58 – 82% e rendimentos a álcool furfurílico entre 38 – 80%.

A Tabela 20 apresenta as conversões de furfural, rendimentos e seletividades ao álcool furfurílico obtidos na primeira e sexta hora de reação, para todos os catalisadores em estudo.

Tabela 20. Resultados catalíticos obtidos na primeira e sexta hora de reação.

Catalisador	Conversão FF (%)		Rendimento a AF (%)		Seletividade a AF (%)	
	1h	6h	1h	6h	1h	6h
CuCr_2O_4	81	72	71	69	89	95
$\text{Cu}_{0,75}\text{Mg}_{0,25}\text{Cr}_2\text{O}_4$	84	73	61	63	73	87
$\text{Cu}_{0,50}\text{Mg}_{0,50}\text{Cr}_2\text{O}_4$	85	73	65	65	76	89
$\text{Cu}_{0,25}\text{Mg}_{0,75}\text{Cr}_2\text{O}_4$	76	56	67	54	89	95

Conforme pode ser observado na Tabela 20, a seletividade a álcool furfurílico aumenta com o tempo de reação, entre a primeira e a sexta hora, embora as conversões de furfural e os rendimentos a álcool furfurílico correspondentes variem em sentido oposto. No entanto, os catalisadores $\text{Cu}_{0,50}\text{Mg}_{0,50}\text{Cr}_2\text{O}_4$ e $\text{Cu}_{0,75}\text{Mg}_{0,25}\text{Cr}_2\text{O}_4$ apresentam menor perda de rendimento, enquanto o catalisador $\text{Cu}_{0,25}\text{Mg}_{0,75}\text{Cr}_2\text{O}_4$ apresenta as maiores perdas de conversão e rendimento a álcool furfurílico, confirmando a mais rápida desativação, observada nas Figuras 55.a e b. Em síntese, a maior seletividade apresentada pelo catalisador $\text{Cu}_{0,25}\text{Mg}_{0,75}\text{Cr}_2\text{O}_4$ se dá às custas da redução de conversão do furfural, acompanhada da redução de rendimento a álcool furfurílico.

Jiménez-Gómez *et al.* (2020) afirmam que as propriedades ácido/base do suporte também desempenham um papel importante na atividade catalítica. Assim, o uso de um suporte básico, como o óxido de magnésio, favorece a reação de hidrogenação, levando à formação do álcool furfurílico. O bom desempenho catalítico dos suportes básicos pode ser atribuído a uma interação mais fraca com o furfural. Essa interação mais fraca favorece uma dessorção mais fácil dos produtos, permitindo uma regeneração mais rápida da fase ativa.

6.2.2.2.1 Caracterização dos catalisadores pós-testes catalíticos

A desativação catalítica pode ocorrer devido à sinterização térmica durante a reação, ou seja, devido à perda da atividade superficial via modificações estruturais do catalisador. Sendo assim, os catalisadores pós-testes catalíticos foram analisados por DRX e os resultados são apresentados na Figura 56.

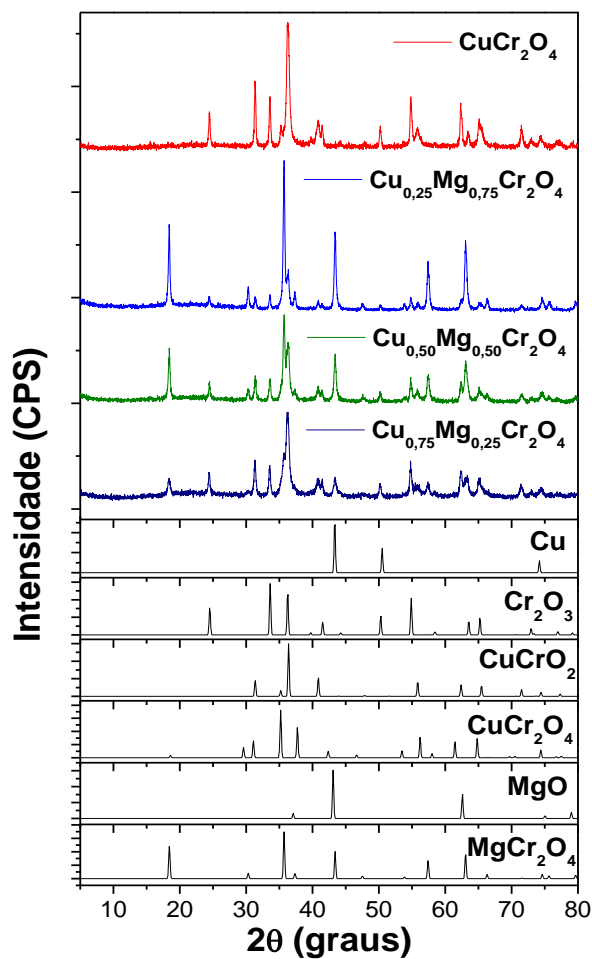


Figura 56. Difratomogramas de raios X dos catalisadores pós-testes catalíticos.

Os perfis de DRX obtidos foram comparados com os padrões disponíveis na base de dados ICSD e analisados no *HighScore Plus* v.4.9.0 no modo semiquantitativo. O resultado da análise em termos de composição das fases é mostrado na Tabela 21.

Tabela 21. Composição de fases pelo método semiquantitativo (*HighScore Plus*) dos catalisadores pós-testes catalíticos.

Catalisador pós-teste catalítico	MgCr ₂ O ₄ (%)	Cr ₂ O ₃ (%)	MgO (%)	CuCrO ₂ (%)	CuCr ₂ O ₄ (%)	Cu (%)	D _c ^a (nm)
CuCr ₂ O ₄	-	51,5	-	38,6	6,9	3,0	25,6
Cu _{0,25} Mg _{0,75} Cr ₂ O ₄	61,0	13,0	6,0	10,0	-	10,0	30,3
Cu _{0,50} Mg _{0,50} Cr ₂ O ₄	41,6	25,7	-	19,8	5,9	6,9	21,2
Cu _{0,75} Mg _{0,25} Cr ₂ O ₄	19,0	40,0	-	30,0	8,0	3,0	25,8

^a Diâmetro médio de cristalito do cobre calculado pela equação de Scherrer.

O catalisador CuCr₂O₄ apresentou picos de difração característicos das fases: Cr₂O₃ (PDF#01-084-1616) sendo 51,5%, 38,6% de CuCrO₂ (McConnellita) (PDF#01-074-0983), 6,9% de CuCr₂O₄ (PDF#01-087-0432) e 3% de Cu (PDF#01-089-2838). Comparando com a quantificação do catalisador recém-preparado, observa-se que a composição das fases Cr₂O₃, CuCrO₂ e CuCr₂O₄ são próximas, proveniente da sinterização do cobre disperso.

Os picos de difração observados para o catalisador Cu_{0,25}Mg_{0,75}Cr₂O₄ pós-teste catalítico são característicos de 61% da fase MgCr₂O₄ (PDF#01-082-1529), 13% de Cr₂O₃ (PDF#01-084-1616), 10% de CuCrO₂ (McConnellita) (PDF#01-074-0983), 6% de MgO (PDF#01-087-0653) e 10% de Cu (PDF#01-089-2838).

Em comparação com o resultado do catalisador recém-preparado, Tabela 14, verifica-se que a quantificação das fases é semelhante. Porém, no catalisador pós-teste catalítico, apresenta-se a fase de Cu metálico proveniente da sinterização do cobre disperso, ou seja, ficando como fase segregada.

O difratograma de raios X do catalisador Cu_{0,50}Mg_{0,50}Cr₂O₄ mostra que o catalisador apresentou picos de difração característicos das fases 41,6% de MgCr₂O₄ (PDF#01-082-1529), 19,8% de CuCrO₂ (PDF#01-074-0983), 25,7% de Cr₂O₃ (PDF#01-084-1616), 5,9% de CuCr₂O₄ (PDF#01-087-0432) e 6,9% de Cu (PDF#01-089-2838). A fase de Cu metálico, que aparece no catalisador pós-teste catalítico, é proveniente da sinterização do cobre que está disperso na superfície do catalisador. Esse catalisador apresentou o menor tamanho de partícula de cobre.

Os picos de difração, observados para o catalisador Cu_{0,75}Mg_{0,25}Cr₂O₄, são característicos de 40% da fase Cr₂O₃ (PDF#01-084-1616), 30% de CuCrO₂ (PDF#01-074-0983), 19% de MgCr₂O₄ (PDF#01-082-1529), 8% de CuCr₂O₄ (PDF#01-087-0432) e 3% da fase de Cu (PDF#01-089-2838).

A quantificação do catalisador das fases $\text{Cu}_{0,75}\text{Mg}_{0,25}\text{Cr}_2\text{O}_4$ pós-teste catalítico é semelhante à do catalisador recém-preparado, porém inclui a presença da fase de Cu metálico proveniente da sinterização do cobre disperso na superfície do catalisador, que foi identificado por TPR- H_2 .

O diâmetro médio de cristalito de cobre aumentou para todos os catalisadores, com exceção do CuCr_2O_4 . No entanto, o menor valor ainda foi observado para o catalisador $\text{Cu}_{0,50}\text{Mg}_{0,50}\text{Cr}_2\text{O}_4$, como observado, também, para o catalisador recém-reduzido antes da reação.

A área metálica tem influência direta no desempenho catalítico na reação de hidrogenação, já que o sítio ativo é o cobre metálico presente no catalisador. Neste sentido, é muito importante avaliar a área metálica dos catalisadores pós-testes catalíticos. Os perfis de TPR- H_2 obtidos após oxidação por decomposição de N_2O são mostrados na Figura 57.

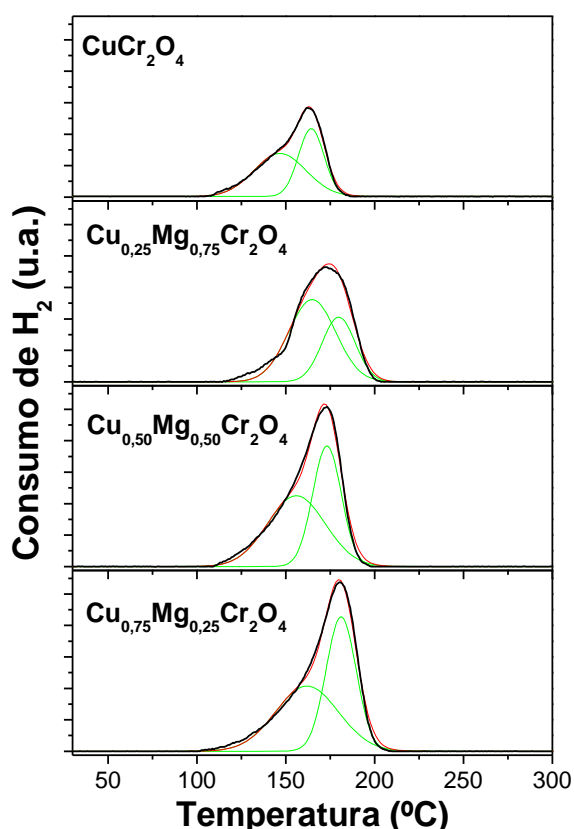


Figura 57. Perfil de TPR- H_2 obtidos após oxidação por decomposição de N_2O dos catalisadores pós-testes catalíticos deconvoluídos com coeficientes de correlação $\geq 0,9940$. A linha preta é a curva experimental, a linha vermelha é a curva calculada e as linhas verdes são as linhas deconvoluídas.

Os perfis de TPR-H₂ foram deconvoluídos e todos os catalisadores apresentaram dois picos de redução em baixa temperatura (100 – 200°C), decorrente das partículas de tamanhos heterogêneos.

As áreas metálicas acessíveis pós-testes catalíticos foram calculadas utilizando a equação 6 e os valores são mostrados na Tabela 22.

Tabela 22. Propriedades obtidas a partir da decomposição por N₂O dos catalisadores pós-testes catalíticos.

Catalisador pós-teste catalítico	n_a (mmol g⁻¹)	S_m (m² g⁻¹)
CuCr ₂ O ₄	0,050	4,0
Cu _{0,25} Mg _{0,75} Cr ₂ O ₄	0,070	6,0
Cu _{0,50} Mg _{0,50} Cr ₂ O ₄	0,100	7,3
Cu _{0,75} Mg _{0,25} Cr ₂ O ₄	0,101	8,3

De acordo com os valores de áreas metálicas acessíveis obtidos no pós-teste catalítico, é possível observar que todos os catalisadores sofrem uma perda considerável de área metálica acessível decorrente da desativação durante a reação catalítica, comparado com os dados da Tabela 18.

O catalisador CuCr₂O₄ foi o que obteve menor área metálica acessível, ou seja, é o que sofre a maior perda de área metálica acessível (77%), enquanto os catalisadores contendo Mg sofrem uma perda de área de, aproximadamente, 48%. Por outro lado, a redução do teor de cobre metálico segregado após a reação foi menos significativa do que a de área metálica, inferior a 25%. Isso sugere que a desativação ocorre, preferencialmente, por perda de área metálica, por reoxidação dos sítios de cobre metálico disperso, e não por sinterização dos sítios metálicos, posto que há redução do teor de cobre segregado, acompanhada da redução da área metálica.

Assim, o melhor desempenho catalítico dos catalisadores Cu_{0,50}Mg_{0,50}Cr₂O₄ e Cu_{0,75}Mg_{0,25}Cr₂O₄ pode estar associado à propriedade de área metálica, uma vez que estes apresentaram valores de áreas metálicas próximas, porém mais estáveis do que a do catalisador CuCr₂O₄.

No entanto, o catalisador Cu_{0,50}Mg_{0,50}Cr₂O₄ apresentou menor tamanho de partículas de cobre e menor perda de área metálica, como mostrado na Tabela 23, de modo que a hidrogenação é favorecida pelos sítios de Cu dispersos, o que pode justificar o melhor desempenho catalítico conferido a esse catalisador.

O catalisador $\text{Cu}_{0,25}\text{Mg}_{0,75}\text{Cr}_2\text{O}_4$ foi o que apresentou o maior teor de cobre metálico segregado e menor área metálica, conseqüentemente, apresenta um desempenho catalítico inferior comparado aos outros catalisadores. No entanto, a área metálica desse catalisador foi também mais estável do que a do catalisador sem Mg, conforme pode ser observado a partir dos valores da Tabela 23.

Tabela 23. Valores de área metálica e cobre metálico segregado no catalisador recém-reduzido antes da reação e após a reação, para todos catalisadores.

Catalisador	Área metálica (m^2g^{-1})		Teor de Cu metálico (%)		D_c^a (nm)	
	Antes reação	Após reação	Antes reação	Após reação	Antes reação	Após reação
CuCr_2O_4	17,5	4,0	4,0	3,0	29,9	25,6
$\text{Cu}_{0,75}\text{Mg}_{0,25}\text{Cr}_2\text{O}_4$	15,9	8,3	4,0	3,0	21,2	25,8
$\text{Cu}_{0,50}\text{Mg}_{0,50}\text{Cr}_2\text{O}_4$	13,9	7,3	7,0	6,9	19,2	21,2
$\text{Cu}_{0,25}\text{Mg}_{0,75}\text{Cr}_2\text{O}_4$	11,7	6,0	12,1	10,0	28,3	30,2

^a Diâmetro médio de cristalito do cobre calculado pela equação de Scherrer.

Os resultados apresentados indicam que a hidrogenação do furfural em fase vapor e à pressão atmosférica, sobre os catalisadores contendo Cu-Mg-Cr, de um modo geral, possibilitaram a produção de álcool furfurílico com boa conversão, seletividade e estabilidade. A presença de fases puras ou mistas de MgO e Cr_2O_3 na composição dos catalisadores influenciaram no desempenho catalítico, de modo que a presença de magnésio favorece a redução do cobre, enquanto o óxido de cromo (Cr_2O_3) atua mais como suporte, estabilizando Cu (I) e dispersando Cu (0), que é a fase ativa da reação, favorecendo a dispersão do cobre e maior área metálica.

Como não há diferença significativa na composição mássica dos catalisadores antes e depois da reação (Tabelas 15 e 20), depreende-se que a desativação ocorre envolvendo, essencialmente, as fases dispersas na superfície, devidamente caracterizadas por TPR- H_2 (Figura 42, Tabela 16). A combinação da ação desses componentes, aparentemente, favorece a regeneração do cobre metálico disperso, que é reoxidado durante o ciclo de reação. Isso faz com que os sítios de cobre sejam reduzidos mais facilmente nos catalisadores contendo Mg e, então, redispersos sobre as fases contendo Cr, particularmente no Cr_2O_3 , que é a fase majoritária nos catalisadores contendo maior teor de cobre.

A redução do teor de Cu segregado sugere que parte do cobre foi oxidado após a reação. Isso se confirma, por exemplo, no aumento no teor de CuCrO_2 e/ou no teor de CuO disperso e explica o decaimento da área metálica.

Outro aspecto importante, que pode contribuir para a desativação catalítica durante a reação, é a adsorção química preferencial de moléculas provenientes de reagentes, produtos e/ou impurezas nos sítios ativos do catalisador. Neste sentido, os catalisadores pós-testes catalíticos foram caracterizados por FTIR.

Os espectros de FTIR obtidos estão apresentados na Figura 58.

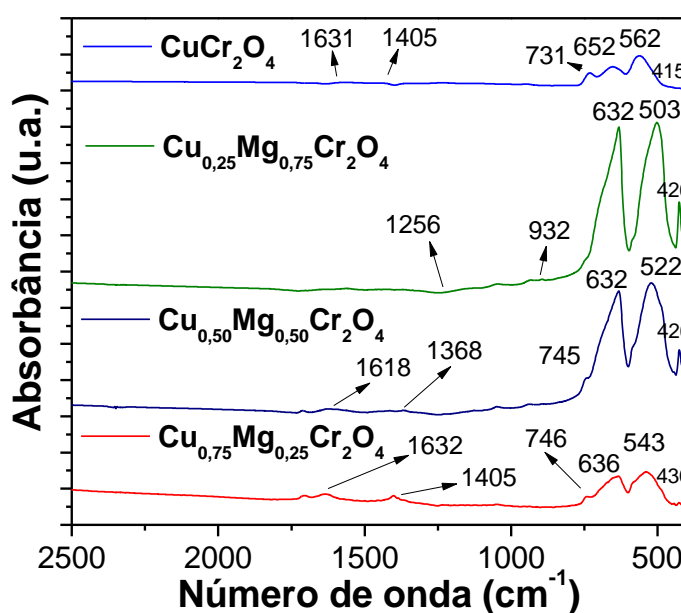


Figura 58. Espectros de FTIR dos catalisadores pós-testes catalíticos.

De acordo com os espectros obtidos, é possível observar que os catalisadores pós-testes catalíticos apresentaram bandas de absorção característica das vibrações de estiramento da ligação Cr-O em Cr_2O_3 , bandas devido às ligações Cu-O preferencialmente em sítios tetraédricos, bandas características do Cr(III)-O localizadas em sítios octaédricos, além das bandas atribuída à ligação Mg-O em sítios tetraédricos, como observado e discutido para o catalisador recém-preparado, porém com o surgimento de bandas na região de 1250 a 1630 cm^{-1} .

Bandas de absorção próximas a 1200 cm^{-1} estão associadas à ligação C-O de álcoois, e bandas de absorção em torno de 1400 cm^{-1} estão associadas à deformação angular do CH_3 . Bandas de absorção próximas a 1630 são características da ligação C=C. Essas bandas podem estar associadas à adsorção de espécies derivadas de

furfural e álcool furfurílico, que causam a desativação dos sítios ativos do catalisador. Liu *et al.* (2013) estudaram o mecanismo de desativação do catalisador $\text{CuOCuCr}_2\text{O}_4$ na reação de hidrogenação seletiva do furfural a álcool furfurílico em fase vapor, e concluíram que a desativação do catalisador ocorre, preferencialmente, devido ao envenenamento da fase ativa por adsorção de espécies derivadas de furfural e álcool furfurílico.

6.2.2.3 *Estudo do reciclo do catalisador $\text{Cu}_{0,50}\text{Mg}_{0,50}\text{Cr}_2\text{O}_4$*

O catalisador $\text{Cu}_{0,50}\text{Mg}_{0,50}\text{Cr}_2\text{O}_4$ foi selecionado para fazer o estudo de reciclo, por apresentar o melhor desempenho dentre os catalisadores em estudo, em correlação com a menor perda relativa de área metálica, conversão e rendimento em 6 horas de reação (Tabela 20).

Os resultados de conversão do furfural e rendimentos a álcool furfurílico obtidos no estudo do reciclo do catalisador $\text{Cu}_{0,50}\text{Mg}_{0,50}\text{Cr}_2\text{O}_4$ com tratamento regenerativo 1 estão apresentados na Figura 59.

De acordo com a Figura 59.a, observa-se uma pequena redução da conversão de furfural no decorrer dos reciclos, sendo que na 1ª hora de reação ocorre uma redução de 10% entre a reação 1 e o reciclo 3, confirmando que o tratamento regenerativo 1 efetivamente regenera a atividade catalítica do $\text{Cu}_{0,50}\text{Mg}_{0,50}\text{Cr}_2\text{O}_4$ no decorrer das etapas de reciclo. Já em 6 horas de reação, a perda da atividade catalítica é mais significativa, chegando a uma redução de 27% entre a reação 1 e o reciclo 3.

A Figura 59.a também mostra os rendimentos a álcool furfurílico, no qual verifica-se que na 1ª hora de reação ocorre um aumento do rendimento no decorrer dos reciclos, o que confirma a eficácia do tratamento regenerativo do catalisador, já que os valores de rendimentos obtidos são comparáveis aos resultados obtidos na reação 1.

Em 6 horas de reação, observa-se um decréscimo do rendimento em 12%, comparando a reação 1 com o reciclo 3, porém a reação se torna mais seletiva, uma vez que a conversão obtida também sofre uma redução.

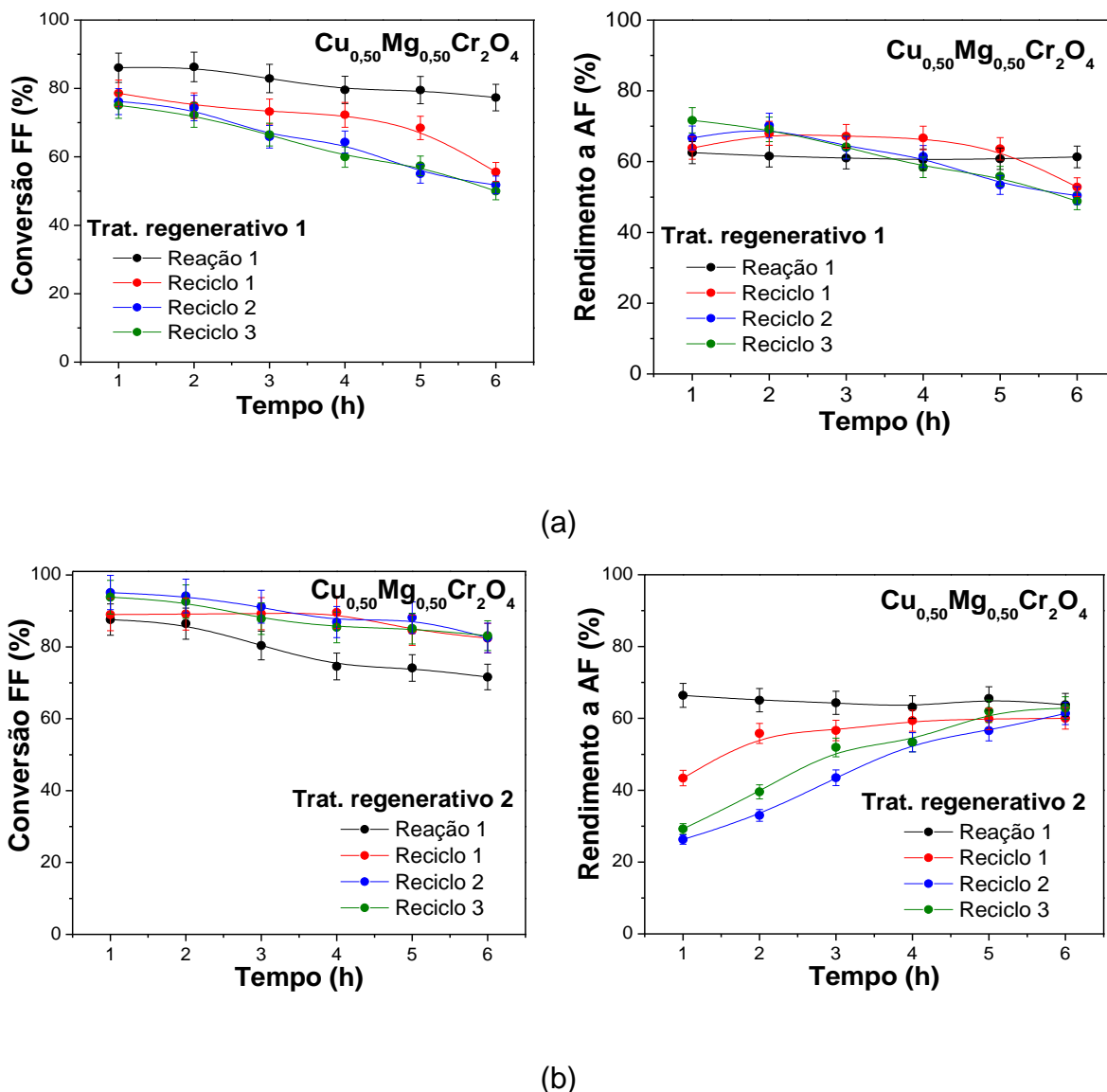


Figura 59. Efeito do tratamento regenerativo sobre a conversão de furfural e rendimento em álcool furfurílico. a. tratamento regenerativo (1); b. tratamento regenerativo (2). Catalisador: $\text{Cu}_{0,50}\text{Mg}_{0,50}\text{Cr}_2\text{O}_4$; $T = 220^\circ\text{C}$; $W = 150 \text{ mg}$; $F_{\text{furfural}} = 0,94 \text{ mmol h}^{-1}$; $\text{H}_2/\text{FF} = 26$ e $F = 50 \text{ mL min}^{-1}$.

A Figura 59.b mostra o desempenho catalítico do $\text{Cu}_{0,50}\text{Mg}_{0,50}\text{Cr}_2\text{O}_4$ obtido no estudo do reciclo do catalisador com tratamento regenerativo 2, ou seja, o catalisador é tratado com fluxo de ar sintético, com o objetivo de oxidar possíveis produtos fortemente adsorvidos, e em seguida é realizada a redução dos óxidos com fluxo de H_2 . Esse tratamento é realizado no intervalo entre cada reação e/ou reciclo.

A Figura 59.b mostra que o tratamento regenerativo 2 melhora significativamente a conversão de furfural, ou seja, ocorre um aumento da conversão, comparando a conversão obtida na reação 1 com o resultado dos reciclos 1, 2 e 3. No

entanto, o reciclo 2 apresentou as melhores conversões, alcançando uma conversão de 95 e 83% na primeira e sexta hora de reação, respectivamente.

Os rendimentos obtidos nos reciclos com tratamento regenerativo 2 (Figura 59.b) mostram que o catalisador perde rendimento nas primeiras horas de reação, porém em 6 horas de reação alcança rendimentos próximos ao obtido na reação 1.

Os dois tratamentos regenerativos apresentaram bons resultados de conversão e rendimento. Entretanto, o tratamento regenerativo 1 (Figura 59.a) apresentou rendimentos mais estáveis no decorrer das 6 horas de reação, quando comparado com os resultados obtidos com o tratamento regenerativo 2 (Figura 59.b), além de ser mais simples, realizado em apenas uma etapa.

Desse modo, é possível inferir que o tratamento regenerativo 1, ou seja, fazer uma nova redução do catalisador (50 mL min^{-1} de H_2 a 300°C por 1 hora) no intervalo de cada reciclo, foi eficiente para melhorar a atividade catalítica, dispensando a remoção de depósitos de carbono por oxidação incluído no processo de regeneração 2.

6.2.2.3.1 *Caracterização do catalisador $\text{Cu}_{0,50}\text{Mg}_{0,50}\text{Cr}_2\text{O}_4$ pós-teste de reciclo*

O catalisador $\text{Cu}_{0,50}\text{Mg}_{0,50}\text{Cr}_2\text{O}_4$ pós-teste de reciclo com tratamento 1 e 2 foi caracterizado por DRX e os difratogramas são mostrados na Figura 60.

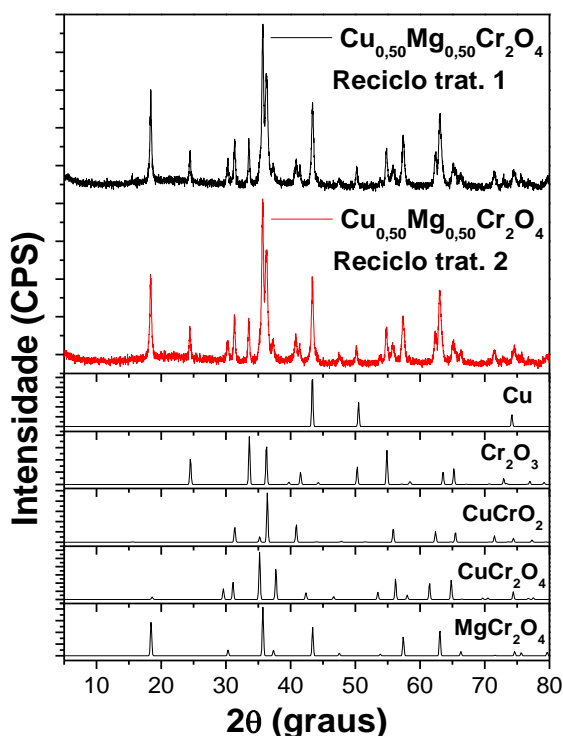


Figura 60. Difratogramas de raios X do catalisador $\text{Cu}_{0,50}\text{Mg}_{0,50}\text{Cr}_2\text{O}_4$ pós-teste de ciclos com tratamento regenerativo 1 e 2.

Os perfis de DRX obtidos foram comparados com os padrões disponíveis na base de dados ICSD e analisados no *HighScore Plus* v.4.9.0 no modo semiquantitativo. O resultado da análise em termos de composição das fases é mostrado na Tabela 24.

Tabela 24. Composição de fases pelo método semiquantitativo (*HighScore Plus*) do catalisador $\text{Cu}_{0,50}\text{Mg}_{0,50}\text{Cr}_2\text{O}_4$ recém-reduzido e antes da reação, pós-teste de reação 1 e do pós-teste de ciclos com tratamento regenerativo 1 e 2.

$\text{Cu}_{0,50}\text{Mg}_{0,50}\text{Cr}_2\text{O}_4$	MgCr_2O_4 (%)	Cr_2O_3 (%)	CuCrO_2 (%)	CuCr_2O_4 (%)	Cu (%)	D_c^a (nm)
Reduzido antes da reação	40,0	25,0	22,0	6,0	7,0	19,3
Pós-teste (reação 1)	41,6	25,7	19,8	5,9	6,9	21,2
Pós-teste de reciclo						
Tratamento 1	40,4	25,3	19,2	7,1	8,1	27,5
Tratamento 2	40,6	25,7	19,8	5,9	7,9	24,8

^a Diâmetro médio de cristalito do cobre calculado pela equação de Scherrer.

Os difratograma de raios X obtidos para o catalisador $\text{Cu}_{0,50}\text{Mg}_{0,50}\text{Cr}_2\text{O}_4$ pós-teste de reciclo com tratamento regenerativo 1 e 2 são muito semelhantes entre si, ou seja, os diferentes tratamentos regenerativos não provocam mudanças significativas das fases cristalinas. Resultado semelhante foi observado comparando o catalisador

recém-reduzido com o catalisador pós-teste, evidenciando que não ocorreu mudança significativa na composição mássica do catalisador.

A área metálica do catalisador $\text{Cu}_{0,50}\text{Mg}_{0,50}\text{Cr}_2\text{O}_4$ pós-teste de reciclo com tratamento 1 e 2 foi quantificada e os perfis de TPR- H_2 obtidos após decomposição por N_2O são mostrados na Figura 61.

Os perfis de TPR- H_2 foram deconvoluídos em dois picos de redução em baixa temperatura (100 – 200°C), decorrente das partículas de tamanhos heterogêneos.

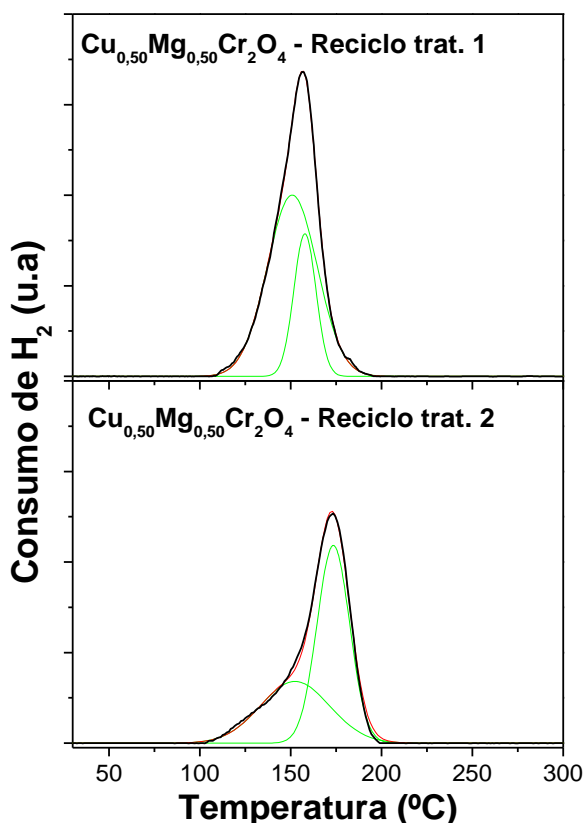


Figura 61. Perfil de TPR- H_2 obtidos após oxidação por decomposição de N_2O do catalisador $\text{Cu}_{0,50}\text{Mg}_{0,50}\text{Cr}_2\text{O}_4$ pós-testes de reciclo, deconvoluídos com coeficientes de correlação $\geq 0,9982$. A linha preta é a curva experimental, a linha vermelha é a curva calculada e as linhas verdes são as deconvoluções.

De acordo com a análise, foi possível calcular as áreas metálicas acessíveis pós-teste de reciclo com tratamento 1 e 2, conforme mostra a Tabela 25.

Tabela 25. Propriedades obtidas a partir da decomposição por N_2O para o catalisador $\text{Cu}_{0,50}\text{Mg}_{0,50}\text{Cr}_2\text{O}_4$ recém-reduzido antes da reação, pós-teste (reação 1), e do pós-teste de reciclos com tratamento regenerativo 1 e 2.

$\text{Cu}_{0,50}\text{Mg}_{0,50}\text{Cr}_2\text{O}_4$	n_a (mmol g^{-1})	S_m ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
Reduzido antes da reação	0,17	13,9

Pós-teste (reação 1)	0,10	7,3
Pós-teste de reciclo		
Tratamento 1	0,12	10,2
Tratamento 2	0,11	9,1

De acordo com os valores de áreas metálicas acessíveis obtidos no pós-teste de reciclo, é possível observar que, após os reciclos com o tratamento regenerativo 1, o catalisador $\text{Cu}_{0,50}\text{Mg}_{0,50}\text{Cr}_2\text{O}_4$ sofre uma perda de área metálica acessível de 27%, comparado com o valor de área metálica acessível do catalisador recém-reduzido antes da reação.

Essa perda de área de 27% é relativamente baixa, uma vez que o catalisador $\text{Cu}_{0,50}\text{Mg}_{0,50}\text{Cr}_2\text{O}_4$ pós-teste catalítico sem tratamento regenerativo sofre uma perda de área mais significativa, ou seja o catalisador sofre uma perda de área metálica acessível de 48% quando comparado com catalisador recém-preparado, confirmando a eficiência da regeneração da fase ativa do catalisador com o tratamento regenerativo 1.

No caso do tratamento regenerativo 2, o catalisador $\text{Cu}_{0,50}\text{Mg}_{0,50}\text{Cr}_2\text{O}_4$ pós-teste catalítico de reciclo ainda possui uma área metálica acessível, $9,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, superior ao do catalisador $\text{Cu}_{0,50}\text{Mg}_{0,50}\text{Cr}_2\text{O}_4$ pós-teste catalítico sem tratamento regenerativo, $7,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, porém com área metálica acessível inferior à área obtida com o tratamento regenerativo 1, $10,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Os resultados das Tabelas 24 e 25 mostram que os tratamentos regenerativos efetivamente atuam na redispersão das partículas de cobre metálico, reduzindo a perda de área metálica, embora aumente o teor de cobre segregado, com consequente aumento do diâmetro de cristalito de cobre.

Neste sentido, pelas técnicas utilizadas, sugere-se que os dois tratamentos regenerativos tiveram impactos semelhantes sobre o catalisador, mas o tratamento regenerativo 1 parece ser o mais indicado, por ser mais simples e menos custoso. Apesar disso, novos estudos precisam ser feitos para esclarecer melhor a natureza do sítio ativo e de sua regeneração pós-teste.

7 CONCLUSÃO

O resíduo do pecíolo do babaçu mostrou-se promissor como matéria-prima na produção de furfural, uma vez que o macrocomponente majoritário é a hemicelulose.

A partir do método de destilação reativa, pode-se concluir que a utilização do catalisador heterogêneo H-ZSM-5 favoreceu o aumento do rendimento da produção de furfural (74%), quando comparada com a destilação reativa utilizando o catalisador homogêneo ácido sulfúrico (49%). O resíduo gerado na destilação com o catalisador ácido sulfúrico mostrou-se promissor para reuso como catalisador heterogêneo na produção de furfural, propiciando elevado rendimento, de 45%.

Além de ser reutilizado como catalisador na produção de furfural, o resíduo carbonáceo, proveniente do processo de produção do furfural por destilação reativa do pecíolo do babaçu com ácido sulfúrico, pode ser convertido em carvões ativados, cujas propriedades texturais resultam em uma estrutura predominantemente microporosa, com a presença de grupos de superfície oxigenados, permitindo seu uso na adsorção de compostos orgânicos voláteis clorados e não-clorados. No entanto, os carvões ativados adsorveram mais efetivamente os VOCs clorados, alcançando capacidade máxima de adsorção de 181 até 212 mg g⁻¹ para o adsorvato diclorometano. Além de alcançar excelentes capacidades de adsorção de diclorometano, o carvão ativado a 800°C (CA 3) pode ser aplicado em 10 ciclos, sem perda significativa da capacidade de adsorção.

Do ponto de vista econômico e ambiental, de acordo com os conceitos da Economia Circular, é relevante utilizar o carvão ativado proveniente do resíduo oriundo da produção de furfural. Além de propiciar um destino totalmente verde e sustentável ao mesmo, obtêm-se um adsorvente com capacidade de adsorção comparável ou superior ao descritos na literatura.

Na hidrogenação catalítica seletiva de furfural a álcool furfurílico, as condições reacionais foram otimizadas, favorecendo uma melhora significativa nos resultados de conversão de furfural e rendimento a álcool furfurílico.

Os catalisadores de Cu-Mg-Cr apresentaram atividade catalítica e estabilidade na hidrogenação do furfural em fase gasosa. Porém, os catalisadores Cu_{0,50}Mg_{0,50}Cr₂O₄ e Cu_{0,75}Mg_{0,25}Cr₂O₄ foram os que apresentaram as maiores

conversões de furfural, 85 e 84%, rendimentos a álcool furfurílico de 65 e 63%, e seletividade a álcool furfurílico de 89 e 87%, respectivamente. O melhor catalisador na reação em estudo foi o $\text{Cu}_{0,50}\text{Mg}_{0,50}\text{Cr}_2\text{O}_4$, devido apresentar excelente desempenho catalítico associado a menor perda de rendimentos a álcool furfurílico e menor perda de área metálica no decorrer das seis horas de reação.

O desempenho desses catalisadores foi relacionado à presença do Mg (II) e do Cr_2O_3 , no qual o magnésio atua como promotor alcalino, tornando a superfície mais básica e, assim, facilitando a redução do cobre. Já o óxido de cromo (Cr_2O_3) atua mais como suporte, estabilizando o Cu (I) e dispersando o Cu (0) que é a fase ativa da reação.

O tratamento regenerativo utilizado no reciclo do catalisador $\text{Cu}_{0,50}\text{Mg}_{0,50}\text{Cr}_2\text{O}_4$ avaliado em 3 reciclos, em reações de 6 horas, foi eficiente na recuperação da atividade catalítica. Nesse tratamento, obteve-se uma redução de apenas 27% na conversão de furfural e 12% nos rendimentos a álcool furfurílico, entre a reação 1 e o reciclo 3.

8 PERSPECTIVAS FUTURAS

Visando ao aprofundamento dos estudos aqui realizados e a fim de ampliar o conceito de sustentabilidade pela valorização e reuso dos recursos naturais preconizados pela Economia Circular, alguns tópicos de estudo são propostos:

1. Produção de furfural utilizando outros métodos de hidrólise ácida (tratamento hidrotérmico);
2. Estudo do reaproveitamento/recuperação do catalisador heterogêneo (HZSM-5 e RC) ao final da reação de hidrólise;
3. Reciclagem do catalisador RC na hidrólise ácida;
4. Utilização do carvão ativado produzido a partir de RC como catalisador ou suporte para a conversão do furfural a produtos de maior valor agregado;
5. Hidrogenação catalítica do furfural obtido a partir do pecíolo do babaçu;
6. Estudo da especiação de Cu (II) e Cu (I) presentes nos catalisadores por XPS;
7. Investigação da reestruturação das superfícies/modificações dos catalisadores para esclarecer melhor a natureza do sítio ativo com os tratamentos regenerativos;
8. Estudo da cinética de hidrogenação do furfural.

9. REFERÊNCIAS

AÇIKYILDIZ, M., GÜRSES, A., KARACA, S. Preparation and characterization of activated carbon from plant wastes with chemical activation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 198, p. 45-49, 2014.

AGIRREZABAL-TELLERIA, I., GANDARIAS, I., ARIAS, P. L. Production of furfural from pentosan-rich biomass: Analysis of process parameters during simultaneous furfural stripping. **Bioresource Technology**, v. 143, p. 258-264, 2013.

ALVIRA, P., TOMÁS-PEJÓ, E., BALLESTEROS, M., NEGRO, M. J., Pretreatment Technologies for an Efficient Bioethanol Production Process Based on Enzymatic Hydrolysis: A Review. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 4851-4861, 2010.

ALWANI, M. S., KHALIL, H. P. S. A., ASNIZA, M., SUHAILY, S.S., AMIRANAJWA, A. S. N., JAWAID, M. Agricultural Biomass Raw Materials: The Current State and Future Potentialities. **Biomass and Bioenergy: Processing and Properties**, cap. 5, p. 77-100, 2014.

AMBALKAR, V. U., TALIB, M. I. Synthesis of furfural from lignocellulosic biomass as agricultural residues: a review. **International Journal of Engineering and Science**. V. 1, p. 30-36, 2012.

ANP – AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, BIOCOMBUSTÍVEIS. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/biocombustiveis>>. Acesso em 06 de outubro de 2017.

ANP – AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, DADOS ESTATÍSTICOS. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/dados-estatisticos>>. Acesso em 06 de outubro de 2017.

ANTUNES, M. M., LIMA, S., FERNANDES, A., PILLINGER, M., RIBEIRO, M. F., VALENTE, A. A. Aqueous-phase dehydration of xylose to furfural in the presence of MCM-22 and ITQ-2 solid acid catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 417-418, p. 243-252, 2012.

ASTM D5832-98/2008-American Society for Testing and Materials. ASTM D 5832-98: Standard Test Method for Volatile Matter Content of Activated Carbon Samples. United States, 2008.

ASTM E871-82/13-American Society for Testing and Materials. ASTM E 871-82: Standard Test Method for Moisture Analysis of Particulate Wood Fuels. United States, 2013.

ASTM E1755-01/07-American Society for Testing and Materials. ASTM E1755-01: Standard Test Method for Ash in Biomass. United States, 2007.

ASTM E1756-08/08-American Society for Testing and Materials. ASTM E1756-08: Standard Test Method for Determination of Total Solids in Biomass. United States, 2008.

BARUQUE-FILHO, E. A.; BARUQUE, M. G. A.; SANT'ANNA-JUNIOR, G. L. Babassu coconut starch liquefaction: an industrial scale approach to improve conversion yield. **Bioresource Technology**, v. 75, p. 49-55, 2000.

BEHERA, S., ARORA, R., NANDHAGOPAL, N., KUMAR, S., Importance of chemical pretreatment for bioconversion of lignocellulosic biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 36, p. 91-106, 2014.

BHOWMICK, G. DE, SARMAHA, A. K., SEM, R. Lignocellulosic biorefinery as a model for sustainable development of biofuels and value added products. **Bioresource Technology**, v. 247, p. 1144-1154, 2018.

BIOENERGY TECHNOLOGIES OFFICE MULTI-YEAR PROGRAM PLAN, March 2016.

BOEHM, H. P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. **Carbon**, v. 32, p. 759-769, 1994.

BRAGA, A. A. C., MORGON, N. H. Descrições estruturais cristalinas de zeólitos. **Química Nova**, v. 30, p. 178-188, 2007.

BRAZDAUSKS, P., PUKE, M., VEDERNIKOV, N., KRUMA, I. The effect of catalyst amount on the production of furfural and acetic acid from birch wood in biomass pretreatment process. **Baltic Forestry**, v. 20, p. 106-114, 2014.

BRYDSON, J. A. "Furan Resins". *Plastics Materials (Seventh Edition)*. Oxford: Butterworth-Heinemann. p. 810-813, 1999.

BURTON, A. W., ONG, K., REA, T., CHAN, I. Y. On the estimation of average crystallite size of zeolites from the Scherrer equation: A critical evaluation of its application to zeolites with one-dimensional pore systems. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 117, p. 75-90, 2009.

CAI, C. M., ZHANG, T., KUMAR, R., WYMAN, C. E. Integrated furfural production as a renewable fuel and chemical platform from lignocellulosic biomass. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 89, p. 2-10, 2014.

CARDONA, C. A., QUINTERO, J. A., PAZ, I. C., Production of Bioethanol from Sugarcane Bagasse: Status and Perspectives. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 4754-4766, 2010.

CARRIER, M., LOPPINET-SERANI, A., DENUX, D., LASNIER, J-M. HAMPICHAVANT, F., CANSELL, F., AYMONIER, C. Thermogravimetric analysis as a new method to determine the lignocellulosic composition of biomass. **Biomass and Bioenergy**, v.35, p. 298-307, 2011.

CARVALHEIRO, F., SILVA-FERNANDES, T., DUARTE, L. C., GÍRIO, F. M. Wheat Straw Autohydrolysis: Process Optimization and Products Characterization. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 153, p. 84-93, 2009.

CEJKA, H. VAN BEKKUM. Zeolites and Ordered Mesoporous Materials: Progress and Prospects. Vol 157, 1^o edição. Ed: J. Hardcover ISBN: 9780444520661 e Book ISBN: 9780080457338, 2005.

CHEN, T-L, KIM, H., PAN, S-Y, TSENG, P.C., LIN, Y-P, CHIANG, P-C. Implementation of green chemistry principles in circular economy system towards sustainable development goals: Challenges and perspectives. **Science of the Total Environment**, v. 716, p. 136998, 2020.

CHEN, X., YANG, H., CHEN, Y., CHEN, W., LEI, T., ZHANG, W., CHEN, H. Catalytic fast pyrolysis of biomass to produce furfural using heterogeneous catalysts. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 127, p. 292-298, 2017.

CHHEDA, J. N., ROMÁN-LESHKOV, Y., DUMESIC, J. A. Production of 5-hydroxymethylfurfural and furfural by dehydration of biomass-derived mono- and polysaccharides. **Green Chemistry**, v. 9, p. 342-350, 2007.

CHIU, T. W., YU, B. S., WANG, Y. R., CHEN, K. T., LIN, Y. T. Synthesis of nanosized CuCrO₂ porous powders via a self-combustion glycine nitrate process. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, p. 2933-2935, 2011.

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

CINELLI, B. A., LÓPEZ, J. A., CASTILHO, L. R., FREIRE, D. M. G., CASTRO, A. M. Granular starch hydrolysis of babassu agroindustrial residue: A bioprocess within the context of biorefinery. **Fuel**, v. 124, p. 41-48, 2014.

CIOLA, R. Fundamentos da catálise. Editora da Universidade de São Paulo, 1^a edição, 1981.

CLAUSER, N. M., GUTIÉRREZ S., AREA, M. C., FELISSIA, F. E., VALLEJOS, M. E. Small-sized biorefineries as strategy to add value to sugarcane bagasse. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 107, p. 137-146, 2016.

DANNHAUSER, W.; VAUGHAN, P. A. The crystal structure of cuprous chromite. **Journal of the American Chemical Society**, v. 77, p. 896-897, 1955.

DANON, B., MARCOTULLIO, G., JONG, W. Mechanistic and kinetic aspects of pentose dehydration towards furfural in aqueous media employing homogeneous catalysis. **Green Chemistry**, v. 16, p. 39-54, 2014.

DATABASE OF ZEOLITE STRUCTURES. Disponível em: <<http://www.iza-structure.org/databases>>, Acesso em: 26 de out. de 2016.

DENG, A., REN, J., LI, H., PENG, F., SUN, R. Corncob lignocellulose for the production of furfural by hydrothermal pretreatment and heterogeneous catalytic process. **The Royal Society of Chemistry**, v. 5, p. 60264-60272, 2015.

DHYANI, V., BHASKAR, T. A. comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. **Renewable Energy**, v. 129, p. 695-716, 2108.

DOLLASE, W. A., O'NEILL, H. ST. C. The Spinel CuCr₂O₄ and CuRh₂O₄. **Acta Crystallographica**, v. 53, p. 657-659, 1997.

DU, H., MA, X., YAN, P., JIANG, M., ZHAO, Z., ZHANG, Z. C. Catalytic furfural hydrogenation to furfuryl alcohol over Cu/SiO₂ catalysts: A comparative study of the preparation methods. **Fuel Processing Technology**, v. 193, p. 221-231, 2019.

DUTTA, S., DE, S., SAHA, B., ALAM, M. I. Advances in conversion of hemicellulosic biomass to furfural and upgrading to biofuels. **Catalysis Science & Technology**, v. 2, p. 2025-2036, 2012.

ELAKKIYA, V., AGARWAL, Y., SUMATHI, S. Photocatalytic activity of divalent ion (copper, zinc and magnesium) doped NiAl₂O₄. **Solid State Sciences**, v. 82, p. 92-98, 2018.

FILICIOTTO, L., BALU, A. M., WAAL, J. C., V. DER, LUQUE, R. Catalytic insights into the production of biomass-derived side products methyl levulinate, furfural and humins, **Catalysis Today**, v. 302, p. 2-15, 2018.

FRAGA, M. A., PEREZ, R. F., Processo para produção de álcool furfurílico. 2013, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR10201302532, título: "PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE ÁLCOOL FURFURÍLICO", Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial, Depositante: Instituto Nacional de Tecnologia, Depósito: 20/03/2013.

FULAJTÁROVA, K., SOTÁK, T., HRONEC, M., VÁVRA, I., DOBROCKA, E., OMASTOVÁ, M. Aqueous phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Pd-Cu catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 502, p. 78-85, 2015.

FURFURAL PRODUCTION. Disponível em: <<http://dalinyebo.com/furfural-production>> Acesso em: 22 de nov. de 2017.

GALLO, J. M. R., ALONSO, D. M., MELLMER, M. A., YEAP, J. H., WONG, H. C., DUMESIC, J. A. Production of Furfural from Lignocellulosic Biomass Using Beta Zeolite and Biomass-Derived Solvent. **Topics in Catalysis**, v. 56, p. 1775-1781, 2013.

GENG, Q., ZHAO, X. GAO X., YANG, S., LIU, G. Low-temperature combustion synthesis of CuCr₂O₄ spinel powder for spectrally selective paints. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 61, p. 281-288, 2012.

GHASHGHAEI, 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. **Catalysis Letters**, v. 147, p. 318-327, 2017.

GÓMEZ-LÓPEZ, P., PUENTE-SANTIAGO, A., CASTRO-BELTRÁN, A., NACIMIENTO, L. A. S., BALU, A. M., LUQUE, R., ALVARADO-BELTRÁN, C. G. Nanomaterials and Catalysis for Green Chemistry, **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2020.03.001>.

GONZÁLEZ, P. G., CUERVO, Y. B. P. Adsorption of Cd(II), Hg(II) and Zn(II) from aqueous solution using mesoporous activated carbon produced from *Bambusa vulgaris striata*. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 92, p. 2715-2724, 2014.

GUO, H., ZHANG, H., ZHANG, L., WANG, C., PENG, F., HUANG, Q., XIONG, L., HUANG, C., OUYANG, X., CHEN, X., QIU, X. Selective Hydrogenation of Furfural to Furfuryl Alcohol over Acid-Activated Attapulgate-Supported NiCoB Amorphous Alloy Catalyt. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 57, p. 498-511, 2018.

HAGEN, J. *Industrial Catalysis: A Practical Approach*, Wiley-VCH; Edição: 3 (24 de setembro de 2015).

HAN, J. Process systems engineering studies for catalytic production of bio-based platform molecules from lignocellulosic biomass. **Energy Conversion and Management**, v. 138, p. 511-517, 2017.

HARMSSEN, P. F. H., HUIJGEN, W. J. J., LÓPEZ, L. M. B., BAKKER, R. R. C. Literature Review of Physical and Chemical Pretreatment Processes for Lignocellulosic Biomass. **Energy Research Centre of the Netherlands, Food & Biobased Research, Biosynergy**, 2010.

HOYDONCKX, H. E., RHIJN, W. M. V., RHIJN, W. V., DE VOS, D. E., JACOBS, P. A., Furfural and derivatives. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, v. 16, p. 285-313, 2007.

HSU, S-H., HUANG, C-S., CHUNG, T-W., GAO, S. Adsorption of chlorinated volatile organic compounds using activated carbon made from *Jatropha curcas* seeds. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v.45, p. 2526-2530, 2014.

HU, J., ZHAO, W., HU, R., CHANG, G., LI, C., WANG, L. Catalytic activity of spinel oxides $MgCr_2O_4$ and $CoCr_2O_4$ for methane combustion. **Materials Research Bulletin**, v. 57, p. 268-273, 2014.

HWANG, B-Y., SAKTHINATHAN, S., CHIU, T-W. Production of hydrogen from steam reforming of methanol carried out by self-combusted $CuCr_{1-x}Fe_xO_2$ ($x = 0-1$) nanopowders catalyt. **Revista Internacional de Energia de Hidrogênio**, v 44, p. 2848-2856, 2019.

JACOB, K. T., KALE, G. M., IYENGAR, G. N. K. Oxygen potentials, Gibbs' energies and phase relations in the Cu-Cr-O system. **Journal Of Materials Science**, v. 21, p. 2753-2758, 1986.

JAIN, S. R., ADIGA, K. C., VERNEKER, P. A new approach to thermo chemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixture. **Combustion and Flame**, v. 40, p. 71-79, 1981.

JEON, M-J., JEON, Y-W. Characteristic evaluation of activated carbon applied to a pilot-scale VSA system to control VOCs. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 112, p. 327-334, 2017.

JIMÉNEZ-GÓMEZ, C. P., CECILIA, J. A., DURÁN-MARTÍN, D., MORENO-TOST, R., SANTAMARÍA-GONZÁLEZ, J., MÉRIDA-ROBLES, J., MARISCAL, R., MAIRELES-TORRES, P. Gas-phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Cu/ZnO catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 336, p. 107-15, 2016.

JIMÉNEZ-GÓMEZ, C. P., CECILIA, J. A., FRANCO-DURO, F. I., POZO, M., MORENO-TOST, R., MAIRELES-TORRES, P., Promotion effect of Ce or Zn oxides for improving furfuryl alcohol yield in the furfural hydrogenation using inexpensive Cu-based catalysts. **Molecular Catalysis**, v. 455, p. 121-131, 2018.

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**, v.10, p. 1448-1459, 2017.

JIMÉNEZ-GÓMEZ, C. P., DEFILIPPI, C., CECILIA, J. A., MORENO-TOSTA, R., MAIRELES-TORRES, P., GIORDANO, C. The role of nitride species in the gas-phase furfural hydrogenation activity of supported nickel catalysts. **Molecular Catalysis**, v. 487, p. 110889, 2020.

KAMEOKA, S., OKADA, M., TSAI, A. P. Preparation of a Novel Copper Catalyst in Terms of the Immiscible Interaction Between Copper and Chromium. **Catalysis Letters**, v. 120, p. 252-256, 2008.

KAO, Y-L., WARD, J. D. Design and optimization of batch reactive distillation processes with off-cut. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, p. 411-420, 2014.

KÄRKÄS, M. D., MATSUURA, B. S., MONOS, T. M., MAGALLANES, G., STEPHENSON, C. R. J. Transition-metal catalyzed valorization of lignin: the key to a sustainable carbon-neutral future. **Organic & Biomolecular Chemistry**, v. 14, p. 1853-1914, 2016.

KOPPADI, K. S., CHADA, R. R., ENUMULA, S. S., MARELLA, R. K., KAMARAJU, S. R. R., BURRI, D. R. Metal-Free Hydrogenation of Biomass Derived Furfural into Furfuryl Alcohol Over Carbon-MgO Catalysts in Continuous Mode. **Catalysis Letters**, v. 147, p. 1278-1284, 2017.

LEAL, P. V. B.; GREGÓRIO, A. M.; OTONI, E.; SILVA, P. R.; KRAUSER, M. O.; HOLZBACH, J. C. Study of adsorption of methylene blue dye in waste babaçu. **Journal of Biotechnology and Biodiversity**, v. 3, p. 166-171, 2012.

LI, C. DUAN, C., FANG, J., LI, H. Process intensification and energy saving of reactive distillation for production of ester compounds. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 27, p. 1307-1323, 2019.

LI, F., CAO, B., MA, R., LIANG, J., SONG, H., SONG, H. Performance of Cu/TiO₂-SiO₂ Catalysts in Hydrogenation of Furfural to Furfuryl Alcohol. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 94, p. 1368-1374, 2016.

LI, R., ZENG, K., SORIA, J., MAZZA, G., GAUTHIER, D., RODRIGUEZ, R., FLAMANT, G. Product distribution from solar pyrolysis of agricultural and forestry biomass residues. **Renewable Energy**, v. 89, p. 27-35, 2016.

LI, X., ZHANG, L., YANG, Z., WANG, P., YAN, Y., RAN, J. Adsorption materials for volatile organic compounds (VOCs) and the key factors for VOCs adsorption process: A review. **Separation and Purification Technology**, v. 235, p. 116-213, 2020.

LI, Y. ZHOU, L. W., WANG, R. Z. Urban biomass and methods of estimating municipal biomass resources. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 80, p. 1017-1030, 2017.

LI, W., CHENG, H. Cu-Cr-O nanocomposites: Synthesis and characterization as catalysts for solid state propellants. **Solid State Sciences**, v. 9, p. 750-755, 2007.

LIANG, X., CHI, J., YANG, Z. The influence of the functional group on activated carbon for acetone adsorption property by molecular simulation study. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 262, p. 77-88, 2018.

LIN, B., ZHOU, J., QIN, Q., SONG, X., LUO, Z. Thermal behavior and gas evolution characteristics during co-pyrolysis of lignocellulosic biomass and coal: A TG-FTIR investigation. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.144, p. 104718, 2019.

LIN, K. H., HUANG, M. H., CHANG, A. C. C. Liquid phase reforming of rice straw for furfural production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, p. 15794-15800, 2013.

LIU, D, ZEMLYANOV, D., WU, T., LOBO-LAPIDUS, R. J., DUMESIC, J. A., MILLER, J. T., MARSHALL, C. L. Deactivation mechanistic studies of copper chromite catalyst for selective hydrogenation of 2-furfuraldehyde. **Journal of Catalysis**, v. 299, p. 336-345, 2013.

LIU, L., LOU, H., CHEN, M. Selective hydrogenation of furfural to tetrahydrofurfuryl alcohol over Ni/CNTs and bimetallic CuNi/CNTs catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, p. 14721-14731, 2016.

LIU, P., LI, T., CHEN, H., HENSEN, E. J. M. Optimization of Au⁰-Cu⁺ synergy in Au/MgCuCr₂O₄ catalysts for aerobic oxidation of ethanol to acetaldehyde. **Journal of Catalysis**, v. 347, p. 45-56, 2017.

LIU, P., ZHU, X., YANG, S., LI, T., HENSEN, E. J. M. On the metal–support synergy for selective gas-phase ethanol oxidation over MgCuCr₂O₄ supported metal nanoparticle catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 331, p. 138-146, 2015.

MADANAYAKE, B. N., GAN, S., EASTWICK, C., NG, H. K. Biomass as an energy source in coal co-firing and its feasibility enhancement via pre-treatment techniques. **Fuel Processing Technology**, v. 159, p. 287-305, 2017.

MAITY, S. K. Opportunities, recent trends and challenges of integrated biorefinery: Part I. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 43, p. 1427-1445, 2010.

MANZOLI, M., MENEGAZZO, F., SIGNORETTO, M., MARCHESE, D. Biomass Derived Chemicals: Furfural Oxidative Esterification to Methyl-2-furoate over Gold Catalysts. **Catalysts**, v. 6, p. 107, 2016.

MARISCAL, R., MAIRELES-TORRES, P., OJEDA, M., SÁDABA, I., LÓPEZ GRANADOS, M. Furfural: a renewable and versatile platform molecule for the synthesis of chemicals and fuels. **Energy & Environmental Science**, v. 9, p. 1144-1189, 2016.

MAZAR, A., JEMAA, N., DAJANI, W. W. A., MARINOVA, M., PERRIER, M. Furfural production from a pre-hydrolysate generated using aspen and maple chips. **Biomass and Bioenergy**, v. 104 p. 8-16, 2017.

MCKITTRICK, J., SHEAB, L. E., BACALSKIA, C. F., BOSZE, E. J. The influence of processing parameters on luminescent oxides produced by combustion synthesis. **Displays**, v. 19, p. 169-172, 1999.

MONCADA, B., J., ARISTIZÁBAL M., A., CARDONA A., C. A. Design strategies for sustainable biorefineries. **Biochemical Engineering Journal**, v. 116, p.122-134, 2016.

MORAIS, A. R. C., MATA, A. C., BOGEL-LUKASIK, R. Integrated conversion of agroindustrial residue with high pressure CO₂ within the biorefinery concept. **Green Chemistry**, v. 16, p. 4312-4322, 2014.

MUSCI, J. J., MERLO, A. B., CASELLA, M. L. Aqueous phase hydrogenation of furfural using carbon-supported Ru and RuSn catalysts. **Catalysis Today**, v. 296, p. 43-50, 2017.

NABGANA, W., ABDULLAHA, T. A. T., MAT, R., NABGANA, B., GAMBO, Y., IBRAHIM, M., AHMAD, A., JALILA, A. A., TRIWAHYONO, S., SAEH, I. Renewable hydrogen production from bio-oil derivative via catalytic steam reforming: An overview. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 79, p. 347-357, 2017.

NAGARAJA, B. M., KUMAR, V. S., SHASIKALA, V., PADMASRI, A. H., SREEDHAR, B., RAJU, B. D., RAO, K. S. R. A highly efficient Cu/MgO catalyst for vapour phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol. **Catalysis Communications**, v. 4, p. 287-293, 2003.

NAGARAJA, B. M., PADMASRI, A. H., SEETHARAMULU, P., REDDY, K. H. P., RAJU, B. D., RAO, K. S. R. 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. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 278, p. 29-37, 2007.

NOERES, C., KENIG, E. Y., GÓRAK, A. Modelling of reactive separation processes: reactive absorption and reactive distillation. **Chemical Engineering and Processing**, v. 42, p. 157-178, 2003.

NUNES, R. M., GUARDA, E. A., SERRA, J. C. V., MARTINS, Á. A. Resíduos agroindustriais: potencial de produção do etanol de segunda geração no Brasil. **Revista Liberato, Novo Hamburgo**, v. 14, p. 113-238, 2013.

O'DRISCOLL, Á., LEAHY, J.J., CURTIN, T. The influence of metal selection on catalyst activity for the liquid phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol. **Catalysis Today**, v. 279, p. 194-201, 2017.

OLIVEIRA, A. I. T.; ALEXANDRE, G. P.; MAHMOUD, T. S. "Babaçu (*Orbignya* sp): Caracterização física de frutos e utilização de solventes orgânicos para extração de óleo". **Anais do III Simpósio de Bioquímica e Biotecnologia (III BBR)**. Londrina – PR, V. 2, p. 126-129, 2013.

O'NEILL, H.ST.C., DOLLASE, W. A. Crystal Structures and Cation Distributions in Simple Spinel from Powder XRD Structural Refinements: MgCr₂O₄, ZnCr₂O₄, Fe₃O₄ and the Temperature Dependence of the Cation Distribution in ZnAl₂O₄. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 20, p. 541-555, 1994.

PAKZAD, E., RANJBAR, Z., GHAHARI, M. Synthesized of octahedral copper chromite spinel for spectrally selective absorber (SSA) coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 132, p. 21-28, 2019.

PARADA, M. P., OSSEWEIJER, P., DUQUE, J. A. P. Sustainable biorefineries, an analysis of practices for incorporating sustainability in biorefinery design. **Industrial Crops and Products**, v. 106, p. 105-123, 2017.

PARK, K. R., HAN, H., HOU, D., JONES, J. L., OH, N., AHN, C., LEE, J., LEE, S. H., MHIN, S. Crystal structures and electrical properties of cobalt manganese spinel oxides materials. **Today Communications**, v. 25, 101298, 2020.

PELETEIRO, S., SANTOS, V., GARROTEA, G., PARAJÓ, J. C. Furfural production from Eucalyptus wood using an Acidic Ionic Liquid. **Carbohydrate Polymers**, v. 146, p. 20-25, 2016.

PELETEIRO, S., SANTOS, V., PARAJÓ, J. C. Furfural production in biphasic media using an acidic ionic liquid as a catalyst. **Carbohydrate Polymers**, v. 153, p. 421-428, 2016.

PRAKRUTHI, H. R., CHANDRASHEKARA, B. M., PRAKASH, B.S. J., BHAT, Y. S., Hydrogenation efficiency of highly porous Cu-Al oxides derived from dealuminated

LDH in the conversion of furfural to furfuryl alcohol. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 62, p. 96-105, 2018.

RABELO, A. Palmeira babaçu, fruteira de inúmeras potencialidades para ser explorada. 2013. Disponível em: <<http://frutasnativasdaamazonia.blogspot.com.br/2013/01/palmeirababacu-fruteira-de-inumeras.html>> acesso em: 01 de fevereiro de 2018.

RAMAN, J. K., GNANSOUNOU, E. LCA of bioethanol and furfural production from vetiver. **Bioresource Technology**, v. 185, p. 202-210, 2015.

RAMOS, I. G., VIANA, A. C., SANTOS, E. L., MASCARENHAS, A. J. S., SANTANA, A. E. G., GOULART, H. F., DRUZIAN, J. I., ANDRADE, H. M. C. Synthesis, characterization and evaluation of MFI zeolites as matrixes for rhynchophorol prolonged release. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 242, p. 99-108, 2017.

RAO, R., DANDEKAR, A., BAKER, R. T. K., VANNICE, M. A. Properties of Copper Chromite Catalysts in Hydrogenation Reactions. **Journal of Catalysis**, v. 171, p. 406-419, 1997.

RAO, R. S., BAKER, R. T. K., VANNICE, M. A. Furfural hydrogenation over carbon-supported copper. **Catalysis Letters**, v. 60, p. 51-57, 1999.

REDDY, B. J., FROST, R. L. Spectroscopic characterization of chromite from the Moa-Baracoa Ophiolitic Massif, Cuba. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 61, p. 1721-1728, 2005.

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. *Chemical Physics Letters*, v. 703, p. 1-7, 2018.

RONG, C., DING, X., ZHU, Y., LI, Y., WANG, L., QU, Y., MA, X., WANG, Z. Production of furfural from xylose at atmospheric pressure by dilute sulfuric acid and inorganic salts. **Carbohydrate Research**, v. 350, p. 77-80, 2012.

ROY, S., GHOSE, J. Room temperature stabilization of the cubic phase of CuCr_2O_4 and CuFe_2O_4 in composites. **Materials Research Bulletin**, v. 34, p. 1805-1811, 1999.

SANSANIWAL, S. K., ROSEN, M. A., TYAGI, S. K. Global challenges in the sustainable development of biomass gasification: An overview. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 80, p. 23-43, 2017.

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

SHIRVANI, S., GHASHGHAEE, M., FARZANEH, V., SADJADI, S., Influence of catalyst additives on vapor-phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol on

impregnated copper/magnesia. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 8, p. 79-86, 2018.

SILVA, S. P. M., MORAIS, A. R. C., BOGEL-LUKASIK, R. The CO₂-assisted autohydrolysis of wheat straw. **Green Chemistry**, v. 16, p. 238-246, 2014.

SINGH, R., KRISHNA, B. B., MISHRA, G., KUMAR, J., BHASKAR, T. Strategies for selection of thermo-chemical processes for the valorisation of biomass. **Renewable Energy**, v. 98, p. 226-237, 2016.

SINGHA, J., SUHAG, M., DHAKAC, A., Augmented digestion of lignocellulose by steam explosion, acid and alkaline pretreatment methods: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 117, p. 624-631, 2015.

SODRÉ, J. B. Morfologia das palmeiras como meio de identificação e uso paisagístico. Lavras – MG, Curso de especialização – UFLA, 2005. Monografia de especialização, 62 p.

SRIVASTAVA, S., JADEJA, G. C., PARIKH, J. Copper-cobalt catalyzed liquid phase hydrogenation of furfural to 2-methylfuran: An optimization, kinetics and reaction mechanism study. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 132, p. 313-324, 2018.

SUO, X., YE, Q., LI, R., DAI, X., YU, H. The partial heat-integrated pressure-swing reactive distillation process for transesterification of methyl acetate with isopropanol. **Chemical Engineering and Processing**, v. 107, p. 42-57, 2016.

TARANTINO, S. C., GIANNINI, M., CARPENTER, M. A., ZEMA, M. Cooperative Jahn–Teller effect and the role of strain in the tetragonal-to-cubic phase transition in Mg_xCu_{1-x}Cr₂O₄. **IUCR**, v.3, p. 354-366, 2016.

TAYLOR, R., KRISHNA, R. Modelling reactive distillation. **Chemical Engineering Science**, v. 55, p. 5183-5229, 2000.

TEIXEIRA, M. A. Babassu—A new approach for an ancient Brazilian biomass. **Biomass and Bioenergy**, v. 32, p. 857-864, 2008.

TEIXEIRA, M. A.; CARVALHO, M. G. Regulatory mechanism for biomass renewable energy in Brazil, a case study of the Brazilian Babassu oil extraction industry. **Energy**, v. 32, p. 999-1005, 2007.

THOMMES, M., KANEKO, K., NEIMARK, A. V., OLIVIER, J. P., RODRIGUEZ-REINOSO, F., ROUQUEROL, J., SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, p. 1051-1069, 2015.

TSENG, YU-TI, WANG, WEI-JYUN, WARD, J. D., LEE, HAO-YEH, Design and control of a process to produce furfuryl alcohol. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 51, p. 44-52, 2015.

U. S. ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION, International Energy Outlook 2016, With Projections to 2040. DOE/EIA-0484 (2016).

VARGAS-HERNÁNDEZ, D., RUBIO-CABALLERO, J. M., SANTAMARÍA-GONZÁLEZ, J., MORENO-TOST, R., MÉRIDA-ROBLES, J. M., PÉREZ-CRUZ, M. A., JIMÉNEZ-LÓPEZ, A., HERNÁNDEZ-HUESCA, R., MAIRELES-TORRES, P. Furfuryl alcohol from furfural hydrogenation over copper supported on SBA-15 silica catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 383-384, p. 106-113, 2014

WANG, Q., ZHUANG, X., WANG, W., TAN X., YU, Q., QI, W., YUAN, Z. Rapid and simultaneous production of furfural and cellulose-rich residue from sugarcane bagasse using a pressurized phosphoric acid-acetone-water system. **Chemical Engineering Journal**, v. 334, p. 698-706, 2018.

WANG, X., DANIELS, R., BAKER, R. W. Recovery of VOCs from High-Volume, Low-VOC-Concentration Air Streams. **AIChE Journal**, v. 47, N^o 5, p. 1094-1100, 2001.

WERPY, T., PETERSEN, G. U. S. Department of Energy Energy Efficiency and Renewable Energy. Top Value Added Chemicals from Biomass Volume I—Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas, 2004.

WU, W., ZHAO, W., FANG, C., WANG, Z., YANG, T., LI, H. Quantitative hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol with recyclable KF and hydrosilane at room temperature in minutes. **Catalysis Communications**, v. 105, p. 6-10, 2018.

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

YAN, K., WU, G., LAFLEUR, T., JARVIS, C. Production, properties and catalytic hydrogenation of furfural to fuel additives and value-added chemicals. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 38, p. 663-676, 2014.

YAO, X., LIUA, Y., LIA, T., ZHANG, T., LID, H., WANGE, W., SHENA, X., QIANA, F., YAO, Z. Adsorption behavior of multicomponent volatile organic compounds on a citric acid residue waste-based activated carbon: Experiment and molecular simulation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 392, p. 122-323, 2020.

YOSHIDA, K., NANAHO, H., KIYOZUMI, Y., SATO, K., SATO, O., YAMAGUCHI, A., SHIRAI, M. Furfural production from xylose and bamboo powder over chabazite-type zeolite prepared by interzeolite conversion method. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 79, p. 55-59, 2017.

YU-BIN, T., QIANG, L., FANG-YAN, C. Preparation and characterization of activated carbon from waste ramulus mori. **Chemical Engineering Journal**, v. 203, p. 19-24, 2012.

ZHANG, L., HE, Y., ZHU, Y., LIU, Y., WANG, X. *Camellia oleifera* shell as an alternative feedstock for furfural production using a high surface acidity solid acid catalyst. **Bioresource Technology**, v. 249, p. 536-541, 2018.

ZHANG, L., XI, G., YU, K., YU, H., WANG, X. Furfural production from biomass-derived carbohydrates and lignocellulosic residues via heterogeneous acid catalysts. **Industrial Crops and Products**, v. 98, p. 68-75, 2017.

ZHANG, H., LIU, X., LU, M., HU, X., LU, L., TIAN, X., JI, J. Role of Brønsted acid in selective production of furfural in biomass pyrolysis. **Bioresource Technology**, v. 169, p. 800-803, 2014.

ZHANG, X., GAO, B., CREAMER, A. E., CAO, C., LI, Y. Adsorption of VOCs onto engineered carbon materials: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 338, p. 102-123, 2017.

ZHOU, C-H., XIA, X., LIN, C-X, TONG, D-S., BELTRAMINI, J. Catalytic conversion of lignocellulosic biomass to fine chemicals and fuels. **Chemical Society Reviews**, v. 40, p. 5588-5617, 2011.