UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos – TPQB

Pedro Nothaft Romano

SELEÇÃO DE CATALISADORES PARA A HIDROGENAÇÃO SELETIVA DE FURFURAL A PRODUTOS VERDES DE INTERESSE, SOB AQUECIMENTO CONVENCIONAL E ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS

Orientador: Prof. Eduardo Falabella Sousa-Aguiar, D. Sc.

Rio de Janeiro
2017

Pedro Nothaft Romano

SELEÇÃO DE CATALISADORES PARA A HIDROGENAÇÃO SELETIVA DE FURFURAL A PRODUTOS VERDES DE INTERESSE, SOB AQUECIMENTO CONVENCIONAL E ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências.

Orientador: Prof. Eduardo Falabella Sousa-Aguiar, D. Sc.

Rio de Janeiro

2017

CIP - Catalogação na Publicação

R759s

Romano, Pedro Nothaft
Seleção de catalisadores para a hidrogenação seletiva de furfural a produtos verdes de interesse, sob aquecimento convencional e assistido por micro-ondas. / Pedro Nothaft Romano. -- Rio de Janeiro, 2017.
132 f.

Orientador: Eduardo Falabella Sousa-Aguiar.
Tese (doutorado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2017.

1. Furfural. 2. Álcool furfurílico. 3. Álcool tetraidrofurfurílico. 4. 2-metilfurano. 5. Micro ondas. I. Sousa-Aguiar, Eduardo Falabella, orient. II. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Pedro Nothaft Romano

Seleção de catalisadores para a hidrogenação seletiva de furfural a produtos verdes de interesse, sob aquecimento convencional e assistido por micro-ondas

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências.

Aprovado em 10 / 08 / 2017

BANCA EXAMINADORA

Prof. Eduardo Falabella Sousa-Aguiar, DSc (Orientador)

Prof. Nei Pereira Júnior, PhD

Prof. Donato Alexandre Gomes Aranda, DSc

Prof.ª Cristiane Assumpção Henriques, DSc

Prof. Lindoval Domiciano Fernandes, DSc

Prof. Alexandre Barros Gaspar, DSc

Rio de Janeiro

2017

Agradecimentos

À minha família, em especial aos meus pais Carlos e Mônica, pelo amor e suporte em todos os momentos de minha vida, pelo investimento constante na minha educação e por todos os valores transmitidos.

Ao meu orientador e amigo, Prof. Eduardo Falabella Sousa-Aguiar, por todos os ensinamentos passados, contribuindo de maneira imensurável para meu desenvolvimento acadêmico e pessoal.

Aos meus irmãos João Monnerat e Yuri Carvalho pela amizade e contribuição direta para a conclusão desse trabalho.

Aos meus amigos e irmãos do Colégio Santo Agostinho que sempre se fizeram presentes em todos os momentos de minha vida e tenho certeza que assim continuará sendo.

A todos os professores da Escola de Química, do TPQB e do PEQ/COPPE por terem ajudado na minha formação profissional.

Aos professores de catálise Cristiane Henriques, Victor Teixeira e Donato Aranda pelos valiosos conhecimentos passados.

À CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro.

Resumo

ROMANO, Pedro Nothaft. **Seleção de catalisadores para a hidrogenação seletiva de furfural a produtos verdes de interesse, sob aquecimento convencional e assistido por micro-ondas.** Rio de Janeiro, 2017. Tese de Doutorado (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

O presente trabalho tem como objetivo principal a obtenção de produtos verdes de interesse a partir de reações de hidrogenação seletiva de furfural. Uma série de catalisadores mono e bimetálicos foi preparada por diferentes técnicas e avaliada em conjunto com a otimização de condições reacionais, visando à obtenção de álcool furfurílico, álcool tetraidrofurfurílico e 2-metilfurano. Mais ainda, um comparativo entre o aquecimento convencional e por micro-ondas foi realizado. O maior rendimento obtido no caso do 2-metilfurano foi de 81% após 540 min a 200 °C e 20 bar de H_2 em um reator convencional. O catalisador empregado nesse caso foi um catalisador bimetálico, CuRu/C, com um teor de 5% de cobre e 5% de rutênio. No que tange à produção de álcool furfurílico, um excepcional rendimento >99% em 180 min foi obtido a partir de um catalisador de Cu/TiO_2, livre de metais nobres e de cromo. O resultado acima foi obtido no reator de micro-ondas em condições brandas de temperatura e pressão, 125 °C e 10 bar de H_2. Além disso, o catalisador mostrou-se reciclável, mantendo grande parte de sua atividade após 3 ciclos de reação. No caso do álcool tetraidrofurfurílico, mais uma vez um excelente rendimento de 97% foi observado a partir do uso de um catalisador de Ni/TiO_2. Novamente, a reação foi realizada no reator de micro-ondas em apenas uma etapa e em condições muito mais brandas (100 °C e 10 bar de H_2) que as empregadas industrialmente. Ademais, mostrou-se que o solvente verde, ciclopentil metil éter, apresenta grande potencial no que tange a reações de hidrogenação de compostos derivados de biomassa. Finalmente, mostrou-se que os efeitos das micro-ondas sobre o sistema são dependentes da temperatura reacional, sendo intensificados a temperaturas mais baixas, e podem ser explicados por fenômenos puramente térmicos.

Palavras-chave: furfural; álcool furfurílico; álcool tetraidrofurfurílico; 2-metilfurano; hidrogenação; micro-ondas.

Abstract

ROMANO, Pedro Nothaft. ***Screening*** **of catalysts for the selective hydrogenation of furfural to useful green products under conventional and microwave-assisted heating.** Rio de Janeiro, 2017. Tese de Doutorado (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

The present work has as a main goal the production of green valuable products by performing the selective hydrogenation of furfural. A series of mono and bimetallic catalysts was prepared by different techniques and evaluated in parallel with the optimisation of the reaction conditions, aiming at producing furfuryl alcohol, tetrahydrofurfuryl alcohol and 2-methylfuran. Moreover, a comparison between conventional and microwave heating was performed. In the case of 2-methylfuran production, a maximum yield of 81% was obtained after 540 min of reaction at 200 °C and 20 bar of H_2 in a conventional reactor. The catalyst employed in this specific case was a bimetallic CuRu/C catalyst, with a loading of 5% copper and 5% ruthenium. In what concerns the production of furfuryl alcohol, an exceptional yield >99% after 180 min was obtained with a noble metal and chromium free Cu/TiO_2 catalyst. The aforementioned result was obtained in a microwave reactor at mild temperature and pressure conditions of 125 ºC and 10 bar of H_2. In addition, the catalyst has proven to be recyclable, maintaining a great part of its activity after 3 reaction cycles. In the case of tetrahydrofurfuryl alcohol, once again an excellent yield of 97% was attained by means of a Ni/TiO_2 catalyst. Again, the reaction was performed in a microwave reactor in only one step and at very mild conditions (100 °C and 10 bar of H_2) when compared to the ones used industrially. Moreover, it was demonstrated that the green solvent, cyclopentyl methyl ether, presents a great potential regarding hydrogenation reactions of biomass derived compounds. Finally, it was observed that microwave effects upon the reaction media are temperature dependent, being intensified at low temperatures, and can be explained by purely thermal phenomena.

Keywords: furfural; furfuryl alcohol; tetrahydrofurfuryl alcohol; 2-methylfuran; hydrogenation;

Lista de Figuras

Figura 1 – Principais produtos obtidos a partir da reação de hidrogenação de furfural e reações paralelas. FRAL (1), THFA (2), 1,5-pentanodiol (3), FA (4), MF (5), MTHF (6), 1- pentanol (7), furano (8), THF (9) e 1-butanol (10). 18
Figura 2 – Estrutura das fibras de celulose (adaptado).[25] 22
Figura 3 – Principais componentes da parede celular de plantas (adaptado).[21] 22
Figura 4 – Atuação das celulases produzindo glicose (adaptado).[34, 35] 27
Figura 5 – Resumo de diversos compostos sintetizados a partir de furfural. 30
Figura 6 – Mecanismo proposto para a hidrólise de pentosanos. 32
Figura 7 – Mecanismo acíclico de desidratação de xilose a furfural. 33
Figura 8 – Mecanismo de desidratação de furfural a partir do átomo C1. 33
Figura 9 - Mecanismo de desidratação de furfural a partir do átomo C2. 34
Figura 10 – Reações paralelas na produção de furfural (adaptado).[10, 52] 36
Figura 11 – Esquema da reação de produção de FA. 38
Figura 12 – Esquema das etapas de reação para produção de MF. 47
Figura 13 – Adsorção de FRAL nas superfícies de a) Platina e b) Cobre. 51
Figura 14 – Esquema genérico para os produtos esperados para os diferentes sistemas empregados na hidrogenação de FRAL e HMF (adaptado).[127] 52
Figura 15 – Perfis de temperatura após 60 s de aquecimento para um reator aquecido por micro-ondas (esquerda) comparado com aquecimento em banho de óleo (direita). O marco zero na escala vertical representa a posição do menisco.[132] 54
Figura 16 – Reator Parr utilizado nos testes catalíticos. 64
Figura 17 – Reator de micro-ondas utilizado nos testes catalíticos. 65
Figura 18 – Programa de temperatura empregado na análise dos produtos. 66
Figura 19 – Difratograma de raios-X para o catalisador comercial 5%Ru/C reduzido. 67
Figura 20 – Difratograma de raios-X para o catalisador CuRu/C calcinado e reduzido. 68
Figura 21 - Difratograma de raios-X para o catalisador Cu/C calcinado e reduzido e o suporte empregado. 68
Figura 22 – Perfil de redução a temperatura programada do suporte carvão ativado Norit SX Plus. 70
Figura 23 – Perfil de redução a temperatura programada do catalisador comercial 5% Ru/C. 70
Figura 24 – Perfil de redução a temperatura programada do catalisador Cu/C. 71
Figura 25 – Perfil de redução a temperatura programada do catalisador CuRu/C. 72
Figura 26 – Perfis de redução a temperatura programada dos catalisadores. 73
Figura 27 – a) SEM das CuRuNPs (4:1) recém preparadas. b) Distribuição do tamanho de partículas para as CuRuNPs (4:1). 74
Figura 28 - a) SEM das CuRuNPs (5:1) recém preparadas. b) Distribuição do tamanho de partículas para as CuRuNPs (5:1). 74
Figura 29 - a) SEM das CuRuNPs (6:1) recém preparadas. b) Distribuição do tamanho de partículas para as CuRuNPs (6:1). 74

Figura 30 - a) SEM das CuRuNPs (10:1) recém preparadas. b) Distribuição do tamanho de partículas para as CuRuNPs (10:1). 75
Figura 31 - Soluções de etileno glicol antes (a) e após (b) a redução dos precursores metálicos no reator de micro-ondas. 75
Figura 32 – Espectro no UV-VIS para as nanopartículas preparadas e para o $Cu(NO_3)_2$. 76
Figura 33 – Perfil de reação para o catalisador 5% Ru/C no reator Parr e utilizando dioxano como solvente. Condições: 200 °C, 20 bar H_2, 30 mL de solução 40 mM de FRAL, razão mássica FRAL/Cat=1,92. 77
Figura 34 - Perfil de reação para o catalisador 5% Cu/C no reator Parr e utilizando dioxano como solvente. Condições: 200 °C, 20 bar H_2, 30 mL de solução 40 mM de FRAL, razão mássica FRAL/Cat=1,92. 78
Figura 35 - Perfil de reação para o catalisador 5%Cu5%Ru/C no reator Parr e utilizando dioxano como solvente. Condições: 200 °C, 20 bar H_2, 30 mL de solução 40 mM de FRAL, razão mássica FRAL/Cat=1,92. 79
Figura 36 - Perfil de reação para o catalisador 5% Ru/C no reator Parr e utilizando CPME como solvente. Condições: 200 °C, 20 bar H_2, 30 mL de solução 40 mM de FRAL, razão mássica FRAL/Cat=1,92. 80
Figura 37 - Perfil de reação para o catalisador 5% Ru/C no reator Parr e utilizando CPME como solvente. Condições: 150 °C, 10 bar H_2, 30 mL de solução 40 mM de FRAL, razão mássica FRAL/Cat=1,92. 81
Figura 38 - Perfil de reação para o catalisador 5% $CuRu/TiO_2$ (1:1) no reator Parr e utilizando CPME como solvente. Condições: 175 °C, 10 bar H_2, 30 mL de solução 40 mM de FRAL, razão mássica FRAL/Cat=1,92. 82
Figura 39 – Esquema genérico da formação de um hemiacetal. 83
Figura 40 - Perfil de reação para o catalisador comercial 5%Ru/C no reator MW e utilizando CPME como solvente. Condições: 150 °C, 10 bar H_2, 5 mL de solução 40 mM de FRAL, razão mássica FRAL/Cat=1,92. 84
Figura 41 - Perfil de reação para o catalisador 5% $CuRu/TiO_2$ (1:1) no reator MW e utilizando CPME como solvente. Condições: 175 °C, 10 bar H_2, 5 mL de solução 40 mM de FRAL, razão mássica FRAL/Cat=1,92. 85
Figura 42 - Perfil de reação para o catalisador 5% $CuRu/TiO_2$ (5:1) no reator MW e utilizando CPME como solvente. Condições: 175 °C, 10 bar H_2, 5 mL de solução 40 mM de FRAL, razão mássica FRAL/Cat=1,92. 86
Figura 43 - Perfil de reação para o catalisador 5% $CuRuNPs/TiO_2$ (3:1) no reator MW e utilizando CPME como solvente. Condições: 175 °C, 10 bar H_2, 5 mL de solução 40 mM de FRAL, razão mássica FRAL/Cat=1,92. 87
Figura 44 - Difratograma de raios-X de baixo ângulo para o suporte catalítico MSNs. 88
Figura 45 - Difratograma de raios-X para o catalisador 10% Cu/MSNs calcinado e reduzido. 89
Figura 46 - Difratograma de raios-X para o catalisador 10% Cu/CNTs calcinado e reduzido. 90
Figura 47 - Difratograma de raios-X para o catalisador 10% Cu/TiO_2 calcinado e reduzido.. 91
Figura 48 - Perfil de redução a temperatura programada do catalisador Cu/MSNs. 92
Figura 49 - Perfil de redução a temperatura programada do catalisador Cu/CNTs. 93

Figura 50 - Perfil de redução a temperatura programada do catalisador Cu/TiO_2. 93
Figura 51 – Perfis de redução a temperatura programada dos catalisadores. 94
Figura 52 – TG e DTG do suporte catalítico MSNs não calcinado. 95
Figura 53 – TG (a) e DTG (b) dos catalisadores Cu/MSNs, Cu/TiO_2 e Cu/CNT. 96
Figura 54 – TEM do suporte TiO_2 com a distância interplanar correspondente ao plano (101) da fase anatásio. 97
Figura 55 – TEM do suporte MSNs. 97
Figura 56 – TEM (a) e perfil de distribuição do tamanho de partícula (b) para o catalisador 10% Cu/MSNs. 98
Figura 57 - TEM (a) e perfil de distribuição do tamanho de partícula (b) para o catalisador 10% Cu/TiO_2. 99
Figura 58 – Testes de reciclo para os catalisadores Cu/MSNs e Cu/TiO_2. Condições: 175 °C, 10 bar de H_2, 60 min, 5 mL de solução 40 mM de FRAL, razão mássica FRAL/Cat=1,92. . 104
Figura 59 – TEM para o catalisador Cu/MSNs após o terceiro ciclo de reação. 104
Figura 60 - Testes de reciclo para o catalisador Cu/TiO_2. Condições: 125 °C, 10 bar de H_2, 180 min, 5 mL de solução 40 mM de FRAL, razão mássica FRAL/Cat=1,92. 105
Figura 61 – Comparação entre a hidrogenação de FRAL com o catalisador Cu/TiO_2 sob aquecimento convencional (linhas pontilhadas) e por micro-ondas (linhas contínuas) a 125 ºC e 10 bar de H_2, solução 40 mM de FRAL, razão mássica FRAL/Cat=1,92, utilizando CPME como solvente. Legenda: Conversão (●) Seletividade FA (♦) Seletividade MF (▲). 107
Figura 62 – Comparação entre a hidrogenação de FRAL com o catalisador Cu/TiO_2 sob aquecimento convencional (linhas pontilhadas) e por micro-ondas (linhas contínuas) a 150 ºC e 10 bar de H_2, solução 40 mM de FRAL, razão mássica FRAL/Cat=1,92, utilizando CPME como solvente. Legenda: Conversão (●) Seletividade FA (♦) Seletividade MF (▲). 108
Figura 63 – Comparação entre a hidrogenação de FRAL com o catalisador Cu/TiO_2 sob aquecimento convencional (linhas pontilhadas) e por micro-ondas (linhas contínuas) a 175 ºC e 10 bar de H_2, solução 40 mM de FRAL, razão mássica FRAL/Cat=1,92, utilizando CPME como solvente. Legenda: Conversão (●) Seletividade FA (♦) Seletividade MF (▲). 109
Figura 64 - Difratograma de raios-X para o catalisador 10% Ni/TiO_2 calcinado e reduzido. 110
Figura 65 - Perfil de reação para o catalisador 10% CuNi/TiO_2 (1:1) no reator MW e utilizando CPME como solvente. Condições: 175 °C, 10 bar H_2, 5 mL de solução 40 mM de FRAL, razão mássica FRAL/Cat=1,92. 111
Figura 66 - Perfil de reação para o catalisador 10% CuNi/TiO_2 (1:3) no reator MW e utilizando CPME como solvente. Condições: 175 °C, 10 bar H_2, 5 mL de solução 40 mM de FRAL, razão mássica FRAL/Cat=1,92. 112
Figura 67 - Perfil de reação para o catalisador 10% CuNi/TiO_2 (3:1) no reator MW e utilizando CPME como solvente. Condições: 175 °C, 10 bar H_2, 5 mL de solução 40 mM de FRAL, razão mássica FRAL/Cat=1,92. 113
Figura 68 - Perfil de reação para o catalisador 10% Ni/TiO_2 no reator MW e utilizando CPME como solvente. Condições: 175 °C, 10 bar H_2, 5 mL de solução 40 mM de FRAL, razão mássica FRAL/Cat=1,92. 114
Figura 69 - Perfil de reação para o catalisador 10% Ni/TiO_2 no reator MW e utilizando CPME como solvente. Condições: 125 °C, 10 bar H_2, 5 mL de solução 40 mM de FRAL, razão mássica FRAL/Cat=1,92. 115

Figura 70 - Perfil de reação para o catalisador 10% Ni/TiO_2 no reator MW e utilizando CPME como solvente. Condições: 100 °C, 10 bar H_2, 5 mL de solução 40 mM de FRAL, razão mássica FRAL/Cat=1,92. 116

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Tipos de Pré-tratamento e suas vantagens e desvantagens (adaptado).[30] 26
Tabela 2 – Principais propriedades físico-químicas do furfural (adaptado).[10] 28
Tabela 3 – Produção mundial de furfural (adaptado).[42] 31
Tabela 4 – Teores típicos de xilano e arabinano na biomassa lignocelulósica em peso seco (adaptado).[6] 34
Tabela 5 – Principais processos de produção de furfural (adaptado).[47, 52] 35
Tabela 6 – Principais trabalhos visando à produção de FA nos últimos anos. 41
Tabela 7 - Principais trabalhos visando à produção de THFA nos últimos anos. 43
Tabela 8 – Comparativo das propriedades físico-químicas do etanol, DMF e MF com a gasolina.[9, 10, 88, 114, 115, 117] 47
Tabela 9 – Principais trabalhos visando à produção de MF nos últimos anos. 48
Tabela 10 – Resumo dos catalisadores usados no presente trabalho. 61
Tabela 11 – Comparação de solventes no reator de micro-ondas utilizando o catalisador 5% Ru/C. Condições: 5mL de solução 40 mM de FRAL, razão mássica FRAL/Cat=1,92. 83
Tabela 12 – Resultados para diferentes catalisadores no reator MW, utilizando CPME como solvente. Condições: 125 °C, 10 bar H_2, 5 mL de solução 40 mM de FRAL, razão mássica FRAL/Cat=1,92. 100
Tabela 13 - Resultados para diferentes catalisadores no reator MW, utilizando CPME como solvente. Condições: 150 °C, 10 bar H_2, 5 mL de solução 40 mM de FRAL, razão mássica FRAL/Cat=1,92. 101
Tabela 14 - Resultados para diferentes catalisadores no reator MW, utilizando CPME como solvente. Condições: 175 °C, 10 bar H_2, 5 mL de solução 40 mM de FRAL, razão mássica FRAL/Cat=1,92. 102

Lista de Abreviaturas

AFEX	*Ammonia Fiber Explosion*
BioQAV	Bioquerosene de aviação
CNTs	Nanotubos de carbono de paredes múltiplas
CPME	Ciclopentil metil éter
CTAB	Brometo de hexadeciltrimetilamônio
DME	Dimetil éter
DOE	Departamento de Energia dos EUA
EMSI	*Electronic metal-suport interaction*
FA	Álcool furfurílico
FID	*Flame ionization detector*
FRAL	Furfural
GC-MS	Cromatografia gasosa com espectrômetro de massas
HMF	5-(hydroxymethyl)furfural
LHV	*Liquid hot water*
MF	2-metilfurano
MPV	*Meerwein-Ponndorf-Verley*
MSNs	Nanopartículas mesoporosas de sílica
MTHF	2-metil tetraidrofurano
MW	Micro-ondas
PVP	Polivinilpirrolidona
SEM	Microscopia eletrônica de varredura
SMSI	*Strong metal-suport interaction*
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão
TEOS	Tetraetilortosilicato
TGA	Análise Termogravimétrica
THF	Tetraidrofurano
THFA	Álcool tetraidrofurfurílico
TOF	*Turn over frequency*
TPR	Redução a Temperatura Programada
XRD	Difração de Raios-X

Sumário

Capítulo I: Introdução e Objetivos 17

I.1 Introdução 17

I.2 Objetivos 20

Capítulo II: Revisão Bibliográfica 21

II.1 Biomassa Lignocelulósica 21

II.1.1 Composição 21

II.1.2 Conversão 23

II.1.2.1 Pré-tratamento 23

II.1.2.2 Hidrólise Enzimática 27

II.2 Furfural (FRAL) 28

II.2.1 Aplicações e mercado 28

II.2.2 Síntese 31

II.2.2.1 Mecanismo 31

II.2.2.2 Produção 34

II.3 Álcool furfurílico (FA) 38

II.4 Álcool tetraidrofurfurílico (THFA) 42

II.5 2-metilfurano (MF) 46

II. 6 Hidrogenação de furfural: Catálise 50

II.7 Micro-ondas (MW) 53

Capítulo III: Materiais e Métodos 56

III.1 Reagentes 56

III.2 Preparação dos catalisadores 56

III.2.1 Catalisadores empregados na produção de 2-metilfurano (MF) 56

III.2.1.1 Ru/C, CuRu/C, Cu/C 57

III.2.1.2 $CuRu/TiO_2$ (1:1) e $CuRu/TiO_2$ (5:1) 57

III.2.1.3 $CuRuNPs/TiO_2$ 57

III.2.2 Catalisadores empregados na produção de álcool furfurílico (FA). 58

III.2.2.1 Síntese das nanopartículas mesoporosas de sílica (MSNs) 58

III.2.2.2 Cu/TiO_2, Cu/MSNs, Cu/CNTs *59*
III.2.2.3 Cu/TiO_2 (WI+MW) *60*
III.2.3 Catalisadores empregados na produção de álcool tetraidrofurfurílico (THFA). **60**
III.2.3.1 Ni/TiO_2, CuNi/TiO_2 (1:1), CuNi/TiO_2 (1:3) e CuNi/TiO_2 (3:1) *60*
III.2.4 Resumo dos catalisadores preparados **61**
III.3 Caracterização dos catalisadores 61
III.3.1 Difração de Raios-X (XRD) **62**
III.3.2 Análise Termogravimétrica (TGA) **62**
III.3.3 Redução a Temperatura Programada (TPR) **62**
III.3.4 Espectroscopia UV-VIS **63**
III.3.5 Microscopia eletrônica de varredura (SEM) **63**
III.3.6 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM) **63**
III.4 Testes catalíticos 64
III.4.1 Reator Parr **64**
III.4.2 Reator Micro-ondas **65**
III.4.3 Identificação e quantificação de produtos **66**
Capítulo IV: Resultados e Discussões 67
IV.1 Produção de 2-metilfurano (MF) 67
IV.1.1 Caracterização dos catalisadores **67**
IV.1.1.1 Difração de Raios-X (XRD) *67*
IV.1.1.2 Redução a Temperatura Programada (TPR) *69*
IV1.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) *73*
IV1.1.4 Espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível (UV-VIS) *75*
IV.1.2 Testes catalíticos **76**
IV.1.2.1 Reator Parr *76*
IV.1.2.2 Reator de micro-ondas *82*
IV.2 Produção de álcool furfurílico (FA) 87
IV.2.1 Caracterização dos catalisadores **87**
IV.2.1.1 Difração de Raios-X (XRD) *87*
IV.2.1.2 Redução a Temperatura Programada (TPR) *91*
IV.2.1.3 Análise Termogravimétrica (TG) *94*

IV.2.1.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) *96*
IV.2.2 Testes catalíticos **99**
IV.2.2.1 Reator de micro-ondas *99*
IV.2.2.2 Testes de reciclo *102*
IV.2.2.3 Comparação entre o reator Parr e o reator de Micro-ondas *106*
IV.3 Produção de álcool tetraidrofurfrurílico (THFA) 110
IV.2.1 Caracterização dos catalisadores **110**
IV.2.1.1 Difração de Raios-X (XRD) *110*
IV.2.2 Testes catalíticos **111**
Capítulo VI: Conclusões e Sugestões 117
VI.1 Conclusões 117
IV.2 Sugestões de trabalhos futuros 119
Capítulo VII: Referências 120

CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

I.1 Introdução

O atual cenário de preocupação com a redução das reservas de recursos fósseis e com a poluição do meio ambiente, além das incertezas relativas ao preço do petróleo nos próximos anos, leva, cada vez mais, à busca por soluções alternativas. Nesse contexto, a utilização de biomassa, um recurso abundante, barato e renovável, parece ser a melhor escolha para superar tais problemas.[1-4] Recentemente, o furfural vem recebendo muita atenção por ser um potencial composto químico chave, derivado de biomassa hemicelulósica, para a obtenção de diversos compostos químicos de interesse dentro do conceito de biorefinaria integrada.[5, 6] O furfural é produzido a partir da hidrólise de pentosanos, derivados de hemicelulose, seguida da desidratação das pentoses monoméricas resultantes.

Uma das transformações químicas mais promissoras envolvendo o furfural consiste em reações de hidrogenação. Entretanto, o furfural é uma molécula multifuncional e, portanto, diversos tipos de reação podem ocorrer durante a sua reação com H_2, como por exemplo: (i) hidrogenação da ligação C=O; (ii) hidrogenação do anel furânico; (iii) descarbonilação e (iv) hidrogenólise. Dessa forma, uma série de compostos de interesse como, por exemplo, álcool furfurílico (FA), álcool tetraidrofurfurílico (THFA) e 2-metilfurano (MF), podem ser produzidos a partir da hidrogenação de furfural, conforme mostrado na Figura 1.[7-9]

Sendo assim, o real desafio para o controle da reação de hidrogenação seletiva a um desses produtos específicos, reside no desenvolvimento de novos sistemas catalíticos aliados a condições operacionais que sejam específicos para cada produto.[10, 11] No presente trabalho, foram estudados novos sistemas catalíticos para a produção de FA, THFA e MF.

O álcool furfurílico é o principal composto produzido a partir de furfural atualmente. O mesmo é obtido através da hidrogenação da ligação carbonila do furfural, sem, no entanto, que se promova a saturação do anel furânico. O FA possui aplicação principal na produção de resinas e intermediários químicos. Atualmente, utiliza-se um catalisador tóxico de cromito de cobre para promover essa reação.

O álcool tetraidrofurfurílico é obtido a partir da hidrogenação da ligação C=O do furfural e da subsequente hidrogenação do anel furânico. O THFA é considerado um solvente verde, utilizado na formulação de pesticidas e defensivos agrícolas, além de ser empregado na indústria farmacêutica. O THFA é produzido industrialmente em duas etapas, em escala bem inferior ao FA, sendo utilizada uma mistura de cromito de cobre e Ni Raney como catalisadores.

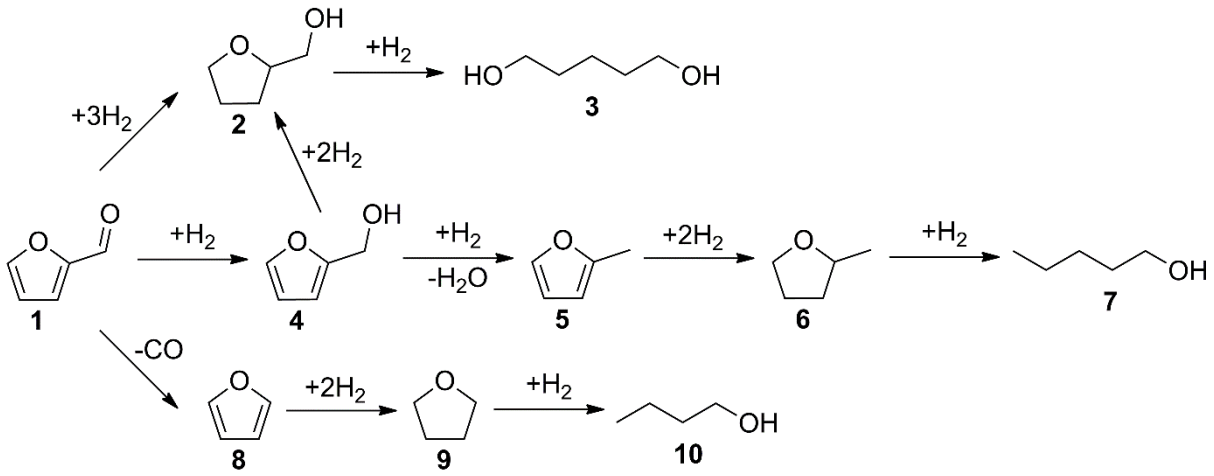


Figura 1 – Principais produtos obtidos a partir da reação de hidrogenação de furfural e reações paralelas. FRAL (**1**), THFA (**2**), 1,5-pentanodiol (**3**), FA (**4**), MF (**5**), MTHF (**6**), 1- pentanol (**7**), furano (**8**), THF (**9**) e 1-butanol (**10**).

A partir da hidrogenação do grupamento carbonila do furfural, produzindo FA e da subsequente reação de hidrogenólise da hidroxila sem afetar o anel furânico, obtém-se o 2-metilfurano. O MF possui aplicações como intermediário na indústria de química fina, mas vem sendo proposto como um potencial biocombustível ou aditivo para motores ciclo Otto em função das suas propriedades físico-químicas. Quando comparado ao etanol, o MF apresenta melhor lubricidade, maior densidade energética, menor ponto de ebulição, menor calor latente de vaporização e baixa solubilidade em água. O MF também é produzido industrialmente a partir do uso de cromito de cobre como catalisador, porém em condições operacionais bem mais severas quando comparadas às empregadas na produção de FA. Um detalhamento profundo a respeito das aplicações, propriedades e produção desses três produtos estudados será dado mais adiante.

Recentemente, reações assistidas por micro-ondas vêm-se tornando mais populares na comunidade científica. A radiação de micro-ondas permite um rápido, uniforme e eficiente aquecimento dielétrico do meio reacional, gerando um aumento nas taxas reacionais e

reduzindo o consumo de energia.[12-17] O uso da técnica representa um grande avanço em termos de sustentabilidade, eficiência, desenvolvimento de novos materiais e redução de custos.[14, 18-20]

Posto isso, o presente trabalho avaliou, em paralelo ao estudo de novos sistemas catalíticos, o efeito do uso do aquecimento dielétrico por micro-ondas sobre o sistema reacional, traçando um comparativo com os resultados obtidos através de reatores com aquecimento convencional.

I.2 Objetivos

O objetivo geral do trabalho envolve o *screening* de diferentes catalisadores para a produção de produtos de interesse a partir da reação de hidrogenação de furfural por aquecimento convencional e por micro-ondas. Posto isso, os objetivos específicos desse trabalho são:

- Preparação e caracterização de catalisadores mono e bimetálicos sobre diferentes suportes para a hidrogenação seletiva de furfural, visando à produção de álcool furfurílico, álcool tetraidrofurfurílico e 2-metilfurano;

- Estudar a influência de diferentes tipos de solventes sobre o sistema reacional em fase líquida;

- Avaliar o desempenho dos catalisadores preparados em termos de atividade, seletividade e rendimento;

- Comparação entre os sistemas de aquecimento convencional e por micro-ondas;

- Otimizar as condições reacionais de maneira a maximizar o rendimento em produtos de interesse.

CAPÍTULO II: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1 Biomassa Lignocelulósica

II.1.1 Composição

As paredes celulares das plantas representam a maioria da biomassa terrestre e estão presentes como componentes estruturais nas folhas, caules, frutos, raízes e sementes.[21] A biomassa lignocelulósica é constituída por uma estrutura química complexa composta por 3 diferentes tipos de macromoléculas: celulose, hemicelulose e lignina. A composição química da biomassa lignocelulósica difere drasticamente em função da espécie e das condições ambientais nas quais os organismos se encontram.

A celulose é o principal componente da parede celular, correspondendo a cerca de um terço da massa de diversas plantas, o que a torna o polímero mais abundante do planeta.[22] A celulose é composta por subunidades de glicose conectadas por ligações glicosídicas do tipo β(1,4), consistindo de partes de estrutura cristalina e amorfa.[23] As cadeias de celulose são conectadas por ligações do tipo ponte de hidrogênio, dando origem às fibras de celulose. A Figura 2 apresenta um esquema da estrutura das fibras de celulose.

A hemicelulose é uma estrutura de carboidratos complexa constituída por diversos componentes como pentoses (xilose e arabinose), hexoses (manose, glicose e galactose) e ácidos de carboidratos.[23] A hemicelulose possui massa molecular inferior à da celulose, além de ramificações laterais com cadeias curtas de diferentes açúcares facilmente hidrolisáveis. A solubilidade dos diferentes compostos da hemicelulose é, em ordem decrescente: manose, xilose, glicose, arabinose e galactose.[24]

A lignina é formada por estruturas amorfas e irregulares, compostas por polímeros de fenilpropanóides presentes nas paredes celulares de plantas superiores. As principais funções da lignina são: dar suporte estrutural para a planta, conferir impermeabilidade, além de promover resistência contra ataques de microrganismos e estresse oxidativo.[23] A lignina interfere na sacarificação da biomassa, obstruindo e protegendo as fibras de celulose de

sofrerem despolimerização.[21] Além disso, a lignina também se liga e inativa enzimas celulolíticas e pode produzir compostos de degradação que inibem a fermentação. A Figura 3 mostra como estão organizados os principais constituintes da parede celular das plantas.

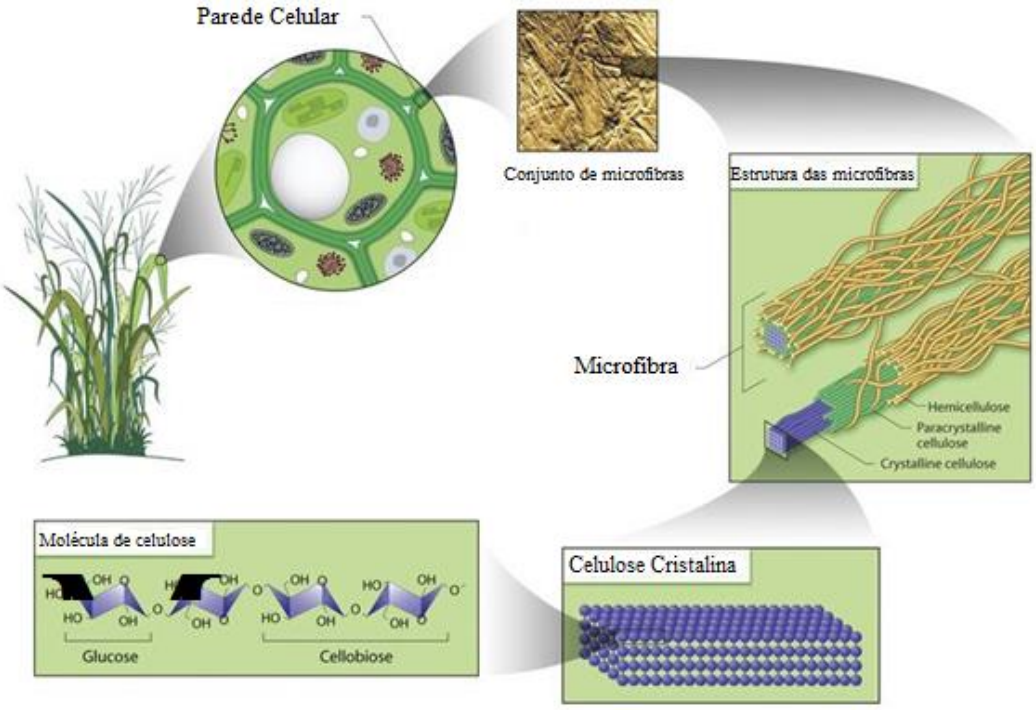


Figura 2 – Estrutura das fibras de celulose (adaptado).[25]

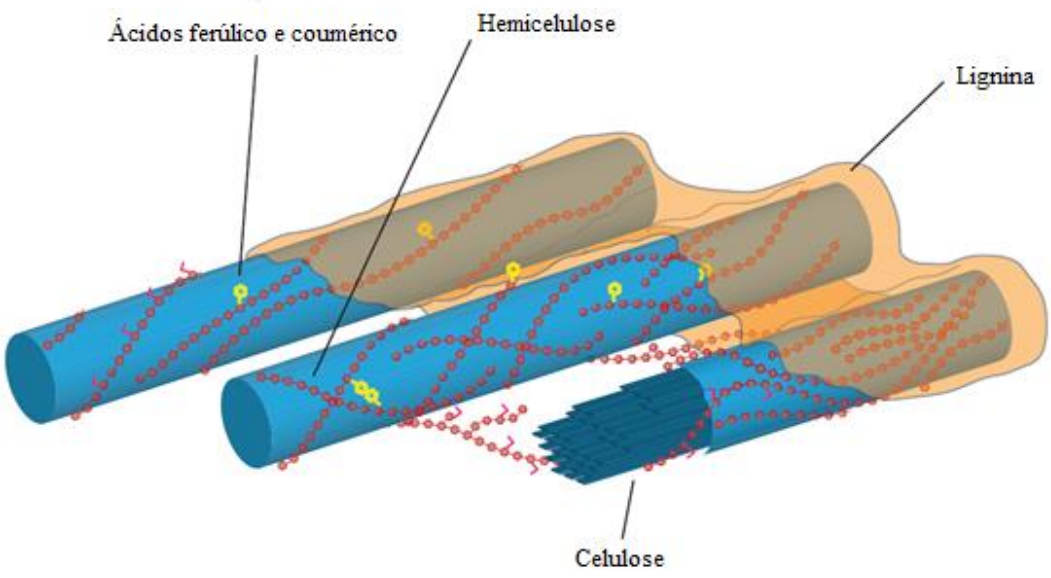


Figura 3 – Principais componentes da parede celular de plantas (adaptado).[21]

II.1.2 Conversão

Atualmente, existem, basicamente, duas alternativas para a transformação química da matéria prima lignocelulósica em combustíveis e produtos químicos: a plataforma termoquímica e a plataforma bioquímica. A primeira alternativa consiste em gaseificar a biomassa, empregando altas temperaturas de forma a gerar gás de síntese, composto por CO e H_2. Em seguida, o gás de síntese é convertido via síntese de Fischer-Tropsch em produtos sintéticos de alta qualidade. É possível citar entre esses produtos: dimetiléter (DME), querosene de aviação (BioQAV), diesel ("green diesel") e lubrificantes de alta performance. Muito embora essa alternativa seja extremamente interessante e promissora, ela não será abordada em mais detalhes posteriormente por fugir muito ao escopo do presente trabalho.

Conforme exposto na seção anterior, a biomassa lignocelulósica é composta por estruturas com alta complexidade química o que a torna naturalmente resistente ao ataque de microrganismos e enzimas. Essa propriedade normalmente é denominada de recalcitrância e é a responsável direta pelo alto custo de conversão da lignocelulose. Uma das principais concepções de biorrefinaria compreende basicamente 4 estágios: a colheita e armazenamento da biomassa, uma etapa de pré-tratamento, a hidrólise e finalmente a conversão dos açúcares tanto por rotas químicas quanto bioquímicas.[26]

II.1.2.1 Pré-tratamento

Haja vista a característica recalcitrante da biomassa lignocelulósica, faz-se necessária a realização de um pré-tratamento da mesma de forma a facilitar a posterior etapa de hidrólise. Os principais propósitos do pré-tratamento são então: remover a lignina e a hemicelulose, reduzir a cristalinidade da celulose e aumentar a porosidade do material.[27] Apesar de ser considerada uma etapa crucial no processo de sacarificação da biomassa, o processo de pré-tratamento representa um dos maiores impactos econômicos do processo.[28]

Uma vez que cada tipo de matéria-prima lignocelulósica apresenta características físico-químicas distintas, o tipo de pré-tratamento a ser utilizado deve ser escolhido em função do tipo de biomassa lignocelulósica a ser tratada. Não existe, até então, nenhum tipo de pré-tratamento considerado universal. Além disso, a escolha de um determinado tipo de pré-tratamento impacta fortemente todas as etapas subsequentes como a digestibilidade da celulose, a geração de produtos tóxicos inibitórios, os requerimentos energéticos para

agitação, a demanda energética dos processos *downstream* e o tratamento dos rejeitos.[29] Os diferentes tipos de pré-tratamentos podem ser divididos em: físicos, químicos, físico-químicos e biológicos, ou uma combinação dos mesmos. Uma breve explicação a respeitos desses diferentes tipos de tratamentos será apresentada a seguir.

Os principais tipos de pré-tratamento físicos são: cominuição mecânica, pirólise e extrusão. O objetivo da cominuição mecânica é a redução do tamanho das partículas e da cristalinidade da celulose de forma a aumentar a área disponível e reduzir o grau de polimerização.[30] Na maioria dos casos o consumo energético é extremamente alto podendo, inclusive, ser maior que o conteúdo energético teórico presente na biomassa.[29] A pirólise da biomassa também vem sendo estudada como uma potencial alternativa de tratamento, porém, até então, sem resultados promissores. Por outro lado, o processo de extrusão da biomassa surge nos últimos anos como uma alternativa inovadora e promissora. Nesse tipo de processo, os materiais são submetidos a temperatura, mistura e forças cisalhantes o que resulta em modificações físicas e químicas durante a passagem pela extrusora.[30]

No que tange aos pré-tratamentos químicos, os principais tipos são: ácidos, básicos, ozonólise, organosolv, entre outros. Os tratamentos ácidos podem ser realizados com ácidos concentrados ou diluídos, sendo mais comum o uso de H_2SO_4 e HCl. Apesar de serem agentes poderosos para a hidrólise da celulose, esses produtos são tóxicos, corrosivos e perigosos, requerendo reatores resistentes à corrosão.[27] Os tratamentos básicos aumentam a digestibilidade da celulose e são mais efetivos para a solubilização da lignina, apresentando menor solubilização de celulose e hemicelulose quando comparados aos tratamentos ácidos ou hidrotérmicos.[31] O processo de ozonólise utiliza ozônio para degradar a lignina e hemicelulose e apresenta várias vantagens, a saber: remove efetivamente a lignina, não produz resíduos tóxicos para os processos de *downstream* e as reações ocorrem a temperatura e pressão ambientes.[32] Entretanto, uma grande quantidade de ozônio é necessária, tornando o processo custoso. No processo organosolv, um solvente orgânico puro ou aquoso misturado com um ácido inorgânico é utilizado visando à solubilização da lignina e hemicelulose.[27] Diversos solventes podem ser utilizados incluindo: metanol, etanol, acetona, etileno glicol e álcool tetraidrofurfurílico.[30]

Os pré-tratamentos físico-químicos são, provavelmente, os métodos mais utilizados para o tratamento da biomassa lignocelulósica. Nessa categoria estão classificados os seguintes tipos de pré-tratamento: explosão a vapor, *liquid hot water* (LHV), *ammonia fiber*

explosion (AFEX), *CO_2 explosion*, oxidação úmida, micro-ondas, ultrassom, entre outros. O método de explosão a vapor é o método mais popular para o tratamento da biomassa lignocelulósica. Nesse processo a biomassa é tratada com vapor saturado à alta pressão; em seguida, ocorre uma rápida despressurização. Esse processo combina forças de natureza mecânica com efeitos químicos em função da autohidrólise dos grupamentos acetil presentes na hemicelulose.[30] As vantagens do processo de explosão a vapor incluem o baixo consumo energético quando comparado à cominuição mecânica, além da ausência da necessidade de reciclo ou custos ambientais.[27] O conceito do pré-tratamento AFEX é similar ao da explosão a vapor, porém, ao invés de vapor, faz-se o uso de amônia líquida. O pré-tratamento LHV é outro tipo de tratamento hidrotérmico que não requer descompressão rápida e não emprega catalisadores ou químicos. Nesse processo, pressão é aplicada de forma a manter a água no estado líquido a altas temperaturas (160-240 ºC), provocando alterações na estrutura da lignocelulose.[30] A oxidação úmida envolve o tratamento da biomassa com água e ar ou oxigênio, a temperaturas superiores a 120 ºC, eventualmente com a adição de um catalisador básico.[29]

Por fim, no que diz respeito aos pré-tratamentos biológicos, esses tratamentos empregam diversos tipos de fungos que degradam a lignina e a hemicelulose afetando pouco a celulose.[33] Esse método é considerado ambientalmente correto e com baixo consumo de energia, uma vez que ocorre em baixas temperaturas e sem a necessidade do uso de químicos. Entretanto, a taxa desse processo é muito baixa para aplicações industriais, podendo ser utilizado como uma etapa prévia a outro tipo de pré-tratamento.[29]

A Tabela 1 a seguir mostra um resumo de alguns tipos de pré-tratamento, incluindo suas principais vantagens e desvantagens.

Tabela 1 – Tipos de Pré-tratamento e suas vantagens e desvantagens (adaptado).[30]

Tipo de Pré-Tratamento	**Vantagens**	**Desvantagens**
Biológico	Degrada lignina e hemicelulose Baixo consumo de energia	Baixa taxa de hidrólise
Moagem	Reduz a cristalinidade da celulose	Alto consumo de energia
Explosão a Vapor	Transforma a lignina e solubiliza a hemicelulose Excelente custo-benefício	Geração de produtos tóxicos Degradação parcial da hemicelulose
AFEX	Aumenta a área disponível Pouca formação de inibidores	Pouco eficiente para matérias primas com alto teor de lignina Alto custo pela grande quantidade de NH_3
Explosão com CO_2	Aumenta a área disponível Excelente custo-benefício Não gera produtos tóxicos	Não afeta a lignina e hemicelulose Necessita de alta pressão
Oxidação úmida	Remoção eficiente de lignina Pouca formação de inibidores Reduz a demanda por energia (exotérmica)	Alto custo de O_2 e do catalisador alcalino
Ozonólise	Reduz o teor de lignina Não gera produtos tóxicos	Alto custo em função da grande quantidade de ozônio
Organosolv	Causa a solubilização da lignina e hemicelulose	Alto custo Solventes precisam ser drenados e reciclados
Ácido concentrado	Alto rendimento a glicose Temperatura ambiente	Alto custo do ácido e precisa ser recuperado Problemas de corrosão Formação de inibidores e produtos de degradação
Ácido diluído	Menores problemas de corrosão Menor formação de inibidores	Geração de produtos de degradação Menor concentração de açúcar na corrente de saída

II.1.2.2 Hidrólise Enzimática

Atualmente existem basicamente 3 tipos de alternativas para a hidrólise da celulose visando à produção de glicose: hidrólise com ácido diluído (<1% H_2SO_4, 215 ºC, 3 min, 50-70% de rendimento a glicose); hidrólise com ácido concentrado (30-70% H_2SO_4, 40ºC, algumas horas, rendimento a glicose >90%); e hidrólise enzimática (mistura de celulases, ~50ºC, alguns dias, 75-95% de rendimento a glicose).[34]

As celulases são uma mistura de diversas enzimas. Ao menos 3 grandes grupos de celulases estão envolvidos na reação de hidrólise: i) as endoglucanases que atacam regiões de baixa cristalinidade da fibra de celulose, criando cadeias com o fim livre; ii) as exoglucanases que degradam a molécula removendo unidades de celobiose dos finais livres das cadeias; iii) as β-glucosidases que hidrolisam a celobiose para produzir glicose.[27] Apesar do foco restrito na hidrólise da celulose é importante ressaltar que tais sistemas enzimáticos também são ativos para a hemicelulose, e enzimas específicas para a hemicelulose também são produzidas em conjunto por microrganismos. As celulases se diferenciam de outras hidrolases glicosídicas pela sua habilidade de hidrolisar ligações glicosídicas do tipo β-1,4.[35] A Figura 4 ilustra a atuação das celulases produzindo glicose.

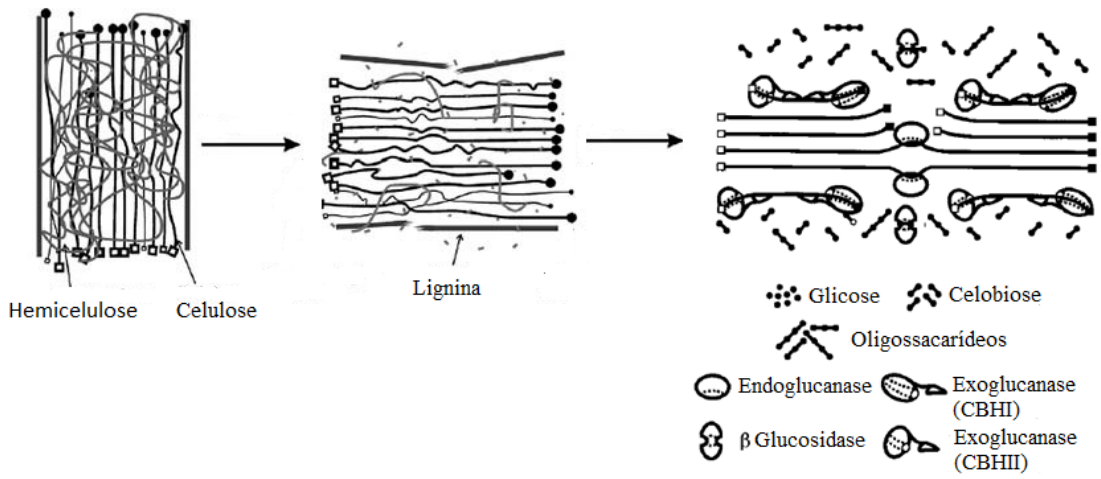


Figura 4 – Atuação das celulases produzindo glicose (adaptado).[34, 35]

II.2 Furfural (FRAL)

II.2.1 Aplicações e mercado

Furfural é um composto orgânico heterocíclico derivado da reação de desidratação de açúcares compostos por cinco átomos de carbono, sendo constituído por um anel furânico em conjunto com um grupo funcional aldeído. Além disso, o furfural também está presente em bio-óleos obtidos a partir da pirólise rápida de biomassa.[36] A Tabela 2 apresenta as principais propriedades físico-químicas do furfural.

Tabela 2 – Principais propriedades físico-químicas do furfural (adaptado).[10]

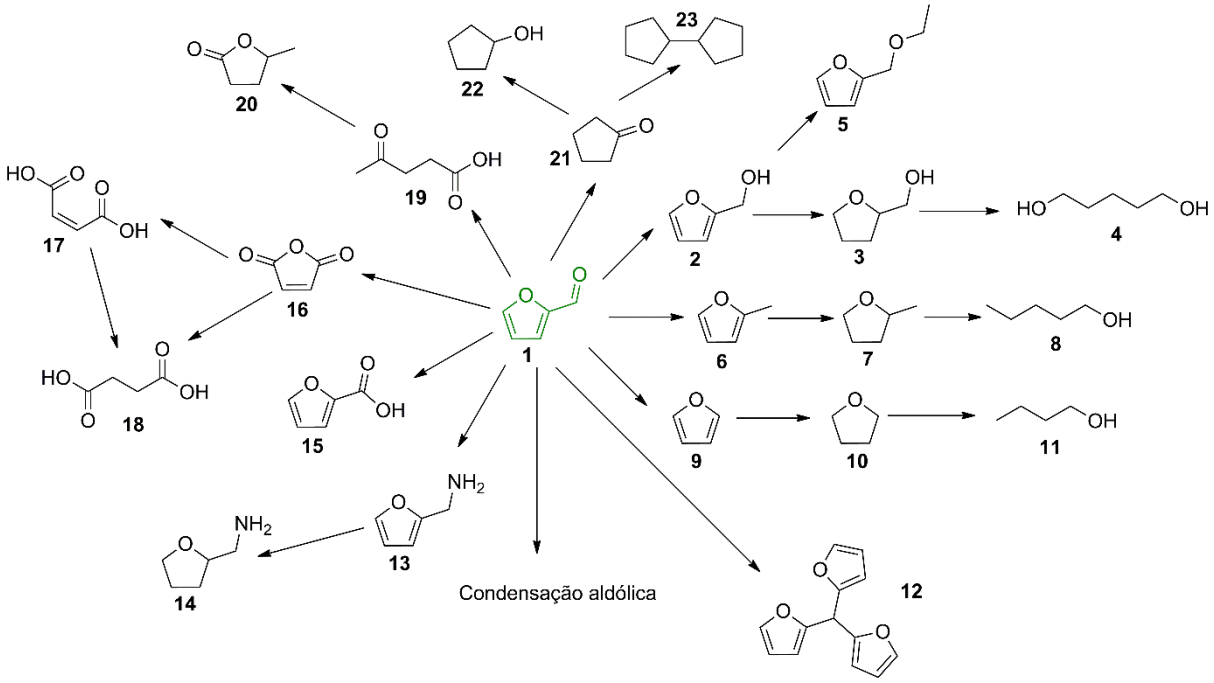
Propriedades gerais do furfural	
Massa molecular ($g.mol^{-1}$)	96,08
Ponto de ebulição (ºC)	161,7
Ponto de fusão (ºC)	-36,5
Densidade a 25 ºC (g/cm^3)	1,16
Índice de refração, n_D	
20 ºC	1,5261
25 ºC	1,5235
Pressão crítica, P_C (MPa)	5,502
Temperatura crítica, T_C (ºC)	397
Solubilidade em água, wt% (25 ºC)	8,3
Constante dielétrica 20 ºC	41,9
Calor de vaporização, líquido ($kJ.mol^{-1}$)	42,8
Viscosidade a 25 ºC (mPa.s)	1,49
Calor de combustão a 25 ºC ($kJ.mol^{-1}$)	234,4
Entalpia de formação ($kJ.mol^{-1}$)	-151
Tensão superficial a 29,9 ºC ($mN.m^{-1}$)	40,7
Limites de explosão em ar (vol %)	2,1 - 19,3
Ponto de flash (ºC)	61,7
Temperatura de autoignição (ºC)	315

Atualmente, o furfural é um composto que possuí diversos tipos de utilizações, entre as quais se pode destacar:[10, 37]

- ✓ agente de extração seletiva na recuperação de butadieno a partir do processo de craqueamento a vapor e também no refino de petróleo, diesel, lubrificantes e óleos vegetais;
- ✓ a desaromatização a furfural é uma operação tipicamente realizada no processo de produção de lubrificantes, em que se emprega o furfural como solvente de extração de compostos aromáticos polinucleados de alta massa molecular;
- ✓ solvente para antraceno ou resinas;
- ✓ agente de vulcanização;
- ✓ nematicida e fungicida;
- ✓ agente flavorizante em diversos produtos alimentícios, incluindo bebidas alcoólicas ou não;
- ✓ componente de herbicidas, inseticidas, pesticidas, antissépticos, desinfetantes e removedores de ferrugem.

Mais ainda, no ano de 2004, o Departamento de Energia dos EUA (DOE) publicou um relatório com os principais *building blocks* que poderiam ser produzidos a partir de carboidratos advindos da biomassa lignocelulósica.[38] Entende-se por *building blocks* compostos químicos chave que servem de ponto de partida para a produção de diversos outros compostos de interesse. Na ocasião desse estudo, o furfural foi incluído como um dos trinta principais compostos derivados de biomassa lignocelulósica. Em 2010, Bozell e Petersen[39] publicaram um artigo fazendo uma análise atualizada de quais seriam esses compostos chave baseando-se no relatório inicial do DOE. Nesse caso, os autores propuseram uma lista, conhecida como "Top 10", na qual o furfural foi incluído. Os estudos citados acima corroboram o fato de que o furfural apresenta, também, um papel de destaque como composto chave na cadeia de químicos e combustíveis renováveis derivados de biomassa.[12] Nesse sentido, o furfural pode ser convertido em uma série de compostos de interesse a partir de diversos tipos de reações como, por exemplo: hidrogenação, hidrogenólise, desidratação, oxidação, descarbonilação, esterificação, oligomerização, aminação, condensação, entre outras.[10] A Figura 5, mostra um resumo de alguns produtos que podem ser obtidos a partir de furfural. Trata-se, portanto, de uma química extremamente rica e interessante com inúmeras alternativas disponíveis. O furfural pode servir como substituto de compostos químicos

orgânicos derivados de combustíveis fósseis na preparação de resinas, lubrificantes, adesivos e plásticos.[12] Além disso, também é o precursor para obtenção de diversos produtos de interesse através de reações de hidrogenação como: álcool furfurílico, 2-metilfurano, álcool tetraidrofurfurílico, 2-metiltetraidrofurano, entre outros. Tais produtos serão discutidos em mais detalhes nas próximas seções por fazerem parte do escopo do presente trabalho. O furfural não pode ser usado como combustível, pois o mesmo apresenta uma grande tendência a polimerizar.[40]



furfural (**1**), álcool furfurílico (**2**), álcool tetraidrofurfurílico (**3**), 1,5-pentanodiol (**4**), etil furfuril éter (**5**), 2-metilfurano (**6**), 2-metiltetraidrofurano (**7**), 1-pentanol (**8**), furano (**9**), tetraidrofurano (**10**), 1-butanol (**11**), oligômero de condesação (**12**), furfuril amina (**13**), tetraidrofurfuril amina (**14**), ácido furóico (**15**), anidrido maleico (**16**), ácido maleico (**17**), ácido succínico (**18**), ácido levulínico (**19**), gama-valerolactona (**20**), ciclopentanona (**21**), ciclopentanol (**22**), biciclopentano (**23**).

Figura 5 – Resumo de diversos compostos sintetizados a partir de furfural.

A produção anual de furfural, atualmente, fica em torno de 300.000 t por ano, sendo o maior produtor mundial a China, responsável por cerca de 70% da produção de furfural.[6, 10, 40, 41] Outros países de destaque no que tange à produção de furfural são a República Dominicana, com cerca de 32.000 t por ano, e a África do Sul, produzindo, aproximadamente, 20.000 t por ano.[41] Juntos, esses três países concentram ~90% da produção mundial de furfural.[42] Uma relação com os principais países produtores de furfural, bem como as principais matérias-primas utilizadas no processo de produção, pode ser encontrada na Tabela 3. Tais valores fazem com que o furfural seja, atualmente, o único *building block* comercial derivado da lignocelulose, em função da versatilidade de síntese de uma grande variedade de compostos.[43]

Cerca de 60% de todo furfural produzido destina-se à síntese de álcool furfurílico, um importante derivado furânico que será discutido em maiores detalhes porsteriormente.[6, 44] O mercado de furfural movimentava, em 2014, cerca de US$ 450.000.000 e, segundo estudo do Grand View Research, espera-se que esse valor atinja a casa dos US$ 1.200.900.000 em 2020.[45, 46] Além disso, estima-se que a demanda de furfural salte de 300 kt, em 2013, para cerca de 652,5 kt em 2020, com um crescimento anual acumulado de 13,3%.[45] Os preços do furfural no mercado internacional são da ordem de US$ 2.000/t e são fortemente atrelados ao preço e disponibilidade da matéria-prima.[10]

Tabela 3 – Produção mundial de furfural (adaptado).[42]

País	**Matéria-prima principal**	**Produção (t/ano)**
China	Espiga de milho	200.000
Tailândia	Espiga de milho	8.500
República Dominicana	Bagaço	32.000
África do Sul	Bagaço	20.000
Espanha	Espiga de milho	6.000
Outros (incluí Índia e América do Sul)	Espiga de milho/Bagaço	<15.000
Total		**> 280.000**

II.2.2 Síntese

II.2.2.1 Mecanismo

A produção de furfural se dá, normalmente, da seguinte forma: primeiramente, ocorre a hidrólise de pentosanos derivados de hemicelulose em unidades de pentoses monoméricas; em seguida, a desidratação dessas pentoses, catalisada por sítios ácidos, dá origem ao furfural.[10, 42, 47] Os pentosanos são compostos constituídos, basicamente, de anéis de 5 átomos de carbono ligados por pontes de oxigênio (ligações do tipo éter). A estrutura dos pentosanos corresponde à de um poliacetal e, portanto, a hidrólise ácida dos pentosanos equivale à hidrólise de acetais.[47] O mecanismo proposto para a hidrólise ácida de pentosanos pode ser descrito pela Figura 6 e consiste nas seguintes etapas:[42, 47]

i. Protonação de uma ligação de oxigênio, levando à formação de um oxigênio trivalente;

ii. Quebra de uma ligação carbono/oxigênio, gerando um carbocátion de um lado da ponte de oxigênio e um grupo hidroxila do outro lado;

iii. Reação do carbocátion com uma molécula de H_2O;

iv. O grupo H_2O^+ formado libera um íon hidrogênio dando origem a um grupo hidroxila;

v. A sequência de etapas é repetida até todas as pontes de oxigênio tenham desaparecido de maneira que os anéis resultantes tenham se tornado moléculas de pentoses individuais.

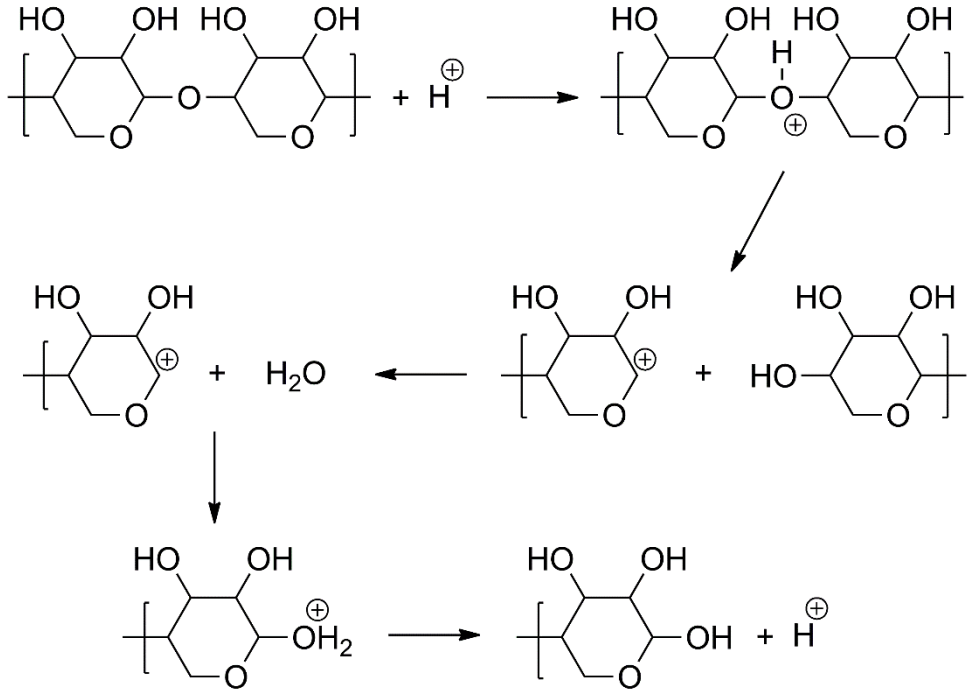


Figura 6 – Mecanismo proposto para a hidrólise de pentosanos.

Apesar de existirem diversos estudos no sentido de propor um mecanismo para a reação de desidratação de pentoses produzindo furfural, não existe nenhuma teoria consolidada.[10, 48-50] Existem dois tipos de mecanismos clássicos propostos para explicar as etapas envolvidas na reação de desidratação. O primeiro, baseia-se na desidratação acíclica de xilose a furfural, conforme mostrado na Figura 7.[42, 47, 51] Na primeira etapa, ocorre a protonação dos grupos hidroxila ligados aos átomos de carbono por íons hidrogênio (H^+), resultando em um estado de transição com um átomo de oxigênio trivalente, positivamente carregado (etapa 1). Em função da maior eletronegatividade do átomo de oxigênio, em comparação com o átomo de carbono, forma-se um átomo de carbono carregado positivamente através da perda de uma molécula de água (etapa 2). Em seguida, dois elétrons da ligação C-O vizinha tendem a formar uma ligação dupla (etapa 3), o que leva à fissão da ligação C-O e à migração de um átomo de hidrogênio pela molécula (etapa 4). Na etapa seguinte, ocorre a protonação do oxigênio da hidroxila, causando a liberação de mais uma

molécula de H_2O (etapa 5). O átomo de carbono trivalente se combina, dando origem à uma estrutura cíclica mais estável que a ligação dupla (etapa 6). Finalmente, a eliminação 1,4 de H^+, produziria o furfural, regenerando o sítio ácido (etapa 7).

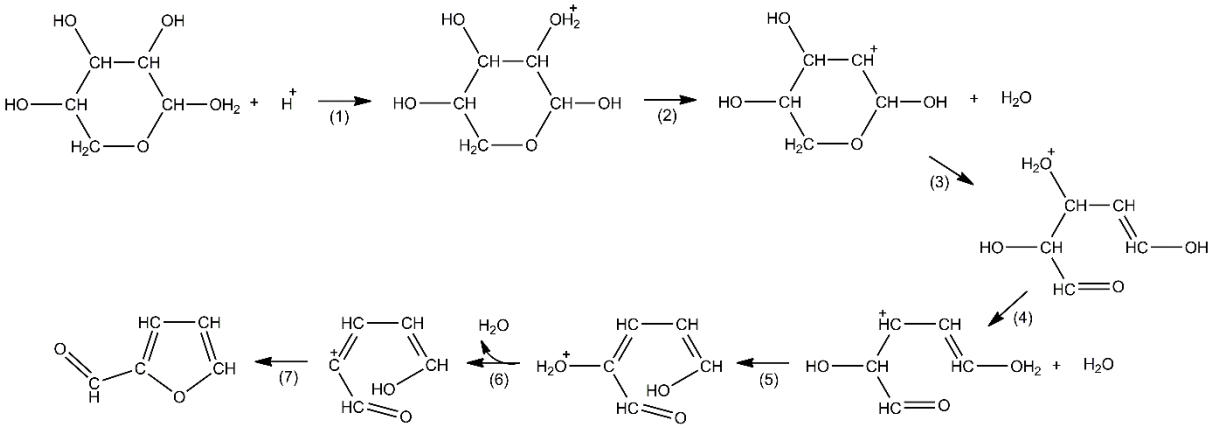


Figura 7 – Mecanismo acíclico de desidratação de xilose a furfural.

O esquema de desidratação acíclico foi objeto de questionamento através de outros dois mecanismos de desidratação propostos (Figura 8 e Figura 9) que envolvem o rearranjo direto da estrutura piranose após a protonação e desidratação. A diferença entre esses dois mecanismos consiste, basicamente, na protonação do átomo de oxigênio que pode se dar ou na posição C1 (Figura 8) ou C2 (Figura 9).[51] Na Figura 8, o átomo de oxigênio ligado ao átomo de carbono C1 é protonado e perde uma molécula de água, formando um íon oxônio. Em seguida, a hidroxila ligada ao C2 se liga ao carbono C5 e, após duas desidratações em sequência, o furfural é formado. Na Figura 9, o furfural é formado pela protonação do oxigênio da hidroxila ligada ao C2, seguida da perda de uma molécula de água em C2, do ataque do átomo de oxigênio O5 ao carbocátion formado e, finalmente, da perda de duas moléculas de água adicionais.

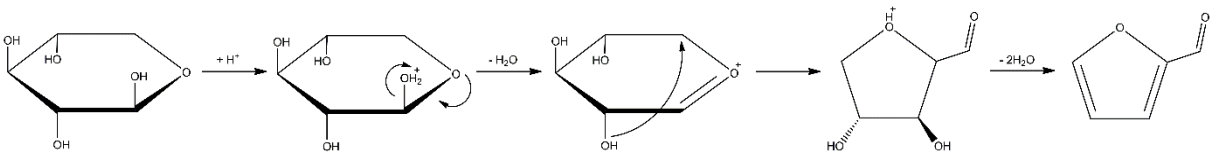


Figura 8 – Mecanismo de desidratação de furfural a partir do átomo C1.

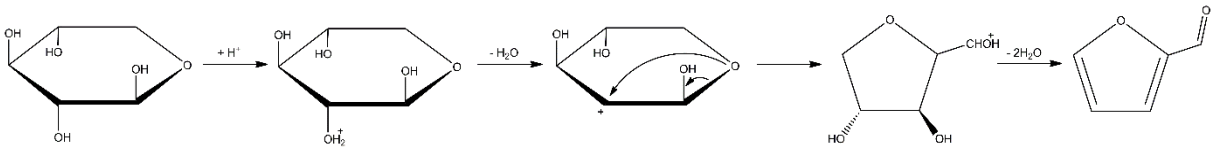


Figura 9 - Mecanismo de desidratação de furfural a partir do átomo C2.

Um estudo realizado por Nimlos *et al*.[51] mostrou, através de cálculos quânticos das barreiras energéticas para a desidratação de xilose, que o mecanismo proposto na Figura 9 é o mais provável de ocorrer. Dessa forma, os mecanismos acíclicos de produção de furfural reportados na literatura não são suportados por cálculos quânticos.[6, 10, 51]

II.2.2.2 Produção

Conforme mencionado anteriormente, o furfural é geralmente derivado de açúcares C5, principalmente xilose e arabinose, contidos na fração hemicelulósica da biomassa lignocelulósica.[6, 47] A xilose lignocelulósica é encontrada, principalmente, na forma de glucuronoxilano e xiloglucano em folhosas e como glucuronoarabinoxilano em gramíneas. O arabinano está presente em menor quantidade nas cadeias laterais de xiloglucanos, glucuronoarabinoxilanos e arabinogalactanos.[6] O teor total combinado de xilano e arabinano chega a 10% nas coníferas, 20% nas folhosas e 28% nas gramíneas, que incluem o bagaço de cana (Tabela 4). O xilano representa quase que a totalidade do teor total de pentosanos, uma vez que o arabinano corresponde somente a cerca de 1-3 % em peso.[6, 47]

Tabela 4 – Teores típicos de xilano e arabinano na biomassa lignocelulósica em peso seco (adaptado).[6]

Matéria-prima	**Xilano (% em peso)**			**Arabinano (% em peso)**		
	baixo	**alto**	**média**	**baixo**	**alto**	**média**
coníferas	3	9	5	0,7	4	1,7
folhosas	10	21	15	0,3	1,5	0,7
gramíneas	14	25	20	1,5	5	3

No ano de 1921, a companhia Quaker Oats, Iowa, possuía alguns vasos de pressão para o processamento de cereais disponíveis, em razão da descontinuidade do processo original. Visando ao aproveitamento desses equipamentos e devido à disponibilidade de grandes quantidades de casca de aveia, derivadas da sua produção de aveia em flocos, a companhia deu início, de maneira pioneira, à produção industrial de furfural.[10, 40, 47, 52] Os primeiros processos de produção de furfural eram todos em batelada.[52] Atualmente, ainda há

uma significativa parcela da produção de furfural em regime de batelada, no entanto, diversos tipos de processos contínuos vêm ganhando força e sendo implementados industrialmente, conforme mostrado na Tabela 5.

Tabela 5 – Principais processos de produção de furfural (adaptado).[47, 52]

Processo	**Tipo**	**Especificidades**
Quaker Oats	batelada	ácido sulfúrico diluído, 153 ºC
Quaker Oats	contínuo	ácido sulfúrico diluído, 184 ºC
Chinese	batelada	ácido sulfúrico diluído, 160 ºC
Agrifurane	reatores em cascada	ácido sulfúrico 1%, 160-177 ºC
Rosenlew	contínuo	hidrólise catalítica com ácido acético e fórmico
Escher Wyss	contínuo	hidrólise catalítica com ácido sulfúrico, acético e fórmico
Natta	batelada	ácido clorídrico
Westpro-modified Huaxia Tech.	contínuo	ácido sulfúrico
Supra yield	contínuo	ácido sulfúrico, 240 ºC

O tradicional processo Quaker Oats, ocorre a temperaturas de 150-185 ºC, em um processo batelada, utilizando uma solução aquosa de ácido sulfúrico como catalisador para a hidrólise e subsequente desidratação dos pentosanos, atingindo rendimentos de 40-50% de furfural.[40, 47] Apesar disso, o furfural também pode ser produzido através de um mecanismo de reação auto catalisada, a partir da decomposição térmica da xilose em ácidos orgânicos, principalmente em ácido acético.[6, 52] Entretanto, as seletividades para furfural são significativamente mais baixas nesse caso. Além da reação de desidratação, diversas outras reações paralelas ocorrem simultaneamente. Uma delas é a reação de isomerização de xilose a lixose e xilulose.[6] Em temperaturas baixas, na faixa de 140-160 ºC, a lixose está presente em maiores quantidades do que a xilose. Além disso, a produção de furfural a partir de lixose é mais lenta do que a partir de xilose.[52] Uma redução no rendimento de furfural ocorre, principalmente, em função das condições ácidas, a partir de reações de polimerização, fragmentação, decomposição, condensação e resinificação, conforme mostrado na Figura 10.[10, 47, 52]

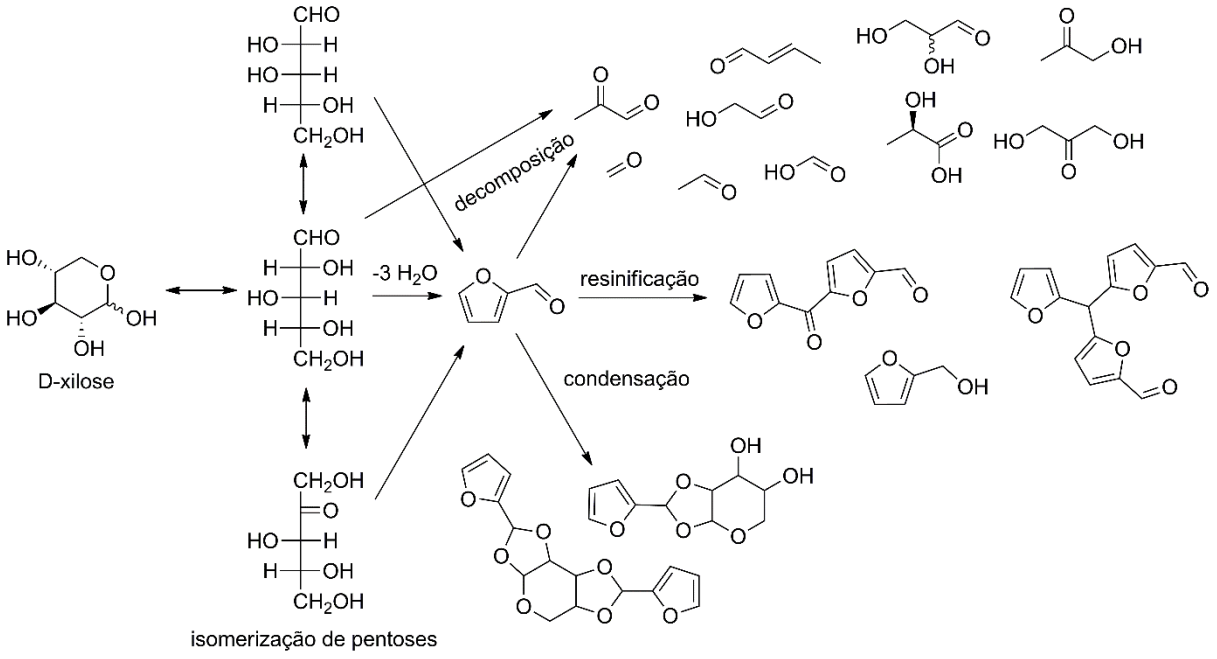


Figura 10 – Reações paralelas na produção de furfural (adaptado).[10, 52]

O processo tradicional, tipicamente produz quantidades significativas de ácido acético (0,45-0,8 $t/t_{furfural}$), além de acetona e metanol (~0,3 $t_{acetona+MeOH}/t_{furfural}$) como coprodutos, cuja valorização é essencial para a viabilidade econômica da planta.[6] Após a produção, ocorre a estripagem do furfural do reator com uma grande quantidade de vapor.[40] Em um processo típico de produção de furfural, são necessárias 30 t de vapor por tonelada de furfural produzido e há a geração de cerca de 17 t de resíduo.[6] Um processo que possui uma tecnologia promissora para a aumentar a eficiência energética e o rendimento na produção de furfural é o processo *Supra Yield*, que vem sendo utilizado com sucesso em uma planta com capacidade de produção de 5.000 t/ano, localizada na Austrália.[52] A ideia do processo consiste em reduzir o tempo de residência do furfural no reator, através do aumento da temperatura inicial do processo e da redução gradativa da pressão do sistema.[6] Estima-se que através do processo *Supra Yield*, seja possível reduzir os gastos com vapor para cerca de 10 t por tonelada de furfural.[6]

Mais ainda, há grande demanda por pesquisa na parte de recuperação do furfural produzido. A alternativa tradicional, reside na separação por destilação de um azeótropo heterogêneo formado pelo furfural e água (35% em peso de furfural ou 10% em mol a 97 ºC e pressão atmosférica), que naturalmente é separado em uma fase rica em furfural e outra em água após a condensação.[6, 53, 54] A separação e purificação do furfural podem ser complicadas mais ainda através da presença de contaminantes, tais como ácido acético e fórmico que

também formam azeótropos adicionais.[6] Algumas alternativas para a recuperação do furfural como extração,[55, 56] absorção[57] e separação por membranas,[58, 59] vêm sendo estudadas visando à melhoria da eficiência energética do processo.

Os processos tradicionais de produção, baseiam-se em catálise homogênea ácida, utilizando como catalisador, principalmente, ácido sulfúrico. Tais catalisadores, apresentam diversos problemas relacionados à corrosão, riscos ambientais e dificuldade de recuperação.[10, 52] Dessa forma, há, nos últimos anos, um intenso esforço científico no sentido de desenvolver catalisadores heterogêneos para a produção de furfural, capazes de contornar tais problemas.[40] Tais catalisadores incluem zeólitas, resinas de troca iônica, zircônias sulfatadas, fosfatos metálicos sólidos, entre outros.[52] Moureau *et al.*[60] estudaram a desidratação de xilose em furfural, utilizando faujasitas e mordenitas na forma ácida como catalisadores, a uma temperatura de 170 ºC. Além disso, foram utilizados como solventes sistemas bifásicos compostos por uma mistura de água e metil isobutil cetona ou tolueno. Altas seletividades a furfural (90-95%) foram reportadas, porém a baixas conversões (<30%). A utilização de sistemas bifásicos, além de aumentar o rendimento a furfural, também permite a recuperação do mesmo através de extração por solvente, ao invés da destilação azeotrópica da mistura furfural/água tradicionalmente empregada. Dias *et al.*[61] investigaram a mesma reação, empregando sílicas mesoporosas funcionalizadas com grupos sulfônicos, e também alcançaram altas seletividades a furfural (82%). Entretanto, o processo era lento (> 24h) e o catalisador sofreu uma severa desativação pela formação de coque na superfície do mesmo. Um problema crítico do uso de sólidos ácidos como catalisadores em meio aquoso é a baixa estabilidade que a maioria desses apresenta nesse meio, principalmente a altas temperaturas. Dessa forma, apesar das vantagens do uso de sistemas catalíticos heterogêneos e o do esforço científico empregado nos últimos anos no estudo dos mesmos, a produção industrial de furfural ainda se baseia em catálise homogênea.

Em resumo, apesar do furfural ser produzido em escala comercial há muitos anos, fica evidente que ainda há uma grande necessidade de melhorias no processo de produção, tanto nas etapas de síntese, quanto de recuperação, visando a uma melhora nos rendimentos e eficiência geral do processo, de maneira a viabilizar a produção de furfural a um preço mais competitivo.

II.3 Álcool furfurílico (FA)

O álcool furfurílico é um importante derivado furânico, que possui aplicação na produção de resinas,[62, 63] como intermediário na produção de lisina, ácido ascórbico e lubrificantes,[62, 64] bem como combustível hipergólico em foguetes.[65, 66] Atualmente, o FA é produzido em escala industrial pela hidrogenação seletiva em fase líquida ou vapor do grupamento carbonila do furfural, empregando cromito de cobre como catalisador (Figura 11).[63] Cerca de 65% de todo furfural produzido é convertido em FA, o que o torna o principal produto derivado de furfural em termos quantitativos.[47]

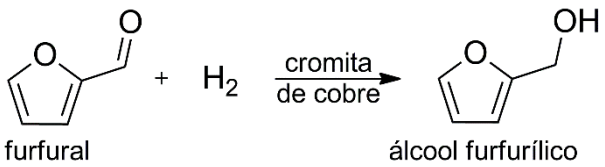


Figura 11 – Esquema da reação de produção de FA.

As principais desvantagens do processo atualmente utilizado são: a toxicidade do catalisador empregado;[67] altas pressões de H_2, no caso da hidrogenação em fase líquida; altas temperaturas, no caso da hidrogenação em fase vapor, o que resulta em um alto consumo energético.[68] Atualmente, existem rigorosas restrições ambientais para a disposição de cromito de cobre desativado, em função da toxicidade do cromo.[69, 70]

No processo de hidrogenação em fase vapor, o qual é o mais comum, o furfural é alimentado no topo de uma coluna empacotada a uma temperatura de 120 ºC. O gás H_2 é então alimentado na porção inferior da mesma coluna em contracorrente com o furfural. A corrente de saída de H_2 saturado com a pressão de vapor do furfural é, então, alimentada a um reator tubular mantido a cerca de 135 ºC, contendo *pellets* do catalisador de cromito de cobre. Como toda hidrogenação, a reação é exotérmica liberando cerca de 14,5 $kcal.mol^{-1}$ e, portanto, o reator é envolto em uma manta de óleo para retirar calor do sistema. Na prática, a temperatura do reator é gradativamente aumentada de 122 até 152 ºC, de maneira a compensar a perda de atividade do catalisador em função de depósitos carbonáceos. A taxa típica de aumento de temperatura é de cerca de 3 ºC/dia de operação. Após atingir a temperatura de 152 ºC, interrompe-se a reação e o reator é aquecido a uma temperatura de 220 ºC, de maneira a queimar o coque presente no catalisador, regenerando-o. Em seguida, o catalisador é novamente reduzido com uma corrente de H_2 a 160 ºC e um novo ciclo começa.

O processo atinge um rendimento de 92% a FA e possui como principal subproduto o 2-metilfurano (MF). Vale ressaltar, que conforme a temperatura do reator é aumentada, visando a compensar a perda de atividade catalítica, maiores quantidades de MF são produzidas, reduzindo os rendimentos a FA. O processo comercial de hidrogenação em fase líquida é um processo adotado, principalmente, na China,[66] que ocorre em um reator com leito de lama a pressões de 200 atm e uma temperatura de 120 ºC.[47]

A maioria dos trabalhos científicos envolvendo a produção de FA faz uso de condições severas de operação,[43, 71-77] altas pressões de H_2 [74, 78] e/ou metais nobres como catalisador,[79-81] os quais estão se tornando cada vez mais escassos e caros, levantando discussões sobre a real sustentabilidade do processo. Dessa forma, atualmente, há uma intensa demanda científica para o desenvolvimento de novos catalisadores sustentáveis, em conjunto com a utilização de condições mais brandas de reação para a produção de FA, mantendo altos rendimentos. A Tabela 6 mostra os principais trabalhos recentes visando à produção de FA.

No ano de 2005, Wu *et al.*[82] estudaram a hidrogenação, em fase vapor, de FRAL em FA, empregando um catalisador de CuCa/SiO_2. Os autores estudaram o efeito do método de preparação, tendo concluído que o método sol gel apresentou melhores resultados de dispersão e atividade quando comparado ao método de impregnação. Cerca de 99% de rendimento a FA foi obtido utilizando o catalisador preparado pelo método sol gel com teor de cobre de 20%. Ademais, os autores reportaram que o cálcio, como promotor, aumentou a estabilidade do catalisador, bem como a seletividade a FA.

Também em 2005, Hao *et al.*[70] analisaram uma série de peneiras moleculares como suportes para a hidrogenação de furfural a saber: CuLa/Mordenita, CuLa/Zeólita β, CuLa/MCM-41 e Cu/MCM-41. No caso dos suportes zeolíticos, baixíssimas conversões foram observadas, o que foi atribuído a acidez desses materiais. Por outro lado, altas conversões foram obtidas empregando MCM-41 como suporte. Utilizando, o catalisador CuLa/MCM-41, uma conversão de 98,2% e seletividade >99% a FA foram reportadas. O material com La como promotor, apresentou maiores conversões quando comparado ao análogo contendo somente Cu. Tal fato foi explicado pelo aumento da alcalinidade na presença do La, o qual polariza o grupamento carbonila do furfural, facilitando a hidrogenação. Porém, o catalisador CuLa/MCM-41 perdeu cerca de 32% de sua atividade em

8 horas de operação, tendo, no entanto, 85% de sua atividade recuperada após sua regeneração por calcinação.

Nagaraja *et al.*,[77] investigaram a hidrogenação de FRAL, em fase vapor, aplicando como catalisador Cu/MgO preparado por coprecipitação. Uma conversão de FRAL de 98% com seletividade de 98% a FA foram reportados. Entretanto, temperaturas altas na faixa de 180 – 250 ºC foram utilizadas.

No interessante trabalho de Merlo *et al.*,[83] os autores estudaram catalisadores Pt/SiO_2 e $PtSn/SiO_2$, nos quais o Sn funciona como um promotor eletropositivo para aumentar a afinidade pelo grupo carbonila, evitando a hidrogenação do anel furânico. Os autores utilizaram um autoclave a 100 ºC, 10 bar de H_2 e isopropanol como solvente. Com o uso do catalisador de $PtSn/SiO_2$, um rendimento de 96% a FA foi obtido após 8 h de reação. Em algumas reações houve a formação de acetais resultantes da reação do furfural com o solvente empregado. Apesar dos resultados interessantes, os catalisadores perderam grande parte de sua atividade quando reutilizados. Além disso, o custo da platina torna o uso desse metal praticamente proibitivo para essa reação.

Outro trabalho inovador foi o de Stevens *et al.*[84], que fizeram o uso de CO_2 supercrítico como solvente para hidrogenação de FRAL a diversos compostos de interesse. No caso do FA, os autores utilizaram como catalisador o tradicional cromito de cobre e alcançaram 99% de conversão e 99% de seletividade a FA a 120 ºC. O ponto negativo do uso do CO_2 supercrítico como solvente é a alta pressão utilizada, que no caso do trabalho em questão foi de 150 bar.

Taylor *et al.*[64] testaram, recentemente, nanopartículas de platina suportadas em γ-Al_2O_3, SiO_2, CeO_2 e ZnO visando à produção de FA a partir da hidrogenação de furfural. Os autores obtiveram 80% de conversão e 99% de seletividade a FA, após 7 h a 50 ºC, utilizando metanol como solvente e Pt/γ-Al_2O_3 como catalisador.

Jérôme *et al.*,[68] publicaram um trabalho com resultados muito promissores, empregando um catalisador de Co/SBA-15 que atingiu 88% de rendimento a FA após 1,5 h a 150 ºC e 20 bar de H_2. Entretanto, a conversão caiu de 92% para 81% entre os dois primeiros ciclos e continuou a decrescer nos ciclos subsequentes. Xie *et al.*,[74] reportaram um

rendimento máximo a FA de 90% após 5 h a 160 ºC e 90 bar de H_2, utilizando um catalisador de Cu-Fe, o qual também foi ativo para hidrogenação de ácido levulínico.

Tabela 6 – Principais trabalhos visando à produção de FA nos últimos anos.

Ano	Catalisador	Solvente	Condições de reação	Conversão (%)	Rendimento FA (%)	Referência
2003	Ni-Fe-B	Etanol	100ºC; 10 bar H_2; 4h	100	100	85
2005	$CuCa/SiO_2$	Fase Vapor	130 ºC; H_2/FRAL 5:1; 0,33 $mL.h^{-1}.mL^{-1}_{catalisador}$	100	98,7	82
2005	CuLa./MCM-41	Fase Vapor	140 ºC; GHSV 0.087 $mol.h^{-1}.g_{catalisador}^{-1}$; H_2/FRAL 5:1	98,2	97,2	70
2006	Cu/Zn/Al/Ca/Na	Fase Vapor	200ºC; LHSV=0.3 h^{-1}; 1bar H_2	99,4	19,6	11
2007	Cromita de cobre/TiO_2	-	140ºC; 3h	89,8	79,2	86
2007	Cu/MgO	Fase vapor	180 ºC; GHSV 0.05 $mol.h^{-1}.g_{catalisador}^{-1}$; H_2/FRAL 2,5:1	98	96	77
2009	$PtSn/SiO_2$	2-propanol	100ºC; 8h; 10 bar H_2	100	96,2	83
2010	Cromita de cobre	$scCO_2$	120ºC; 2eqH_2; 150 bar	99	98	84
2011	Ni/SiO_2	Fase Vapor	210ºC; H_2/Feed=25; WHSV=0.1 h^{-1}	-	31	87
2013	Cu-Fe	Octano	160ºC; 5h; 90 bar H_2	91	89,5	74
2013	Cu:Zn:Cr:Zr	2-propanol	170ºC; 20 bar H_2; 3.5 h	100	96	75
2014	Pd/Fe_2O_3	2-propanol	180ºC; 7.5 h	87	57	88
2014	15% Cu/SBA-15	Fase Vapor	170ºC; 1h	93,1	85,4	73
2014	Cu-Fe	Octano	140ºC; 14h; 90 bar H_2	90	84	4
2015	Co/SBA-15	Etanol	150ºC; 20 bar H_2; 1.5h	92	88	68
2015	$PtRe/TiO_2$-ZrO_2	Etanol	130ºC; 50 bar H_2;	100	95,7	89
2015	Cu/SiO_2	Fase Vapor	140ºC; H_2/FRAL=7; WHSV=0.5 h^{-1}	98,3	72,5	90
2015	5% Pd–5% Cu/MgO	H_2O	110ºC; 6 bar H_2; 80 min	100	98,6	91
2015	Cu(40%)-Mg-Al	2-propanol	150ºc; 6h	100	100	92
2015	Ru/MOFs	H_2O	20ºC; 5 bar H_2; 4h	100	94,9	93
2015	Co-Cu/SBA-15	2-propanol	130ºC; 30 bar H_2; 3h	100	96,8	94
2015	Pt/Al_2O_3	2-propanol	25ºC; 20 bar H_2; 8h	95,5	90,7	36
2016	Pt/Al_2O_3	metanol	50ºC; 1bar H_2; 7h	80	79,2	64
2016	$RuPd/TiO_2$	octano	25 ºC; 3 bar H_2; 2h	39,2	15,6	80
2016	Cu/SiO_2	Fase Vapor	140ºC; H_2/FRAL=17; WHSV=2h^{-1}	94,7	88,1	71
2016	Cu/ZnO	Fase Vapor/CPME	190 ºC; H_2/FRAL=11,5; WHSV=1.5 h^{-1}	93	76	43
2016	Cu/CeO_2	Fase Vapor/CPME	190 ºC; H_2/FRAL=11,5; WHSV=1.5 h^{-1}	83	67	95
2016	$PtSn@SiO_2$	Fase Vapor	160 ºC	99	96	79
2016	NiCoAl	Fase Vapor	155 ºC; H_2/FRAL=25; 5,5 mol/h FRAL	98	70,3	96

II.4 Álcool tetraidrofurfurílico (THFA)

O álcool tetraidrofurfurílico, é um composto líquido com alto ponto de ebulição, odor suave, completamente miscível em água, de fórmula molecular $C_6H_{10}O_2$ e massa molar de 102 $g.mol^{-1}$.[10] O THFA é um derivado furânico considerado "verde", ou seja, ambientalmente correto, pela sua baixa toxicidade e propriedades químicas. O THFA possui aplicações como solvente para gorduras e resinas, na indústria farmacêutica e como intermediário para produção de compostos de interesse (e.g. diidropirano, piridina e tetraidrofurano).[97-99] Um composto que pode ser produzido através da hidrogenólise do THFA é o 1,5 pentanodiol, o qual pode ser utilizado como monômero para produção de poliésteres e poliuretanos.[7, 36] As aplicações do THFA que mais vêm crescendo nos últimos anos são em formulações agrícolas de pesticidas e biocidas menos maléficos ao meio ambiente.[100] Outro uso importante do THFA é na formulação de produtos automotivos para remoção de coberturas protetoras, pinturas e recobrimentos de epóxi.[98, 100] A produção industrial de THFA é feita pela Koatsu Chemical Industries, no Japão, com uma produção anual da ordem de 30 t.[10]

O THFA é produzido, comercialmente, através da hidrogenação de FRAL, em fase líquida, a altas pressões (68-102 atm) e altas temperaturas (170-180 ºC), utilizando uma mistura de cromito de cobre e Ni Raney como catalisador.[47] A hidrogenação de FRAL em fase líquida é preferida em função da compatibilidade com o *upstream* da produção do mesmo.[101] Diferentemente do caso do FA, o THFA não pode ser produzido diretamente com o uso de cromito de cobre, já que esse não possui efeito no anel furânico, sendo sua ação limitada à redução do grupamento carbonila. Nas condições descritas, os rendimentos a THFA variam de 70 a 80 % e o principal subproduto é o 1,5 pentanodiol. Em operações de batelada nas condições acima, a reação de hidrogenação é completada em 45 – 90 minutos, dependendo da pressão utilizada. Rendimentos de até 90% a THFA podem ser obtidos em temperaturas mais baixas (100 – 125 ºC), porém o tempo reacional torna-se inconvenientemente longo.[47] A Tabela 7, mostra os principais trabalhos científicos visando à produção de THFA nos últimos anos.

Haja vista a dificuldade de se produzir THFA diretamente a partir da hidrogenação de FRAL, diversos estudos partem de FA como matéria-prima. Nesse contexto, Chen *et al.*[97] estudaram a produção de THFA partindo de FA, utilizando um catalisador de Ni suportado (QD3). Os autores reportaram um rendimento a THFA de 97,7 %, trabalhando nas seguintes condições: 170 ºC; 40 bar H_2; 3,5 h. Tike *et al.*[100], fizeram uso de um catalisador de Ru/TiO_2 e

obtiveram conversões de FA maiores que 90% e uma seletividade a THFA >97%, empregando 2-propanol como solvente. Os autores também estudaram o uso de metanol e água como solventes tendo, no entanto, concluído que maiores taxas de reação eram obtidas com o uso de 2-propanol. Apesar de não ter sido discutido pelos autores, um dos motivos para essa observação reside no fato de que pode ter ocorrido uma reação de transferência de hidrogênio do álcool isopropílico, aumentando a taxa de reação e, gerando acetona como subproduto. Sabe-se que a facilidade para a reação de transferência de hidrogênio é muito maior em álcoois secundários do que primários, o que explicaria a superioridade do 2-propanol frente ao metanol.

Tabela 7 - Principais trabalhos visando à produção de THFA nos últimos anos.

Ano	Catalisador	Substrato	Solvente	Condições Reacionais	Conversão (%)	Rendimento THFA (%)	Referências
2007	Ni (QD3)	FA	-	170 ºC; 40 bar H_2; 3,5 h	99,5	97,7	97
2007	Ru/TiO_2	FA	2-propanol	90 ºC; 27 bar H_2; 2 h	>90	~90	100
2010	$NiPd/SiO_2$	FRAL	H_2O/ácido acético	40 ºC; 80 bar H_2; 2 h	99	96	102
2011	Ru/hectorita	FA	metanol	40 ºC; 20 bar H_2; 1 h	100	>99	103
2012	Ni/SiO_2	FRAL	Fase Vapor	140 ºC; W/F=0,884 $g_{cat}.h.mol^{-1}$	100	94	7
2012	Ni Raney/AlOH	FRAL	2-propanol	130 ºC; 30 bar H_2; 75 min	>99	>99	104
2014	Pd/Al_2O_3	FRAL	H_2O	90 ºC; 20 bar H_2; 2 h	100	72	98
2014	$PdIr/SiO_2$	FRAL	H_2O	2 ºC; 80 bar H_2; 6 h	>99	94	105
2015	Pd/Al_2O_3	FRAL	2-propanol	25 ºC; 60 bar H_2; 8 h	79,5	79,5	36
2015	$NiPd/TiO_2$-ZrO_2	FRAL	etanol	130 ºC; 50 bar H_2; 8 h	99,4	93,4	89
2015	Pd/TiO_2	FA	metanol	25 ºC; 1 bar H_2; 1 h	81,7	69,4	106
2015	Co/TiO_2	FA	H_2O	140 ºC; 23,4 bar H_3; WHSV=5,8 h^{-1}	99,0	20,5	107
2015	Pd/C	FRAL	CO_2sc	130 ºC; 30 bar H_2; 80 bar CO_2; 5 h	79	22,9	108
2015	Ni Raney	FRAL	metanol	180 ºC; 10 bar N_2; 4 h	97,8	26,9	109
2015	Pd/TNT	FA	etanol	25 ºC; 1 bar H_2; 1 h	98	96	110
2016	$Ru/Mg_3AlO_{4,5}$	FA	etanol	140 ºC; 60 bar H_2; 8 h	>99	94,7	111
2016	CuNi/CNT	FRAL	etanol	130 ºC; 40 bar H_2; 10 h	100	90,3	78
2016	Ni/Al_2O_3	FA	etanol	80 ºC; 40 bar H_2; 2 h	99,8	99,3	112
2016	$Ni/Ba\text{-}Al_2O_3$	FRAL	H_2O	140 ºC; 40 bar H_2; 4 h	99	98	99

Lee *et al.*,[107] empregaram um catalisador de Co/TiO_2 na hidrogenação em fase aquosa de FA, obtendo uma conversão de 90% e uma seletividade a THFA de 20,7% a 140 ºC e 23,4 bar de H_2. O interessante do trabalho em questão, consiste no fato de que os autores observaram que, submetendo o catalisador a um tratamento a altas temperaturas, uma fina camada de óxido de titânio forma-se sobre as partículas de cobalto suportadas. Tal camada, forma-se em função da combinação do fenômeno conhecido como s*trong metal support interaction* (SMSI), com o tratamento a altas temperaturas. A cobertura de óxido de titânio não apresentou nenhum efeito negativo no que tange à atividade das partículas de cobalto e, mais ainda, impediu o lixiviamento e sinterização do metal, conferindo grande estabilidade ao material.

Sang *et al.*,[112] prepararam um catalisador de Ni/Al_2O_3, através de um simples método de impregnação úmida, e reportaram uma conversão de 99,8% de FA e uma seletividade de 99,5% a THFA. As condições empregadas foram: 80 ºC, 40 bar H_2, 2 h de reação e etanol como solvente. No entanto, os autores reportaram uma queda brusca na seletividade a THFA quando o catalisador foi reutilizado.

Apesar das dificuldades de se produzir THFA em uma etapa, diretamente de FRAL, o alto consumo energético da produção em duas etapas estimula novos estudos para a produção de THFA em uma etapa.[99] Lesiak *et al.*,[98] estudaram a conversão de FRAL utilizando catalisadores com base em Pd e Cu suportados em alumina. Quando empregado o catalisador monometálico Pd/Al_2O_3, 72% de seletividade a THFA foram obtidos a 100% de conversão, sendo o outro produto o FA. Com a incorporação de Cu no catalisador, a seletividade de FA aumentou em detrimento da seletividade a THFA. Outros autores reportaram que empregando Pd como catalisador na hidrogenação de FRAL o principal produto obtido era o furano, via descarboxilação. No entanto, no estudo em questão, não foi observada a produção de furano o que os autores atribuíram às condições brandas de reação empregadas (90 ºC, 20 bar H_2), favorecendo a hidrogenação do anel furânico.

Nakagawa *et al.*, [105] investigaram o uso de catalisadores bimetálicos de $PdIr/SiO_2$ na hidrogenação total de FRAL a THFA. Rendimentos de 94% a THFA foram reportados, empregando água como solvente, 80 bar de H_2 e um reator resfriado a temperatura de 2 ºC, após 6 h de reação. A combinação de altas pressões de H_2 e baixas temperaturas contribuíram para o aumento do rendimento a THFA, evitando reações indesejadas.

Xu *et al*.,[109] valeram-se de um catalisador Ni Raney para a hidrogenação de FRAL, utilizando água como solvente e metanol como agente de transferência de hidrogênio. Apesar de interessante, baixos rendimentos a THFA (29%) foram reportados após 4 h de reação a 180 ºC. Ademais, as principais desvantagens do uso de Ni Raney como catalisador consistem em preocupações referentes à segurança no seu armazenamento e que, geralmente, as reações devem ocorrer a maiores pressões e temperaturas.[100] Outra preocupação com catalisadores de Ni em geral, quando utilizados em reações em fase líquida, é a lixiviação do metal.[105]

Nakagawa *et al*.,[7] em um estudo pioneiro, investigaram a hidrogenação em fase vapor de FRAL visando à produção de THFA, empregando um catalisador de Ni/SiO_2. Os autores reportaram um rendimento a THFA de 94% em 2 h de reação a 140 ºC. Além disso, observou-se que a conversão de FRAL a THFA ocorreu em 2 etapas: primeiramente, o FRAL foi convertido a FA o qual, por conseguinte, foi convertido em THFA. Os autores também observaram que a reação de conversão de FRAL a FA não é sensível a estrutura, ou seja, valores de *turn over frequency* (TOF) similares foram observados para diferentes tamanhos de partícula. No entanto, a etapa de conversão de FA a THFA, mostrou-se fortemente sensível a estrutura e valores de TOF menores foram observados para partículas de maior tamanho.

II.5 2-metilfurano (MF)

O 2-metilfurano (MF) é um líquido incolor, que possui um ponto de ebulição de 63 ºC e que pode ser produzido empregando um sistema similar ao de produção de FA, porém a temperaturas mais elevadas.[47] O MF é um importante intermediário químico na indústria de química fina, utilizado em perfumes, na fabricação de pesticidas e na síntese de cadeias laterais de medicamentos.[11, 101, 113] Além disso, as propriedades tanto do MF como do 2-metiltetraidrofurano (MTHF) são comparáveis com às de solventes amplamente utilizados, como o furano e o tetraidrofurano (THF).[10] Mais ainda, o MF, bem como o MTHF, vêm sendo estudados como componentes de biocombustíveis altamente promissores.

Visando-se à produção de biocombustíveis a partir de furfural, tanto a reação de hidrogenação quanto a de descarbonilação, por si só, são indesejáveis. Enquanto a primeira não remove oxigênio, a segunda acarreta em perda de carbono.[87] Dessa forma, uma alternativa interessante seria a reação de hidrogenólise do FRAL à MF, o qual apresenta excelentes propriedades físico-químicas do ponto de vista de um biocombustível. Quando comparado ao etanol, o MF apresenta melhor lubricidade, maior densidade energética, menor ponto de ebulição, menor calor latente de vaporização e baixa solubilidade em água, como pode ser observado na Tabela 8.[74, 88, 114, 115] O grupo de Lange *et al*.[6], realizou um teste de desempenho de uma mistura de gasolina com 10% em volume de MF em três veículos que percorreram uma distância total de 90.000 km. Os autores não observaram nenhum impacto negativo no que tange às emissões de NO_x, HC e CO, além disso, não houve nenhuma redução significativa no consumo dos veículos. Mais ainda, nenhum impacto na degradação do óleo do motor ou mesmo no desgaste do motor foi observado. No entanto, mudanças nos depósitos nas válvulas de injeção foram observadas. O controle desses depósitos foi realizado com sucesso através do ajuste dos aditivos detergentes presentes na gasolina.

Quando se almeja a produção de MF a partir de FRAL, deve-se ter em mente que a reação é um tanto quanto complexa. A primeira etapa envolve a hidrogenação seletiva do grupamento carbonila, sem afetar o anel furânico, produzindo FA. Em seguida, ocorre a hidrogenólise do FA, produzindo MF, mais uma vez sem afetar o anel furânico, conforme demonstrado na Figura 12.

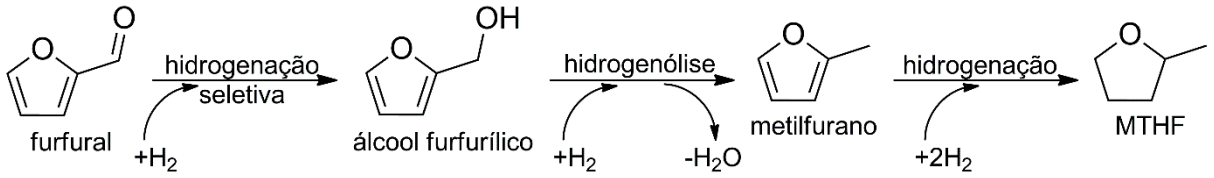


Figura 12 – Esquema das etapas de reação para produção de MF.

Um dos primeiros estudos realizados visando à obtenção de MF, foi o de Burnett *et al.*[116], em 1948, que realizaram a hidrogenação de FRAL em fase vapor com um catalisador de cromito de cobre dispersado em carvão ativado. Os autores reportaram um rendimento de 90-95% a MF em temperaturas reacionais de 200-230 ºC. A reação é fortemente exotérmica e, a temperaturas mais altas, o catalisador pode sofrer desativação. O sistema empregado apresenta uma série de limitações, entre as quais se destacam: a toxicidade e baixa estabilidade do catalisador empregado, bem como as altas temperaturas empregadas. A Tabela 9, resume os principais trabalhos científicos, visando à produção de MF nos últimos anos.

Tabela 8 – Comparativo das propriedades físico-químicas do etanol, DMF e MF com a gasolina.[9, 10, 88, 114, 115, 117]

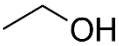
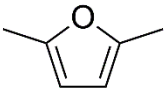
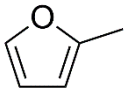
Propriedades	**Gasolina**	**Etanol**	**DMF**	**MF**
Fórmula Química	C6-C9			
Razão H/C	1,795	3	1,333	1,2
Razão O/C	0	0,5	0,17	0,2
Densidade @ 20 ºC (kg/m^3)	745	791	890	913
Calor de Vaporização (kJ.kg^{-1})	373	919,6	330,5	358
RON	97	107	101	103
MON	85,7	89	88,1	86
Densidade Energética (MJ.L^{-1})	31,9	21	29,3	28,5
Ponto de ebulição (º C)	32,8	78,4	92	64,7
Solubilidade em água (% vol.)	Desprezível	Miscível	0,26	0,3

Tabela 9 – Principais trabalhos visando à produção de MF nos últimos anos.

Ano	Catalisador	Solvente	Condições Reacionais	Conversão (%)	Rendimento MF (%)	Referências
1948	$Cu_2Cr_2O_5$/C	Fase vapor	230 ºC; 1 bar H_2	100	94	116
2006	CuZnAlCaNa	Fase vapor	250 ºC; 1 bar H_2; LHSV=0,3 h^{-1}	99,7	87	11
2010	$Cu_2Cr_2O_5$	CO_2sc	240 ºC; 150 bar; 1 h	100	90	84
2011	NiFe/SiO_2	Fase vapor	250 ºC; 1 bar H_2; W/F=0,1 h	96	39	87
2012	Pt/C	butanol	175 ºC; 80 bar H_2; 0,5 h	99,3	40,4	2
2013	Cu-Fe	octano	220 ºC; 90 bar H_2; 14 h	99,4	51,1	74
2014	Pd/TiO_2	dicloroetano	25 ºC; 3 bar H_2; 0,5 h	93,7* FA como substrato	87,7	113
2014	Ru/C	2-butanol	180 ºC; 20 bar N_2; 10 h	100	76	118
2014	Ru/C	2-propanol	180 ºC; 20 bar N_2; 10 h	95	61	101
2015	Cu/SiO_2	Fase vapor	220 ºC; WHSV=0,5 h^{-1}; H_2/FRAL=17	100	89,5	90
2015	Pd/TiO_2	Tolueno	25 ºC; 3 bar H_2; 2 h	98	42	80
2016	Cu/SiO_2	Fase vapor	200 ºC; WHSV=0,5 h^{-1}; H_2/FRAL=17	100	95,5	71
2016	Cu-CeO_2	CPME	190 ºC; 1 h; 2,3 mmol FRAL/h	~90	~60	95
2016	CuCo/Al_2O_3	2-propanol	220 ºC; 40 bar H_2; 4 h	100	78	119
2017	CuNi/Al_2O_3	2-propanol	200 ºC; 40 bar H_2; 4 h	100	84	120

Após um longo período de pouquíssimos estudos publicados no que tange à produção de MF, Stevens *et al.*[84] avaliaram a obtenção de diversos produtos de interesse a partir de FRAL, incluindo o MF. Os autores reportaram um rendimento de 90% a MF, empregando cromito de cobre como catalisador e CO_2 supercrítico como solvente, a uma temperatura de 240 ºC e 150 bar de pressão. Apesar do resultado interessante em termos de rendimento e mesmo no que concerne à utilização de um solvente verde como o CO_2 supercrítico, as condições reacionais empregadas são muito drásticas, aliadas com o uso de cromito de cobre que, conforme mencionado anteriormente, levanta uma série de questões ambientais.

Um dos primeiros estudos a utilizar um catalisador livre de cromo, bem como de metais nobres foi o de Sitthisa *et al.*,[87] no ano de 2011. No estudo, um catalisador bimetálico de NiFe/SiO_2 foi empregado a 250 ºC na hidrogenação em fase vapor de FRAL, alcançando uma conversão de 90% e um rendimento a MF de 39%. Apesar do grande apelo verde do catalisador avaliado, a temperatura reacional foi demasiadamente elevada e os rendimentos alcançados relativamente baixos.

Analisando os trabalhos contidos na Tabela 9, percebe-se que não há estudos de hidrogenação de FRAL em fase líquida, utilizando água como solvente. Um dos motivos desse fato é que, conforme mostrado nos estudos de Hronec *et al.*,[2, 121] a presença de água é um fator crítico na reação de rearranjo de FRAL, o que termina por acarretar na produção de ciclopentanona.

Ainda na linha do estudo de catalisadores verdes, livre de cromo e metais nobres, Yan *et al.*[122] avaliaram o desempenho de um catalisador de Cu-Fe derivado de um precursor de hidrotalcita, atingindo rendimentos da ordem de 51% a MF. As condições reacionais empregadas foram: 220 ºC; 90 bar de H_2; 14 h; octano como solvente. O catalisador apresentou uma significativa desativação após o reciclo, porém após um procedimento de calcinação, o mesmo pôde ser reutilizado.

Iqbal *et al.*,[113] em uma publicação extremamente interessante, avaliaram a produção de MF em condições brandas de reação. Os autores reportaram rendimentos de 88% a MF, empregando um catalisador de Pd/TiO_2 a 25 ºC, 3 bar de H_2 e 0,5 h. No entanto, os autores partiram de FA como matéria-prima, pulando uma etapa reacional quando comparado com a hidrogenação de FRAL. Além disso, conforme mencionado anteriormente, o uso de metais nobres pode ser proibitivo por conta de seu alto custo e escassez.

Outro estudo recente e inovador foi o de Panagiotopoulou *et al.*,[118] no qual os autores avaliaram o efeito de diversos solventes como doadores de hidrogênio para a reação de hidrogenólise de FRAL a MF. A alternativa de usar carreadores de hidrogênio ao invés de H_2 molecular apresenta uma série de vantagens como, por exemplo, redução nos custos de transporte, compressão e armazenamento, aumento da segurança, entre outros. Os autores testaram diversos álcoois secundários e terciários, tendo obtido maiores rendimentos com o uso de 2-butanol e 2-pentanol. Os autores empregaram um catalisador de Ru/C, parcialmente oxidado, de maneira a apresentar sítios ácidos de Lewis, na forma de RuO_2, essenciais para a eficiente transferência de hidrogênio via mecanismo *Meerwein-Ponndorf-Verley* (MPV). Um excelente rendimento de 76% a MF foi reportado, após 10 h de reação a 180 ºC.

No ano de 2015, Dong *et al.*[71] testaram uma série de catalisadores com base em cobre suportados em SiO_2, Al_2O_3 e ZnO para a hidrogenação em fase vapor de FRAL a MF. Rendimentos próximos a 90% foram reportados, empregando o catalisador Cu/SiO_2 a 220 ºC. Os autores reportaram que os sítios ácidos fracos presentes na superfície do catalisador, os

quais apresentam uma natureza oxofílica, seriam responsáveis por favorecer a reação de hidrogenólise. Além disso, foi observada uma excelente estabilidade do catalisador, atribuída a uma forte interação entre o metal e o suporte (SMSI).

II. 6 Hidrogenação de furfural: Catálise

Conforme mencionado anteriormente, o FRAL é um composto multifuncional e, portanto, diversos tipos de reações podem ocorrer em sua conversão catalítica, a saber: hidrogenação da ligação C=C, hidrogenação da ligação C=O, desidratação, hidrogenólise, rearranjo (formação de ácido levulínico e ciclopentanona), descarbonilação, polimerização, entre outras. A dificuldade na obtenção de produtos específicos de interesse com altos rendimentos consiste, justamente, no controle da seletividade da hidrogenação através do sistema catalítico empregado.

Normalmente, a maioria dos catalisadores de hidrogenação é capaz de hidrogenar a ligação C=C e a ligação C=O. O controle da atividade de hidrogenação dessas duas ligações vem sendo uma das mais importantes áreas de pesquisa no desenvolvimento de catalisadores de hidrogenação.[123] A adição de hidrogênio à ligação C=C é termodinâmica e cineticamente favorável quando comparada à ligação C=O. No entanto, é possível hidrogenar seletivamente a ligação C=O com catalisadores específicos e condições reacionais adequadas.[124] É possível analisar tais características reacionais traçando um paralelo com a reação de hidrogenação de aldeídos e cetonas α, β-insaturados. Normalmente, a seletividade para o aldeído saturado é muito superior à do álcool insaturado.[125] Acredita-se que catalisadores de Pd são mais seletivos para a formação de aldeídos saturados, enquanto catalisadores de Pt e Ru apresentam certa seletividade à formação de álcoois insaturados.

Estudos indicam que a performance catalítica, especialmente a seletividade, é fortemente afetada pela estrutura de adsorção dos substratos, isto é, os átomos diretamente ligados à superfície metálica reagem preferencialmente.[126] As propriedades de adsorção de aldeídos α, β-insaturados nas superfícies de catalisadores de Pt e Pd são similares, ou seja, ambos apresentam uma forte afinidade pela ligação dupla C=C e o modo de adsorção mais estável para o FRAL e o HMF é a configuração plana com o anel furânico paralelo à superfície metálica.[127] No caso de catalisadores de Cu, a superfície metálica possui uma afinidade muito fraca pela ligação C=C, e aldeídos α, β-insaturados, incluindo o FRAL, sabidamente se adsorvem na superfície do Cu pelo átomo de oxigênio da ligação C=O.[128] Um

fato que comprova essa adsorção preferencial é que a redução de FRAL em catalisadores com base em Cu, normalmente, converte somente o substituinte lateral, deixando intacto o anel furânico e produzindo FA ou MF. A estrutura de adsorção de FRAL nas superfícies de platina e cobre está representada na Figura 13.

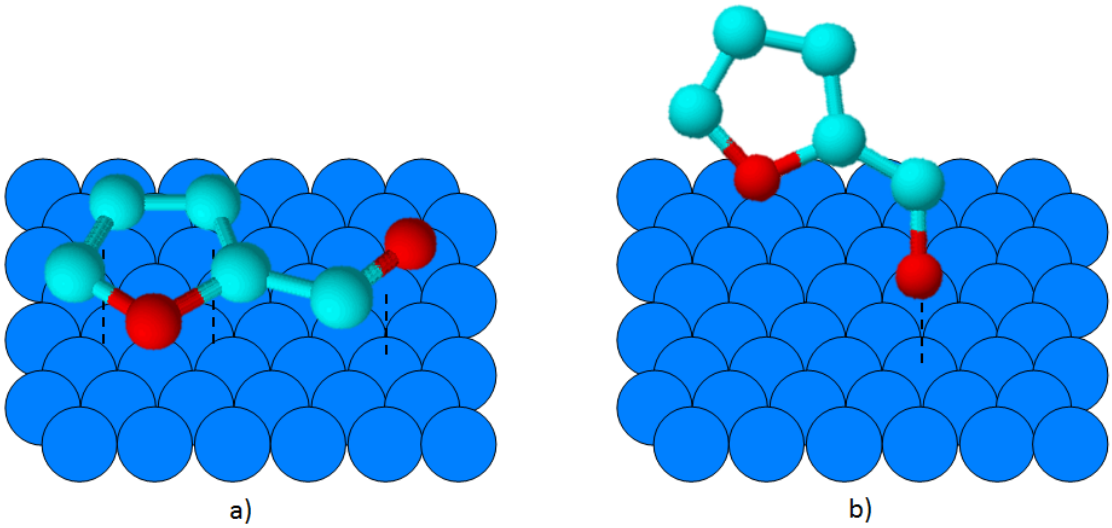


Figura 13 – Adsorção de FRAL nas superfícies de a) Platina e b) Cobre.

Uma alternativa conhecida para aumentar a seletividade ao álcool insaturado é a adição de promotores metálicos oxofílicos como, por exemplo, Sn e Fe. Acredita-se que a função desses promotores é interagir preferencialmente com o átomo de oxigênio da função aldeído o que leva a um aumento de seletividade para a hidrogenação do grupamento aldeído devido a uma maior interação da ligação C=O com a superfície.[126] Dessa forma, a mesma estratégia de utilizar promotores metálicos do grupo 3d pode ser interessante para alterar a atividade e seletividade catalítica na hidrogenação de compostos furânicos. Seguindo essa linha de raciocínio, Merlo *et al.*[83] estudaram a reação de hidrogenação de FRAL com catalisadores bimetálicos de PtSn com composições similares àquelas empregadas nas reações com aldeídos α, β-insaturados. Os autores observaram uma alta seletividade a FA com taxas reacionais cerca de 6 vezes maiores quando comparadas ao catalisador de Pt puro.

Outra alternativa proposta, seria o uso de suportes óxidos redutíveis como, por exemplo, a TiO_2. Quando submetido a condições redutoras, esse tipo de suporte é parcialmente reduzido e interage fortemente com a superfície do metal (SMSI). Dessa maneira, ocorre, de forma similar ao caso anterior, uma maior interação da ligação C=O com a superfície do catalisador.[127]

Posto isso, e levando-se em conta o exposto nas seções anteriores, é possível montar um esquema genérico dos produtos esperados quando utilizados determinados tipos de catalisadores, solventes e condições reacionais nas reações de hidrogenação de FRAL e HMF, conforme exposto na Figura 14.

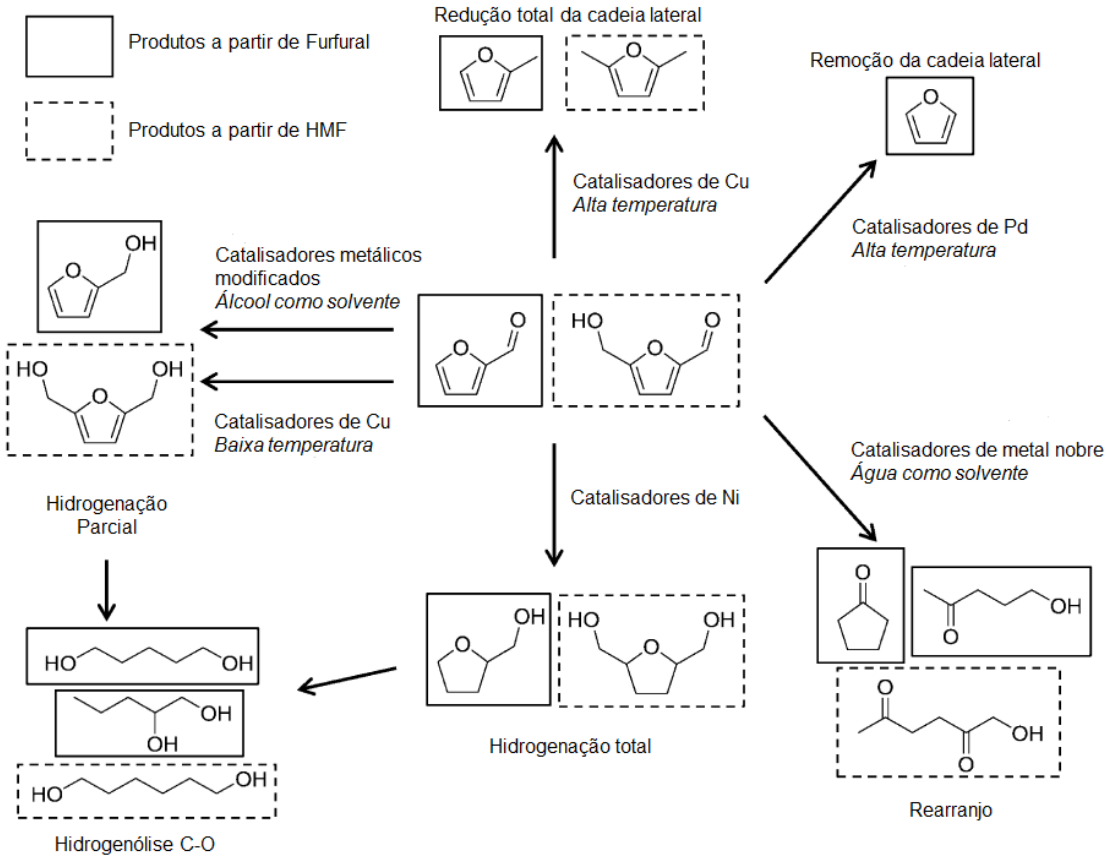


Figura 14 – Esquema genérico para os produtos esperados para os diferentes sistemas empregados na hidrogenação de FRAL e HMF (adaptado).[127]

Sendo assim, com base nos estudos apresentados anteriormente e na figura acima, decidiu-se utilizar catalisadores monometálicos com base em cobre e bimetálicos com base em cobre e rutênio para a conversão de furfural a álcool furfurílico e 2-metilfurano, respectivamente. Mais ainda, foram preparados catalisadores monometálicos com base em níquel e bimetálicos com base em níquel e cobre quando visou-se à obtenção de álcool tetraidrofurfurílico a partir da hidrogenação total do furfural.

II.7 Micro-ondas (MW)

Micro-ondas são ondas eletromagnéticas, as quais estão contidas na faixa de comprimento de onda de 1 m a 1 mm do espectro eletromagnético, contidas entre a radiação infravermelha e as ondas de rádio no espectro eletromagnético, e que corresponde a frequências da ordem de 0,3 a 300 GHz.[129] O aquecimento por micro-ondas baseia-se na habilidade das moléculas que apresentam um momento dipolo (permanente ou induzido) em absorver a radiação de micro-ondas e convertê-la em calor.[130] A utilização da técnica de aquecimento dielétrico por micro-ondas vem ganhando grande interesse científico nos últimos anos para a síntese de materiais, bem como fonte de energia para reações químicas. Aumentos espetaculares nas taxas reacionais, maiores rendimentos em condições de reação mais brandas e maiores purezas e seletividades foram reportados quando utilizado aquecimento por micro-ondas.[13] Tais observações, podem ser atribuídas, de maneira primária, à combinação de efeitos térmicos advindos das altas taxas de aquecimento, superaquecimento de solventes, formação de pontos quentes ou *hot spots* e a absorção seletiva de micro-ondas por substâncias polares.[131-133] A comparação entre o aquecimento não convencional por micro-ondas e o aquecimento convencional por convecção é extremamente complexa por conta da dificuldade, ou mesmo impossibilidade, de se reproduzirem os efeitos observados no meio reacional submetido a micro-ondas, em sistemas tradicionais.[16]

Diversos estudos foram publicados tratando do uso de micro-ondas em reações como, por exemplo, reações livres de solvente, cicloadições, síntese de radioisótopos, química de fulereno, polímeros, carboidratos, catálise homogênea e heterogênea, química médica e combinatorial e química verde.[132]

A magnitude do aquecimento por micro-ondas depende das propriedades dielétricas particulares das moléculas, isso significa que a absorção de radiação e, consequentemente, o aquecimento, pode se dar de maneira seletiva em um mesmo meio. A constante dielétrica mede a capacidade de determinado composto sofrer uma polarização pelo campo elétrico, enquanto a perda dielétrica indica a eficiência com a qual a radiação eletromagnética é convertida em calor. A razão desses dois parâmetros é chamada de tangente de perdas dielétrica (tan σ), que corresponde a habilidade do material em converter energia eletromagnética em calor a uma dada frequência e temperatura.[134, 135] O aquecimento por micro-ondas é rápido e volumétrico, ou seja, o meio é aquecido como um todo.[13] Por outro

lado, o aquecimento convencional é lento e é transmitido da superfície para o centro da amostra.[14] A Figura 15 mostra as diferenças nos perfis de temperatura de dois reatores aquecidos um por micro-ondas e outro por um banho de óleo.

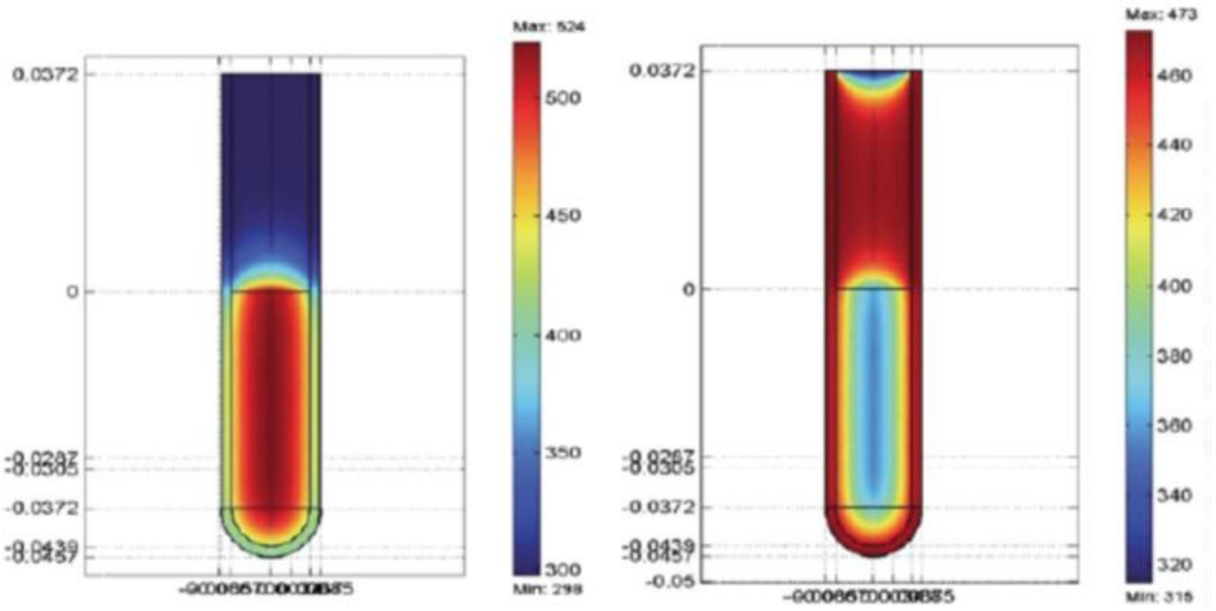


Figura 15 – Perfis de temperatura após 60 s de aquecimento para um reator aquecido por micro-ondas (esquerda) comparado com aquecimento em banho de óleo (direita). O marco zero na escala vertical representa a posição do menisco.[132]

Um fenômeno interessante observado por Mingos *et al.*[131], foi o superaquecimento de solventes polares, submetidos a micro-ondas, a temperaturas entre 13-26 ºC maiores que seus respectivos pontos de ebulições normais. A explicação dada para tal fenômeno é que, no caso de aquecimento por micro-ondas, a temperatura da superfície é menor que a temperatura do interior da solução. A formação de bolhas ocorre na superfície do meio e sua taxa é governada pela temperatura da superfície e pela quantidade de sítios de nucleação. O ponto de ebulição observado foi denominado ponto de ebulição limitado por nucleação.

Outro fenômeno observado, quando o aquecimento por micro-ondas é utilizado, consiste na formação dos chamados *hot spots*, ou seja, zonas do meio reacional nas quais a temperatura é muito maior que a temperatura macroscópica de reação.[136] Estima-se que esses pontos quentes podem apresentar temperaturas da ordem de 100-200 ºC maiores que o meio reacional como um todo.[137] Esses *hot spots* podem surgir pela presença de componentes com diferentes propriedades dielétricas ou por uma distribuição desigual da força do campo eletromagnético aplicado.[132] Como consequência direta desse perfil de temperatura anisotrópico, podem-se observar taxas reacionais maiores, por conta da elevada temperatura

nessas zonas.[137] Além disso, o uso de aquecimento por micro-ondas, pode acarretar em distribuições de produtos diferentes das obtidas por aquecimento convencional, ou mesmo novas rotas de reação não observadas anteriormente.[133]

Se uma mistura reacional, no estado sólido, possui um componente com uma grande tangente de perdas é possível utilizar essa propriedade para aquecer rapidamente o meio reacional e obter o produto desejado mais rapidamente, ou mesmo, em certos casos, gerar uma nova fase do composto ou com diferentes propriedades de partícula.[19, 134, 138] Mais ainda, para a grande maioria dos materiais, a tangente de perdas aumenta com a temperatura e, portanto, o aquecimento por micro-ondas torna-se mais eficiente com o decorrer da reação.[131] Outra característica interessante quando emprega-se o aquecimento não convencional por MW é que ao contrário de grandes objetos metálicos, partículas metálicas finamente divididas não causam faíscas quando submetidas ao aquecimento por MW a 2450 MHz. Dessa forma, partículas metálicas interagem forte e eficientemente com as MW e atingem altas temperaturas rapidamente.[131]

A existência dos chamados efeitos de micro-ondas não térmicos ou específicos é extremamente controversa e até os dias de hoje não há um consenso na comunidade científica. Alguns autores reportaram que a radiação de micro-ondas é uma radiação extremamente polarizante, o que pode vir a estabilizar estados de transição polares e intermediários. Nesse sentido, reações que envolvessem esse tipo de intermediário poderiam ser aceleradas ou, alternativamente, a rota que compreendesse tais compostos poderia ser favorecida.[132, 133] No entanto, a maioria dos pesquisadores concorda que a energia das micro-ondas é baixa demais para quebrar diretamente ligações moleculares e, portanto, a radiação de micro-ondas não possui a capacidade de induzir reações químicas a partir da absorção direta da energia eletromagnética, como ocorre com as radiações ultravioleta e visível (fotoquímica).[15, 133] Em resumo, os efeitos reportados para a maioria das transformações químicas submetidas a micro-ondas podem ser explicados puramente por efeitos térmicos/cinéticos.[133] No entanto, o uso da técnica de aquecimento por micro-ondas representa um marco em termos de sustentabilidade, eficiência, desenvolvimento de novos materiais e redução de custos.[139]

CAPÍTULO III: MATERIAIS E MÉTODOS

III.1 Reagentes

Os reagentes utilizados no presente trabalho encontram-se listados a seguir. Todos os reagentes foram usados conforme recebidos sem nenhuma etapa de purificação adicional.

- Ciclopentil metil éter (CPME) >99,9%, 1-4 dioxano puriss. pa. >99,5%, 1-butanol >99,4%, etanol absoluto, metanol >99,9%, acetona ACS >99,5%, etileno glicol 99,8%, tridecano >99%, $Cu(NO_3)_2$ puriss. pa. 99-104%, $Ni(NO_3)_2.6H_2O$ cristalino, $RuCl_3.xH_2O$ 38-42% de rutênio em massa, polivinilpirrolidona (PVP) MM 40.000, brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB) >99% tetraetilortosiliciato (TEOS) >99%, solução aquosa de amônia 24% em massa, álcool tetraidrofurfurílico 99%, 1-pentanol >99%, furano >99%, furfural >99%, 1,5-pentanodiol purum >97%, 2 metiltetraidrofurano 99,5%, nanotubos de carbono de paredes múltiplas (CNTs), carvão ativado Norit SX Ultra, 5% Ru/C, fornecidos pela Sigma-Aldrich.

- Dióxido de titânio (TiO_2) Aeroxide^{TM} P25 fornecido pela Fischer Scientific.

- Água ultrapura tipo I foi utilizada em todas as preparações.

III.2 Preparação dos catalisadores

III.2.1 Catalisadores empregados na produção de 2-metilfurano (MF)

Para a reação de conversão do furfural (FRAL) a 2-metilfurano (MF) foram utilizados catalisadores monometálicos (Ru/C e Cu/C) e bimetálicos (CuRu/C) suportados em carvão ativado. Também foram utilizados catalisadores bimetálicos suportados em titânia, preparados pelo método de impregnação úmida tradicional ($CuRu/TiO_2$) ou via impregnação de nanopartículas bimetálicas sintetizadas previamente pelo método de redução por póliol ($CuRuNPs/TiO_2$).

III.2.1.1 Ru/C, CuRu/C, Cu/C

O catalisador bimetálico CuRu/C foi preparado a partir de um procedimento de impregnação a seco do catalisador comercial 5% Ru/C fornecido pela Sigma-Aldrich. A impregnação foi realizada, utilizando $Cu(NO_3)_2.3H_2O$ como precursor e o volume de solução empregado foi igual ao volume de poros do suporte (dado pelo fabricante). A quantidade de precursor adicionada foi calculada para atingir um teor de 5% de cobre e 5% de rutênio. Para efeitos comparativos, preparou-se, também por impregnação a seco, um catalisador de 5% Cu/C, utilizando como suporte um carvão ativado comercial Norit SX Ultra.

Após a impregnação os catalisadores foram secos a 100 ºC durante a noite e, em seguida, calcinados a 400 ºC por um período de 4 horas sob uma vazão de 60 $mL.min^{-1}$ de N_2. Todos os catalisadores foram reduzidos imediatamente antes da reação com uma corrente de 60 $mL.min^{-1}$ de H_2 a 400 ºC por um período de 4 horas.

III.2.1.2 CuRu/TiO_2 (1:1) e CuRu/TiO_2 (5:1)

Em função do reduzido volume de poros da titânia, os catalisadores suportados sobre este material foram preparados via impregnação úmida. Ambos catalisadores foram preparados visando à obtenção de um teor metálico total de 5% em massa. Variou-se, apenas, a razão mássica entre os metais em 1:1 e 5:1 de cobre e rutênio, respectivamente. A quantidade adequada dos precursores metálicos foi dissolvida em 10 mL de água ultrapura que, em seguida, foi adicionada em 900 mg de TiO_2. A mistura foi mantida sob agitação a temperatura ambiente durante a noite e, em seguida, foi seca em um evaporador rotativo.

Após a impregnação, os catalisadores foram secos a 100 ºC durante a noite e, em seguida, calcinados a 400 ºC em uma mufla por um período de 4 horas. Todos os catalisadores foram reduzidos imediatamente antes da reação com uma vazão de 60 $mL.min^{-1}$ de H_2 a 400 ºC por um período de 4 horas.

III.2.1.3 CuRuNPs/TiO_2

Uma série de nanopartículas bimetálicas de cobre e rutênio foi sintetizada com as seguintes razões mássicas de cobre e rutênio, respectivamente: 1:1, 2:1, 3:1, 4:1, 5:1, 6:1, 7:1 e 10:1. Para a síntese das nanopartículas, empregou-se um método de redução por poliol adaptado do trabalho de Tu *et al.*[140] Primeiramente, dissolveu-se em 15 mL de etileno glicol

(agente redutor) a quantidade adequada dos sais precursores (solução A), visando à obtenção final de 4 mg de metal reduzido. Paralelamente, dissolveram-se 88 mg de polivinilpirrolidona (PVP) em 15 mL de etileno glicol (solução B). Em seguida, adicionou-se gota a gota a solução A sobre a solução B e deixou-se sob agitação por 1 hora. O PVP funciona como um agente de prevenção contra a agregação das nanopartículas recém formadas.

A solução final foi então transferida para um reator de micro-ondas CEM Discovery SP, que foi aquecido à temperatura de 200 ºC, mantida por 10 minutos, sob agitação. O tempo total de aquecimento da temperatura ambiente até 200 ºC foi sempre inferior a 1 min. Após a redução das nanopartículas, adicionaram-se 300 mL de acetona à solução de etileno glicol e, em seguida, centrifugaram-se as nanopartículas em uma ultra centrífuga Thermo Scientific Sorvall Legend XT a 14.000 rpm por 10 minutos. Repetiu-se o procedimento por mais 3 vezes para remoção do etileno glicol residual. Finalmente, as partículas foram ressuspensas em H_2O ultrapura.

Na etapa seguinte, as nanopartículas foram impregnadas no suporte (TiO_2) a temperatura ambiente sob agitação e atmosfera inerte durante a noite a partir de uma solução aquosa das nanopartículas de 10 mL para cada 900 mg de suporte. Em seguida, a solução foi seca em um evaporador rotativo. O catalisador foi utilizado imediatamente em seguida nos testes reacionais.

III.2.2 Catalisadores empregados na produção de álcool furfurílico (FA).

Para a reação de conversão do furfural (FRAL) a álcool furfurílico (FA) foram utilizados catalisadores monometálicos com base em cobre suportados em titânia (Cu/TiO_2), nanopartículas mesoporosas de sílica (Cu/MSNs) e nanotubos de carbono (Cu/CNTs). Também foi sintetizado um catalisador monometálico de cobre suportado em titânia preparado via impregnação úmida, porém reduzido através do método de poliol, empregando etileno glicol como agente redutor no reator de micro-ondas (Cu/TiO_2 WI+MW).

III.2.2.1 Síntese das nanopartículas mesoporosas de sílica (MSNs)

Nanopartículas mesoporosas de sílica foram sintetizadas e empregadas como suporte catalítico na reação de hidrogenação de FRAL a FA. O procedimento de síntese foi retirado do trabalho de Sponchia *et al.*[141] de 2014. Primeiramente, 145,2 mL de H_2O ultrapura, 22,8

mL de etanol absoluto e 5,73 g de CTAB foram misturados e agitados a uma temperatura de 60 ºC. Após a completa dissolução do CTAB indicada pela transparência da solução, 1,25 mL da solução de amônia foi adicionado à mistura gota a gota. Após 30 min, 14,6 mL de TEOS foram adicionados gota a gota e a agitação foi mantida por 2h, período no qual a solução transformou-se em uma suspensão branca. A suspensão foi então resfriada até temperatura ambiente e então, o produto sólido foi recuperado e lavado através de cinco ciclos de centrifugação de 30 min a 9.000 rpm. As primeiras quatro lavagens foram realizadas com água e a última com etanol absoluto. Finalmente, o produto foi seco a 100 ºC durante a noite e calcinado por 6 h a 550 ºC em mufla de maneira a remover o *template* orgânico.

III.2.2.2 Cu/TiO_2, Cu/MSNs, Cu/CNTs

Os catalisadores Cu/MSNs e Cu/CNTs foram preparados a partir de um procedimento de impregnação a seco. A impregnação foi realizada utilizando $Cu(NO_3)_2.3H_2O$ como precursor e o volume de solução empregado foi igual ao volume de poros do suporte (obtido no trabalho de Sponchia *et al*. para o caso das MSNs e pelo fabricante no caso dos CNTs). A quantidade de precursor adicionada foi calculada para atingir um teor de 10% de cobre. Antes do procedimento de impregnação, os nanotubos de carbono foram tratados com HNO_3 a 140 ºC por 4 h e, em seguida, lavados com água ultrapura até o pH do filtrado ficar em torno de 7, conforme procedimento descrito no trabalho de Antonetti *et al*.[142] Tal tratamento visa à remoção de resíduos de catalisador empregados para o crescimento dos nanotubos, bem como, à criação de sítios de ancoragem para o metal, aumentando a dispersão.

Em função do reduzido volume de poros da titânia, o catalisador Cu/TiO_2 foi preparado via impregnação úmida em um procedimento equivalente ao descrito na seção III.2.1.2. Da mesma forma, a quantidade de precursor adicionada foi calculada para atingir um teor de 10% de cobre.

Após a impregnação os catalisadores foram secos a 100 ºC durante a noite e, em seguida, calcinados a 400 ºC por um período de 4 horas. O catalisador Cu/CNTs, foi calcinado sob uma vazão de 60 $mL.min^{-1}$ de N_2 de maneira a preservar o suporte. Todos os catalisadores foram reduzidos imediatamente antes da reação com uma vazão de 60 $mL.min^{-1}$ de H_2 a 400 ºC por um período de 4 horas.

III.2.2.3 Cu/TiO_2 (WI+MW)

O catalisador Cu/TiO_2 (WI+MW) foi preparado exatamente da mesma maneira que o catalisador Cu/TiO_2 da seção anterior, visando, também, a obter um teor final de cobre de 10%. Entretanto, após a etapa de calcinação, ao invés do referido catalisador ser reduzido sob uma corrente de H_2, ele foi reduzido pelo mesmo método poliol da seção III.2.1.3. Após a calcinação, 1 g do catalisador foi adicionado a 15 mL de etileno glicol e reduzido no reator de micro-ondas Discovery SP a 200 ºC por 10 min. Após a redução, o catalisador foi lavado com acetona e água em um funil de Büchner e finalmente seco em forno a vácuo a 80 ºC durante a noite.

III.2.3 Catalisadores empregados na produção de álcool tetraidrofurfurílico (THFA).

Para a reação de conversão do furfural (FRAL) a álcool tetraidrofurfurílico (THFA) foram utilizados catalisadores monometálicos com base em níquel (Ni/TiO_2) e bimetálicos ($CuNi/TiO_2$) suportados em titânia. No caso dos catalisadores bimetálicos, variou-se a razão mássica de Cu:Ni em 1:1, 1:3 e 3:1.

III.2.3.1 Ni/TiO_2, $CuNi/TiO_2$ (1:1), $CuNi/TiO_2$ (1:3) e $CuNi/TiO_2$ (3:1)

Os catalisadores dessa seção foram preparados via impregnação úmida, com um teor metálico total de 10%. A quantidade adequada dos precursores $Cu(NO_3)_2.3H_2O$ e $Ni(NO_3)_2.6H_2O$ foi dissolvida em 10 mL de H_2O ultrapura que, em seguida, foi adicionada em 900 mg de TiO_2. A mistura foi mantida sob agitação a temperatura ambiente durante a noite e, em seguida, foi seca em um evaporador rotativo. Os catalisadores preparados foram níquel monometálico e bimetálicos contendo cobre e níquel com as seguintes razões mássicas: 1:1, 1:3 e 3:1.

Após a impregnação, os catalisadores foram secos a 100 ºC durante a noite e, em seguida, calcinados a 400 ºC em mufla por um período de 4 horas. Todos os catalisadores foram reduzidos imediatamente antes da reação com uma vazão de 60 $mL.min^{-1}$ de H_2 a 400 ºC por um período de 4 horas.

III.2.4 Resumo dos catalisadores preparados

A Tabela 10 mostra um resumo dos catalisadores utilizados no presente trabalho, dando destaque para o tipo de reação na qual os mesmos foram empregados.

Tabela 10 – Resumo dos catalisadores usados no presente trabalho.

Catalisador	**Reação**		
	MF	FA	THFA
Ru/C	X		
Cu/C	X		
CuRu/C	X		
CuRu/TiO_2 (1:1)	X		
CuRu/TiO_2 (5:1)	X		
CuRuNPs/TiO_2	X		
Cu/TiO_2		X	
Cu/MSNs		X	
Cu/CNTs		X	
Cu/TiO_2 (WI+MW)		X	
Ni/TiO_2			X
CuNi/TiO_2 (1:1)			X
CuNi/TiO_2 (1:3)			X
CuNi/TiO_2 (3:1)			X

III.3 Caracterização dos catalisadores

Em primeiro lugar, é importante ressaltar que nem todos os materiais preparados foram caracterizados com as técnicas descritas a seguir. Algumas técnicas empregadas foram específicas para alguns materiais e os resultados serão detalhados no capítulo de Resultados e Discussões.

III.3.1 Difração de Raios-X (XRD)

O principal produto de uma análise de DRX é um difratograma, no qual são plotadas as intensidades de cada pico difratado para diferentes ângulos. O conjunto de picos é característico de uma determinada espécie cristalina. No presente trabalho utilizou-se um difratômetro da marca PANalytical X'Pert Pro HTS com radiação CuKα. O intervalo analisado foi de $4^o \leq 2\theta \leq 90^o$ com passo de $0{,}04^o$ e tempo de contagem de 2 segundos por passo. Foi possível calcular o tamanho médio de cristalito dos metais suportados através da equação de Scherrer:

$$TC = \frac{K\lambda}{\beta\cos(\theta)}$$

onde: TC é o tamanho do cristalito; β é a largura do pico devido ao tamanho do cristalito; K é uma constante que depende do método de medida da largura do pico (~0,9 para esferas); λ é o comprimento de onda da radiação utilizada e θ é o ângulo correspondente ao plano escolhido.

III.3.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

A técnica de TGA foi utilizada para acompanhar a evolução da decomposição dos precursores metálicos e consequente formação dos óxidos metálicos a partir do aquecimento da amostra sob fluxo de um gás e do acompanhamento da variação da massa das amostras. O equipamento utilizado para a análise das amostras foi o TA Instruments Q5000. Em um procedimento típico, uma pequena quantidade de amostra foi adicionada em um cadinho de alumínio e aquecida a 5 $^oC.min^{-1}$ até a temperatura desejada sob corrente de 25 $mL.min^{-1}$ de ar.

III.3.3 Redução a Temperatura Programada (TPR)

A técnica de TPR consiste em submeter uma dada amostra a um aquecimento programado, enquanto a mesma é exposta a uma mistura gasosa redutora. A partir da análise do perfil de redução podem-se obter informações quanto ao grau de oxidação da amostra e à facilidade de redução dos elementos redutíveis contidos na amostra.

As análises de TPR contidas no presente trabalho foram realizadas em um equipamento Micromeritics Autochem II 2920 equipado com um detector de condutividade térmica (TCD). Primeiramente, as amostras calcinadas (50 mg) foram aquecidas até a temperatura de 150 ºC a uma taxa de 10 ºC.min^{-1} com uma vazão de 20 mL.min^{-1} de N_2 e mantidas nessa temperatura por 30 min para remoção de qualquer umidade presente. Em seguida, as amostras eram resfriadas até a temperatura ambiente e então aquecidas até 800 ºC a uma taxa de 10 ºC.min^{-1} com uma vazão de 20 mL.min^{-1} de uma mistura de 5% H_2 em N_2.

III.3.4 Espectroscopia UV-VIS

A técnica de espectroscopia no ultravioleta/visível foi utilizada para monitorar a redução das nanopartículas produzidas pelo método poliol. Utilizou-se um espectrofotômetro ThermoFischer Evolution^{TM} 260 para monitorar a absorbância da amostra de acordo com o comprimento de onda incidente. Pequenas amostras das nanopartículas dispersas em água foram adicionadas em uma cubeta de quartzo própria para a análise.

III.3.5 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

Microscopias eletrônicas de varredura por emissão de campo foram realizadas em um equipamento Hitachi FE-SEM S4800 com uma voltagem de aceleração de 100 V a 30 kV. As imagens foram obtidas das nanopartículas sintetizadas e a distribuição de tamanho de partículas foi obtida a partir da contagem de, no mínimo, 300 partículas.

III.3.6 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

Microscopias eletrônicas de transmissão foram realizadas em um equipamento JEOL JEM 2100 LaB6 com uma voltagem de aceleração de 200 kV. As amostras de catalisador analisadas foram sonicadas em metanol e gotejadas sobre grades de ouro com filme de carbono amorfo (300 mesh). A distribuição de tamanho de partículas foi obtida a partir da contagem de, no mínimo, 300 partículas.

III.4 Testes catalíticos

III.4.1 Reator Parr

Os testes catalíticos realizados sob aquecimento convencional foram conduzidos em um reator Parr Série 4590 com um volume de 50 mL, mostrado na Figura 16. O procedimento reacional adotado foi o seguinte: primeiramente, 30 mL de uma solução 40 mM de FRAL em um solvente, usualmente 1-4 dioxano ou CPME, eram adicionados no reator em conjunto com 60 mg de catalisador; em seguida, o reator era fechado e purgado 5 vezes com N_2 e aquecido até temperatura reacional desejada sob agitação de 1.000 rpm; finalmente, após a temperatura ter sido atingida, o reator era pressurizado com H_2 até a pressão desejada e a reação era dada como iniciada. Amostras do meio reacional eram retiradas em intervalos de tempo pré-estabelecidos através de uma válvula de amostragem. Após a retirada, as amostras eram filtradas com o auxílio de um filtro de seringa para remoção de partículas de catalisador e, em seguida, encaminhadas para análise.

Figura 16 – Reator Parr utilizado nos testes catalíticos.

III.4.2 Reator Micro-ondas

Para os testes catalíticos de hidrogenação com aquecimento por micro-ondas, utilizou-se um reator CEM Discover SP, mostrado na Figura 17. O reator foi equipado com um kit de adição de gás, contendo um controle de temperatura por fibra ótica *in situ* e um reator de 10 mL operável a temperaturas de até 250 ºC e 14 bar de pressão. O reator é capaz de fornecer uma potência de 0 a 300 W com incrementos de 1 W. O procedimento reacional adotado foi o seguinte: primeiramente, adicionaram-se 5 mL da mesma solução 40 mM de FRAL empregada nos testes com aquecimento convencional e 10 mg de catalisador; em seguida, o reator foi purgado com N_2 5 vezes e pressurizado com uma pressão de H_2 tal que, uma vez atingida a temperatura reacional do sistema, a pressão final fosse de 10 bar; finalmente, o reator era aquecido até a temperatura desejada sob a máxima agitação disponível. A reação era dada como iniciada assim que o sistema começava a ser aquecido e a temperatura reacional desejada era atingida, normalmente, em um período inferior a 3 min.

Figura 17 – Reator de micro-ondas utilizado nos testes catalíticos.

Os testes de reciclo foram realizados a partir do seguinte procedimento: após cada reação, o catalisador era recuperado por centrifugação, lavado 3 vezes com metanol, seco em forno à vácuo e, finalmente, recolocado no reator seguindo o mesmo procedimento descrito anteriormente. Como ocorrem perdas inevitáveis durante o processo de recuperação do catalisador, as primeiras reações foram realizadas em triplicata de maneira a obter material suficiente para os próximos testes.

III.4.3 Identificação e quantificação de produtos

Os produtos reacionais foram identificados empregando-se um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas Agilent 5975 com uma coluna capilar HP-5ms. A quantificação dos produtos foi feita a partir da análise dos mesmos com um cromatógrafo a gás Agilent 7820A equipado com um detector de ionização de chama (FID) e com uma coluna capilar HP-5 (30m x 0,32 mm x 0,25 μ). Foram feitas curvas de calibração para cada produto analisado mediante o uso de soluções padrões de concentração conhecida. Utilizou-se hélio como gás de arraste a uma vazão de 2 $mL.min^{-1}$ e uma temperatura de injeção de 270 ºC. O método de análise encontra-se descrito na Figura 18.

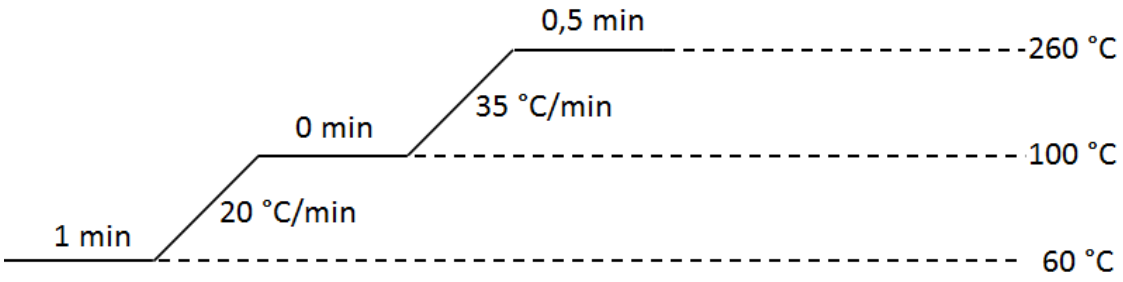


Figura 18 – Programa de temperatura empregado na análise dos produtos.

Todas as conversões, seletividades e rendimentos foram calculados de acordo com as equações abaixo:

$$Conversão\ de\ FRAL = \frac{Concentração\ inicial - Concentração\ final}{Concentração\ inicial}$$

$$Seletividade\ de\ X = \frac{\Delta(Concentração\ de\ X)}{-\Delta(Concentração\ de\ FRAL)\ x\ Coeficiente\ estequiométrico\ de\ X}$$

$$Rendimento\ de\ X = Seletividade\ de\ X\ x\ Conversão\ de\ FRAL$$

CAPÍTULO IV: RESULTADOS E DISCUSSÕES

IV.1 Produção de 2-metilfurano (MF)

IV.1.1 Caracterização dos catalisadores

IV.1.1.1 Difração de Raios-X (XRD)

A Figura 19 mostra o difratograma de raios-X para o catalisador comercial 5%Ru/C reduzido. Pode-se observar um pico difuso em 2θ=43° referente ao plano cristalino (101) do rutênio metálico, que indica a presença de partículas de rutênio finamente divididas sobre o suporte. Através do uso da equação de Scherrer aplicada ao pico (101), obteve-se um tamanho médio de partícula de 2,3 nm que está de acordo com as informações cedidas pelo fabricante.

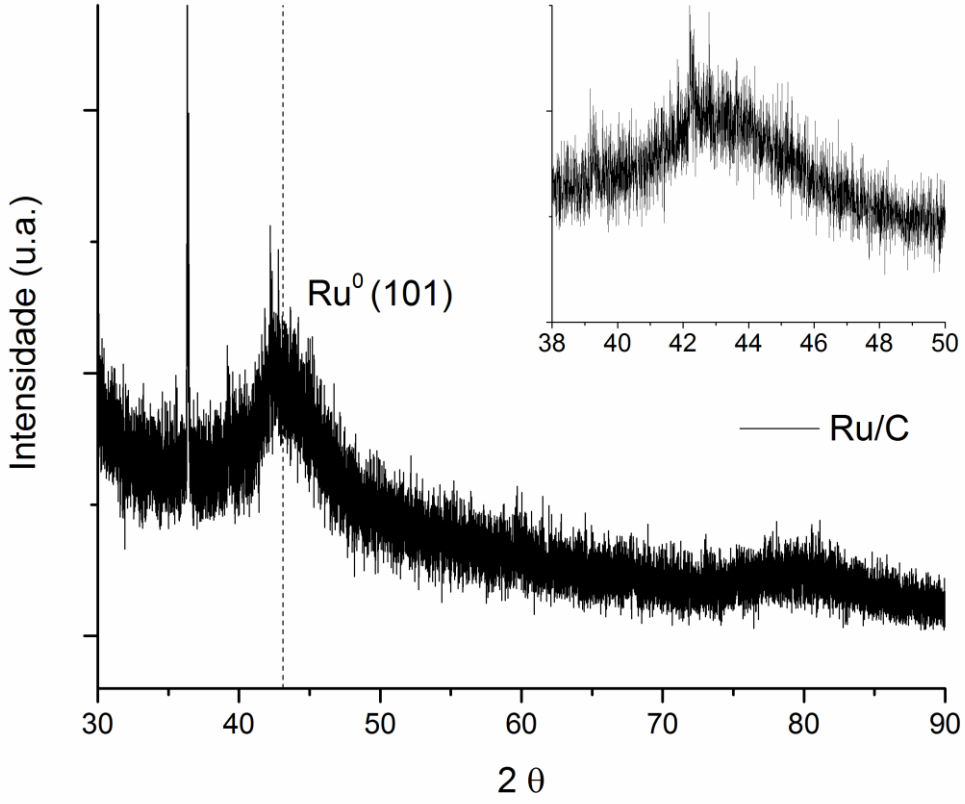


Figura 19 – Difratograma de raios-X para o catalisador comercial 5%Ru/C reduzido.

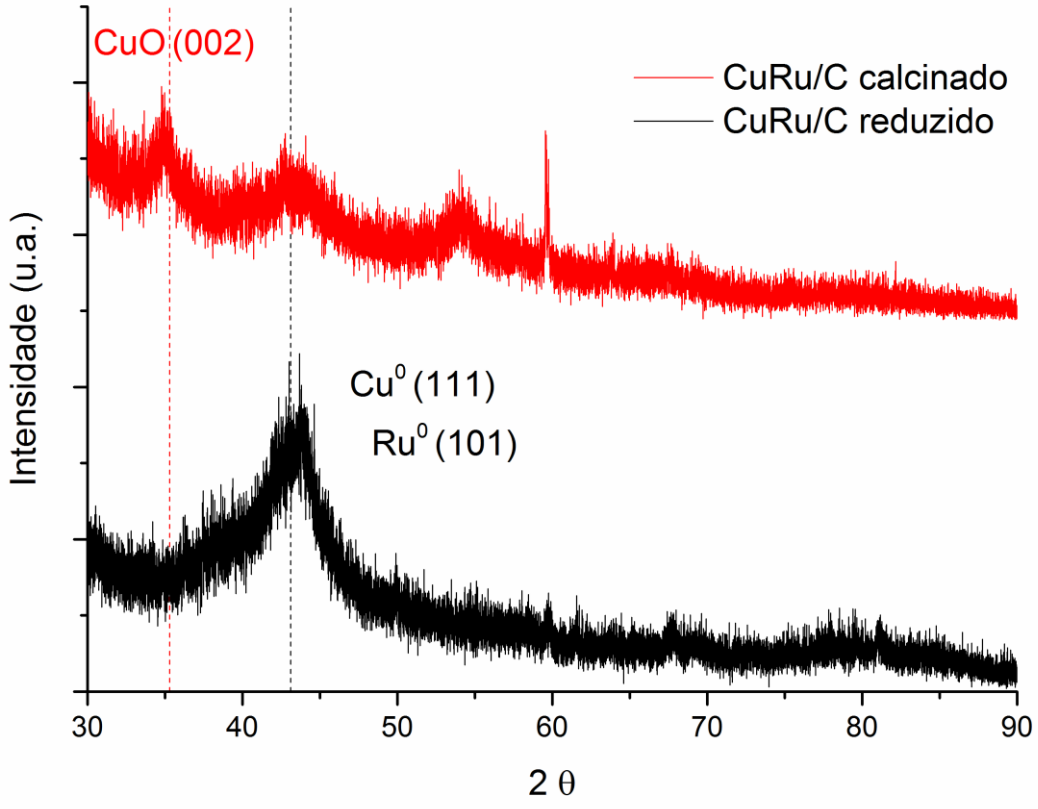


Figura 20 – Difratograma de raios-X para o catalisador CuRu/C calcinado e reduzido.

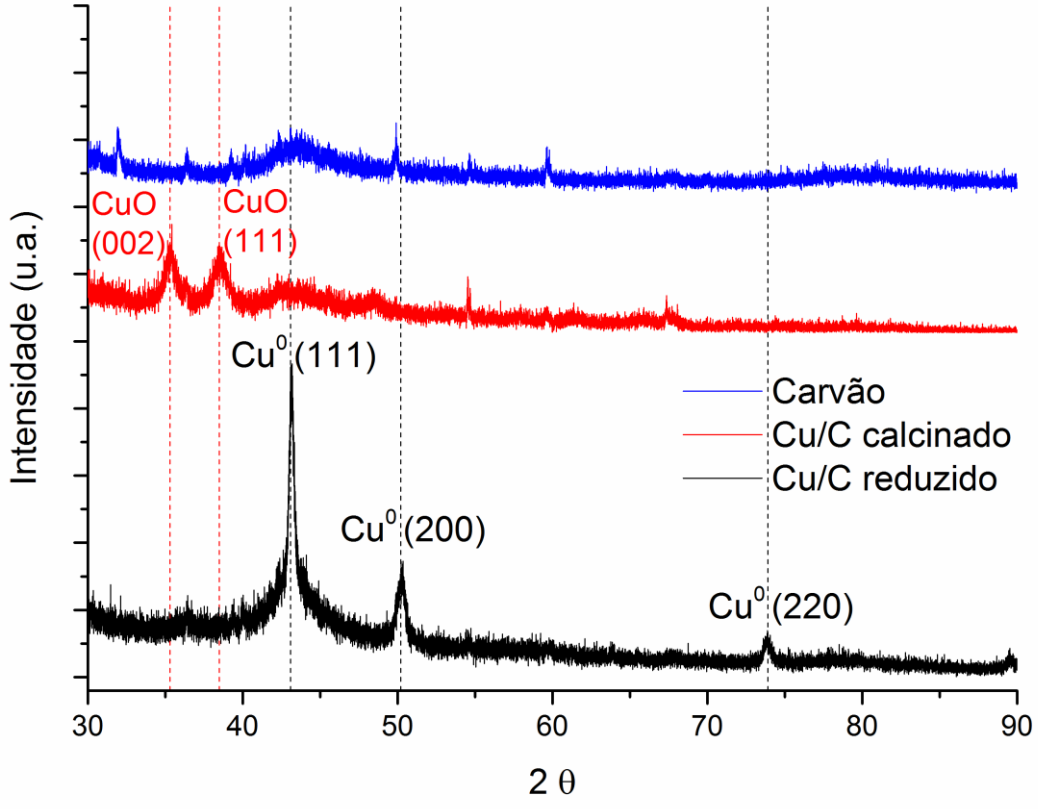


Figura 21 - Difratograma de raios-X para o catalisador Cu/C calcinado e reduzido e o suporte empregado.

A Figura 20 mostra o difratograma de raios-X para o catalisador CuRu/C, calcinado e reduzido, preparado a partir do catalisador comercial 5% Ru/C. Novamente, os difratogramas apresentaram picos largos e difusos, com pouca definição, o que é um indicativo da presença de partículas de pequeno tamanho. No caso do catalisador calcinado, pode-se observar um pequeno pico referente ao plano cristalino (002) relativo ao óxido de cobre (II). No que diz respeito ao catalisador reduzido, há a presença do pico (111) do cobre metálico no ângulo $2\theta=43,1°$ em conjunto com o pico (101) do rutênio metálico. Com a equação de Scherrer, conclui-se que a fase ativa consiste de partículas de tamanho médio de 3,5 nm.

A Figura 21 mostra o difratograma de raios-X para o catalisador 5%Cu/C, calcinado e reduzido e um comparativo com o difratograma do carvão ativado empregado como suporte. No caso do difratograma referente ao catalisador calcinado, observaram-se dois picos característicos do óxido de cobre (II) relativos aos planos cristalinos (002) e (111), nos ângulos $2\theta=35,3°$ e $2\theta=38,5°$, respectivamente. Para o catalisador reduzido, diferentemente dos catalisadores anteriores, picos mais definidos e de maior intensidade foram observados, indicando partículas maiores, o que já era esperado para um catalisador monometálico de cobre. Puderam ser identificados picos referentes aos planos (111), (200) e (220) do cobre metálico, nos ângulos $2\theta=43,1°$, $2\theta=50,2°$ e $2\theta=73,9°$, respectivamente. Aplicando a equação de Scherrer para o plano (111), obtém-se um tamanho médio de partícula de 19,1 nm.

IV.1.1.2 Redução a Temperatura Programada (TPR)

A Figura 22 mostra o perfil de TPR do carvão ativado Norit SX Plus utilizado como suporte na preparação do catalisador Cu/C. Pode-se observar um pico em torno de 610,5 °C o qual atribuímos à reação de metanação do suporte através da reação com H_2 e gerando CH_4.[143] A Figura 23 mostra o perfil de TPR para o catalisador comercial 5% Ru/C. Observa-se um pico em 107,6 ºC em função da redução das partículas de óxido de rutênio finamente dispersas.[144] Outro pico em 261 ºC está presente, que pode ser atribuído à redução volumétrica de partículas de óxido de rutênio, ou mesmo, à redução de partículas maiores. Finalmente, o pico em 440,9 °C deve-se à metanação do suporte que é catalisada pelo próprio metal e, portanto, ocorre uma diminuição na temperatura de metanação quando comparamos com o perfil do carvão puro.[143]

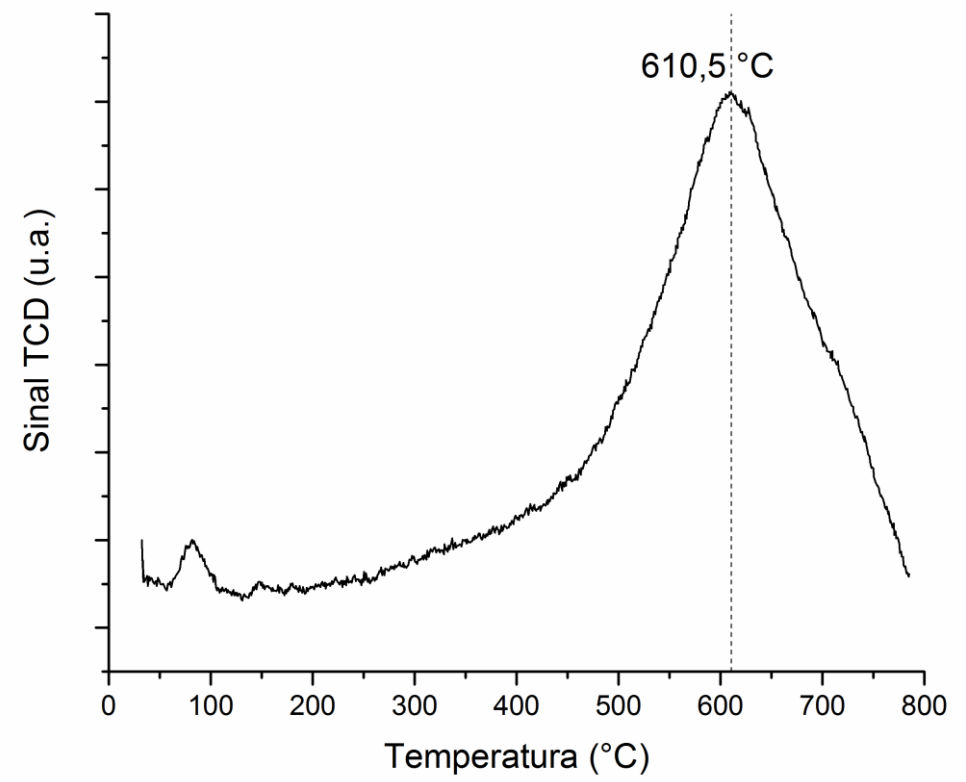


Figura 22 – Perfil de redução a temperatura programada do suporte carvão ativado Norit SX Plus.

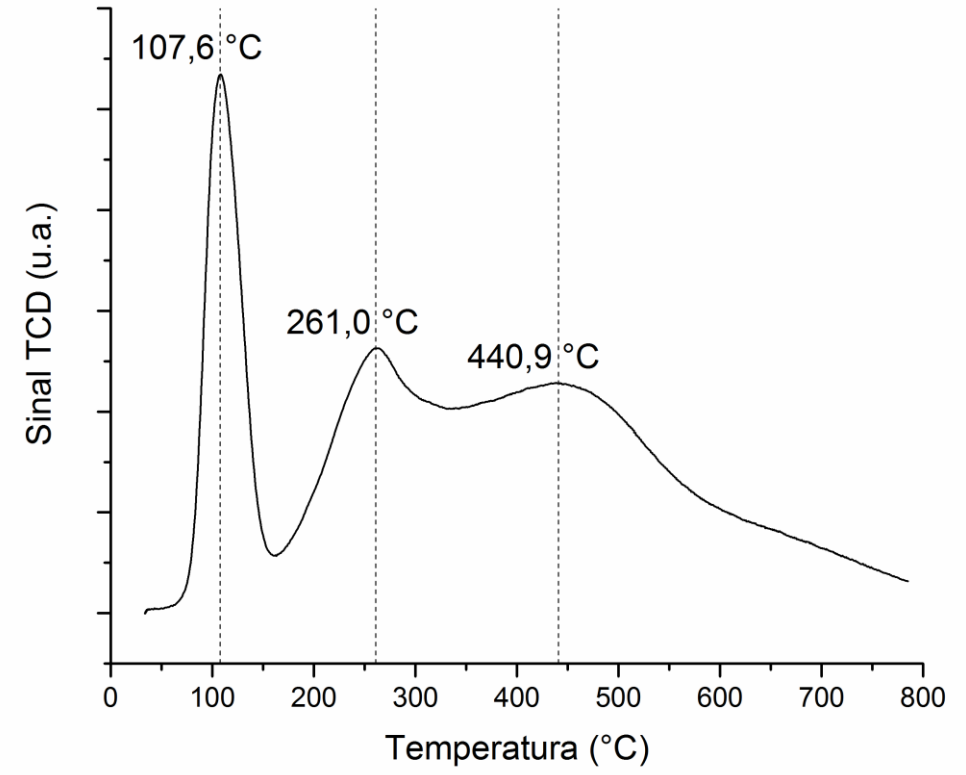


Figura 23 – Perfil de redução a temperatura programada do catalisador comercial 5% Ru/C.

A Figura 24 mostra o perfil de TPR do catalisador Cu/C. Primeiramente, pode-se observar que a redução do cobre ocorre em temperaturas mais altas quando comparamos com o rutênio. O primeiro pico em 189,4 ºC deve-se à redução de partículas menores de óxido de cobre, enquanto o pico em 254,4 ºC pode ser atribuído à redução de partículas maiores ou com maior interação com o suporte.[145] Já o pico em 578 ºC deve-se a metanação do suporte que, assim como no caso do rutênio, também é catalisada pelo cobre, porém em menor extensão. Por isso há um deslocamento do pico para temperaturas mais altas, porém menores que quando o suporte puro está presente.

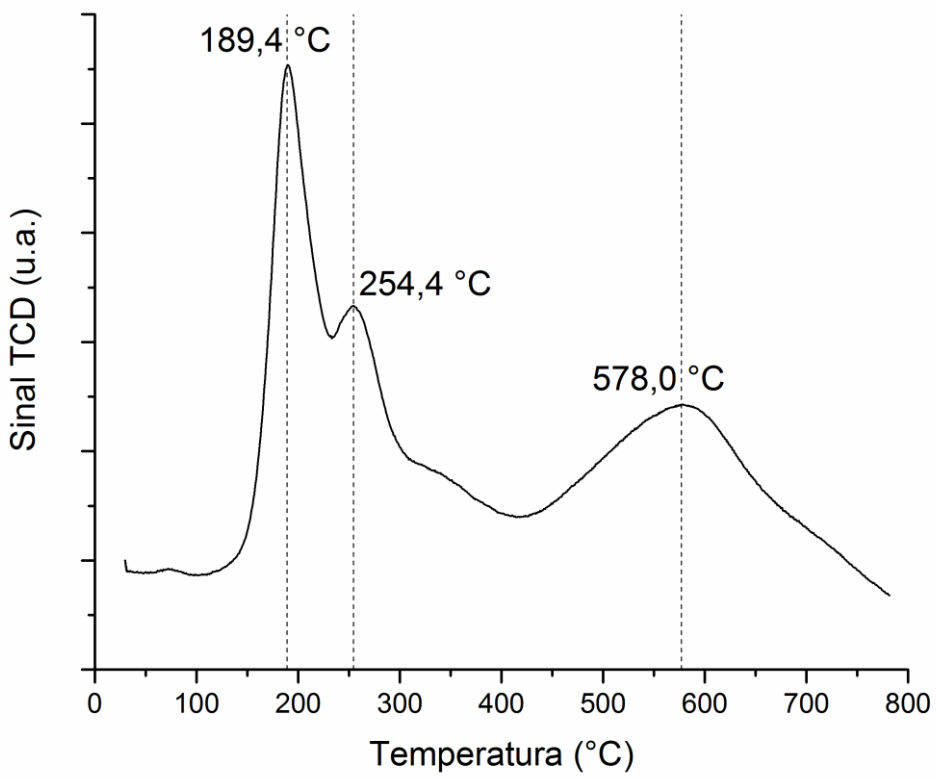


Figura 24 – Perfil de redução a temperatura programada do catalisador Cu/C.

A Figura 25 mostra o perfil de redução do catalisador CuRu/C preparado a partir do catalisador comercial Ru/C. Nesse caso, observam-se somente dois picos, um a 122,8 °C e o outro a 429,3 ºC. O primeiro pico deve-se à redução simultânea das partículas de cobre e rutênio que ocorre em uma temperatura entre a redução do rutênio puro e a do cobre puro. Tal efeito pode ser explicado pelo fenômeno de *spillover* de H_2 do rutênio para o cobre, o que facilita a redução do último. O segundo pico deve-se, novamente, à metanação do suporte que ocorre a uma temperatura mais baixa que no caso do catalisdor Ru/C em função da maior

quantidade de metal e do efeito sinérgico do cobre e rutênio. A Figura 26 mostra os perfis de TPR agrupados dos catalisadores de maneira a facilitar a comparação entre os mesmos.

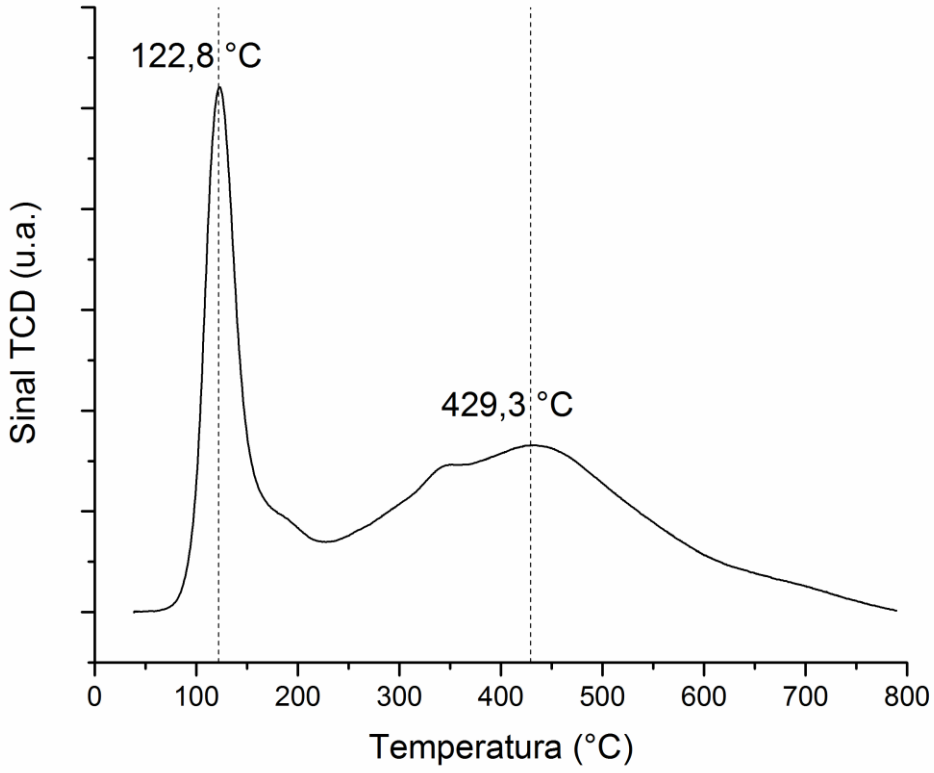


Figura 25 – Perfil de redução a temperatura programada do catalisador CuRu/C.

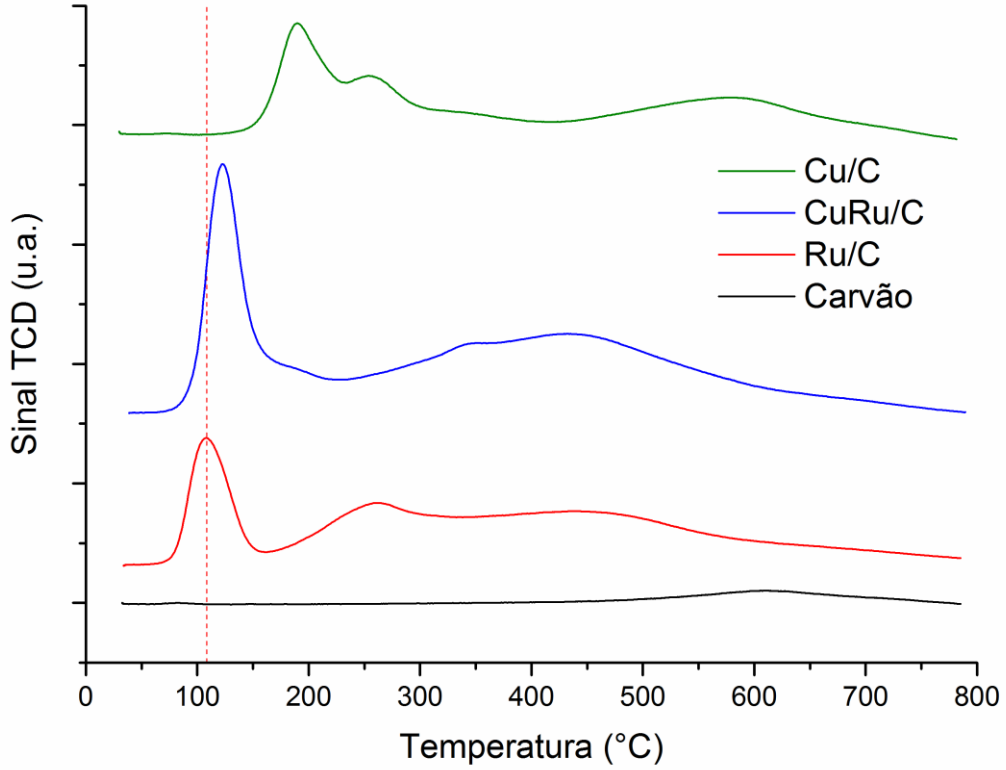


Figura 26 – Perfis de redução a temperatura programada dos catalisadores.

IV1.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

As Figuras 27 a 30, mostram os resultados das microscopias e das distribuições de tamanho de partículas para as nanopartículas bimetálicas CuRuNPs com razões mássicas de cobre:rutênio de 4:1, 5:1, 6:1 e 10:1, respectivamente. Pode-se observar que o tamanho médio das nanopartículas cresce gradativamente com o aumento do teor de cobre, sendo de 24,3 nm para a razão 4:1 e de 47,5 nm para a razão 10:1. Além disso, analisando o desvio padrão, pode-se observar que a distribuição também se torna mais larga com o aumento do teor de cobre. Os resultados para as nanopartículas com razões mássicas inferiores a 4:1 não foram reportados, pois a resolução apresentada nas micrografias não foi suficiente para contagem, em função do reduzido tamanho das partículas.

A Figura 31, mostra o aspecto das soluções de etileno glicol e PVP antes e após a redução dos precursores metálicos no reator de micro-ondas.

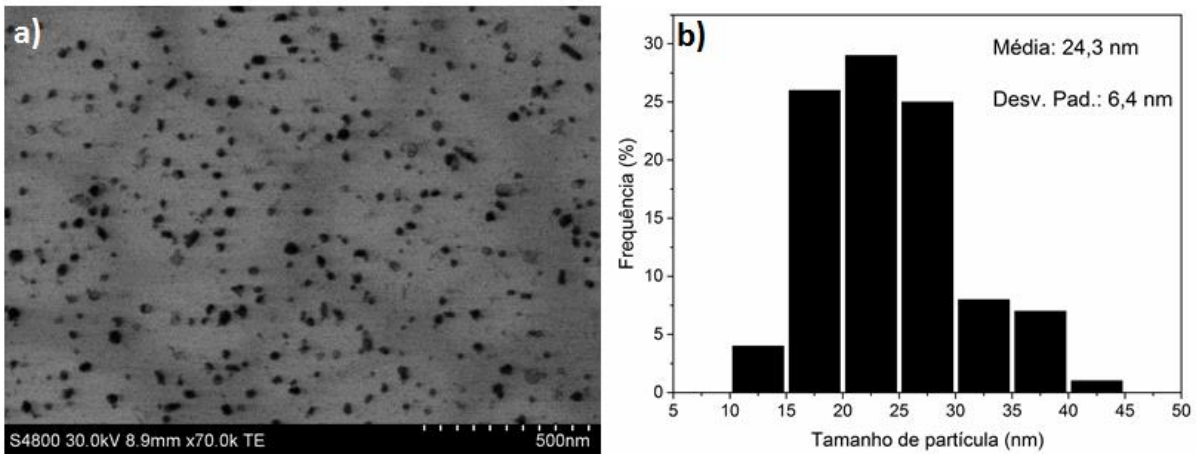


Figura 27 – a) SEM das CuRuNPs (4:1) recém preparadas. b) Distribuição do tamanho de partículas para as CuRuNPs (4:1).

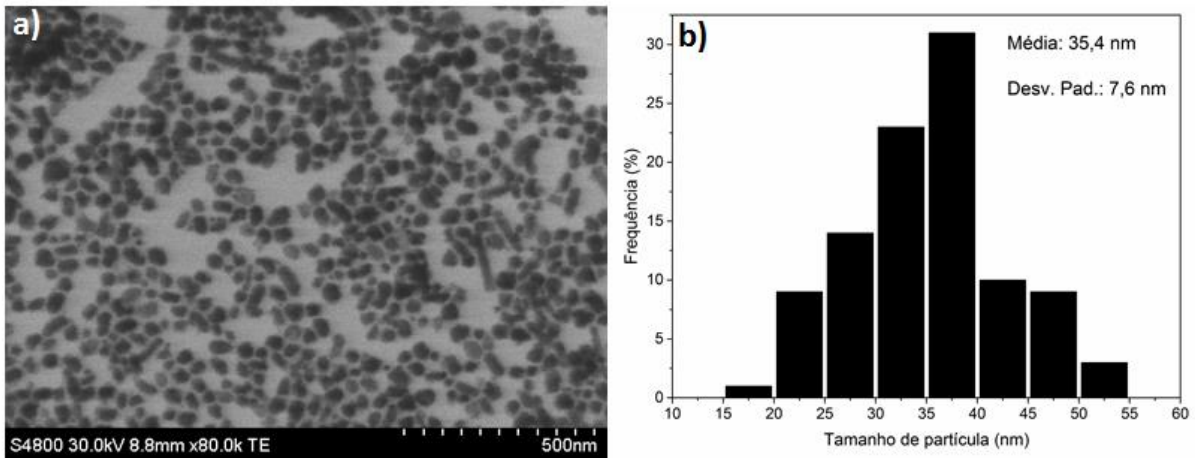


Figura 28 - a) SEM das CuRuNPs (5:1) recém preparadas. b) Distribuição do tamanho de partículas para as CuRuNPs (5:1).

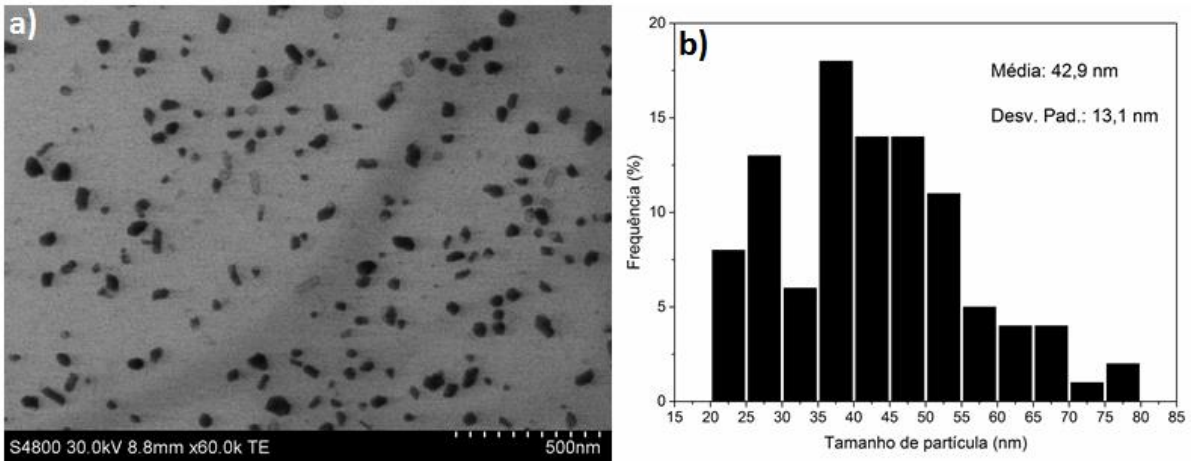


Figura 29 - a) SEM das CuRuNPs (6:1) recém preparadas. b) Distribuição do tamanho de partículas para as CuRuNPs (6:1).

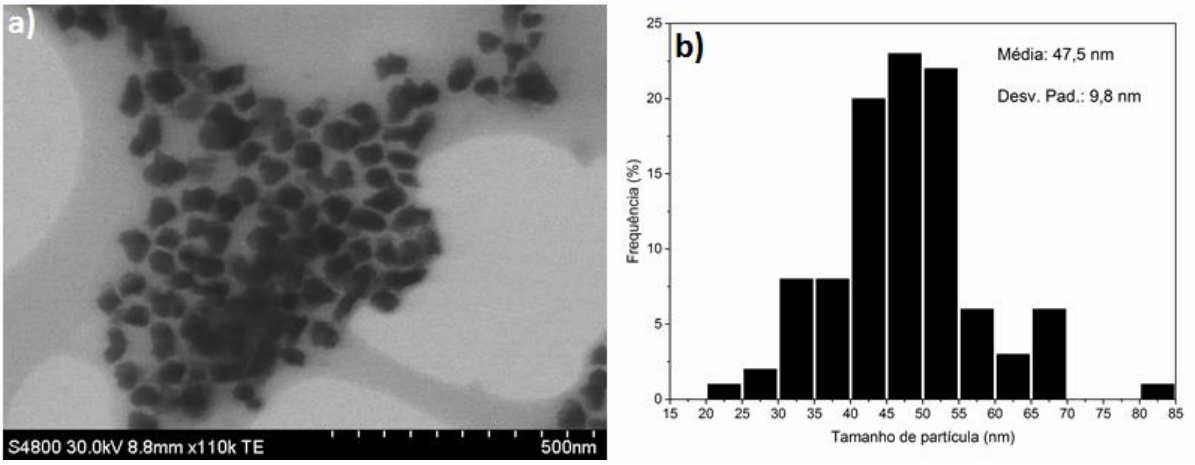


Figura 30 - a) SEM das CuRuNPs (10:1) recém preparadas. b) Distribuição do tamanho de partículas para as CuRuNPs (10:1).

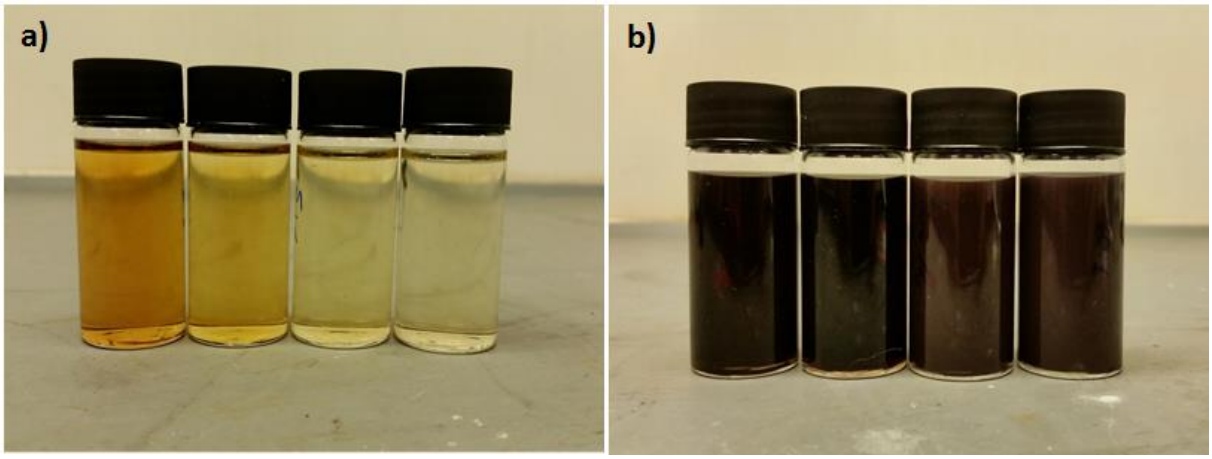


Figura 31 - Soluções de etileno glicol antes (a) e após (b) a redução dos precursores metálicos no reator de micro-ondas.

IV1.1.4 Espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível (UV-VIS)

A Figura 32 mostra o resultado do espectro de absorção UV-VIS para as nanopartículas preparadas e para o $Cu(NO_3)_2$ como comparativo. Pode-se observar que o sal precursor de cobre não apresenta nenhuma absorção na região analisada e que as nanopartículas de cobre monometálico apresentam uma banda plasmônica característica em torno de 580 nm.[146-148] A presença de um pico nessa região indica a formação bem sucedida de nanopartículas de cobre. O rutênio não possuí bandas de absorção características no UV-VIS. É interessante observar que, no caso das nanopartículas bimetálicas, quanto maior a proporção de cobre presente e, portanto, maior o tamanho de partícula como mostrado na seção anterior, maior o deslocamento da banda plasmônica para comprimentos de onda mais

elevados. Portanto, a presença de picos de absorbância em comprimentos de onda maiores é um indicativo de um maior tamanho de partícula.

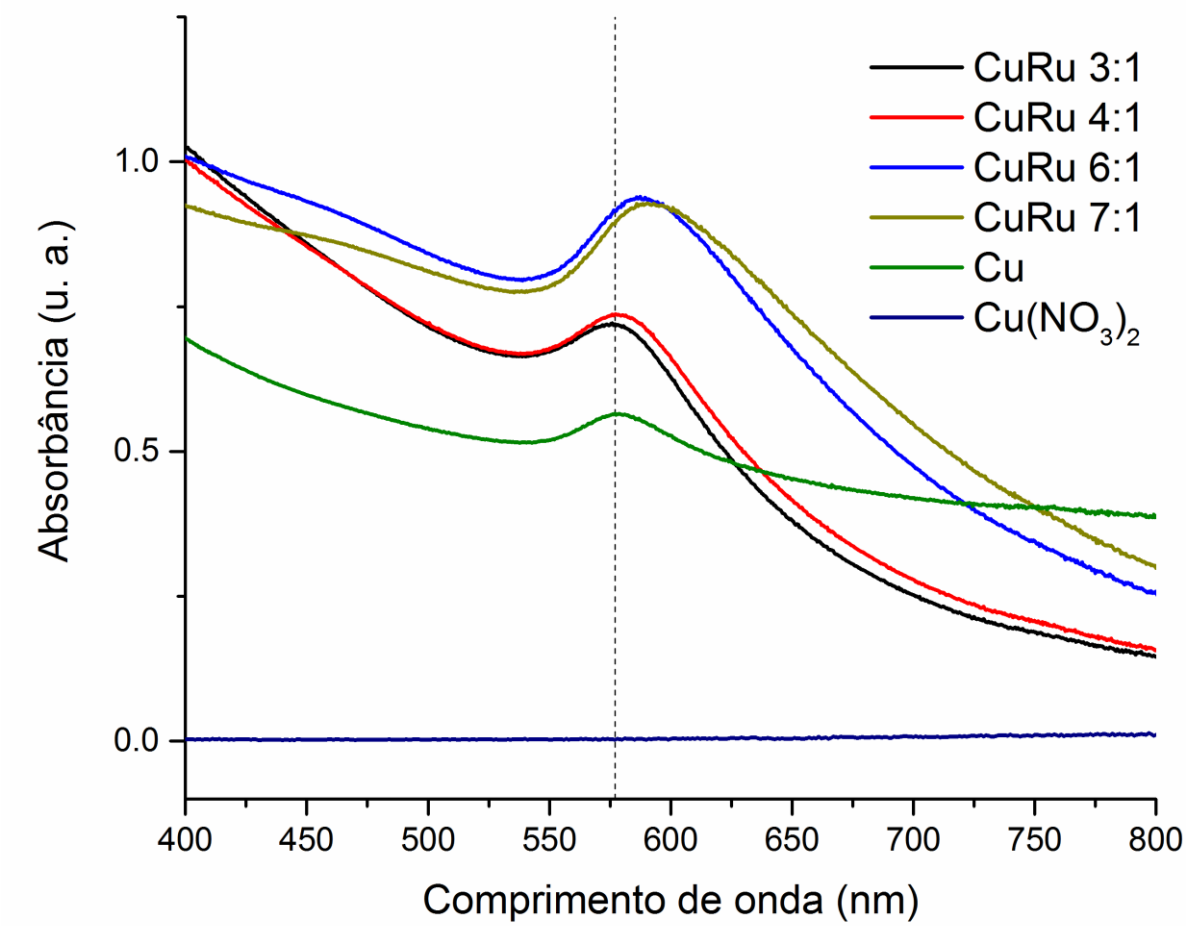


Figura 32 – Espectro no UV-VIS para as nanopartículas preparadas e para o $Cu(NO_3)_2$.

IV.1.2 Testes catalíticos

IV.1.2.1 Reator Parr

A Figura 33 mostra o perfil de reação de conversão do furfural para o catalisador comercial 5% Ru/C a 200 °C e 20 bar de H_2, utilizando dioxano como solvente. Primeiramente, pode-se observar que o catalisador é ativo para a conversão de FRAL, atingindo uma conversão total em cerca de 210 min de reação. Além disso, o catalisador é extremamente ativo para a hidrogenação de FRAL a FA (linha azul escuro) e a subsequente reação de hidrogenólise de FA a MF (linha verde), o que pode ser verificado pelos baixos rendimentos de FA ao longo da reação e da rápida produção de MF. Um rendimento máximo

de MF de 52% foi obtido em 180 min de reação. Após esse período, o rendimento de MF começa a cair em função da hidrogenação do anel furânico do MF, produzindo MTHF (linha vermelha). Mais ainda, o catalisador mostrou-se ativo também para a reação de descarbonilação do FRAL, conforme mostrado anteriormente na Figura 5, produzindo furano (linha preta) e monóxido de carbono. No final da reação, pode-se perceber a formação de pequenas quantidades de THF (linha roxa) em função da saturação do anel do furano. Em resumo, o catalisador comercial Ru/C mostrou-se extremamente ativo na conversão de FRAL e dos intermediários produzidos, no entanto, deixando a desejar no quesito seletividade na condição reacional testada.

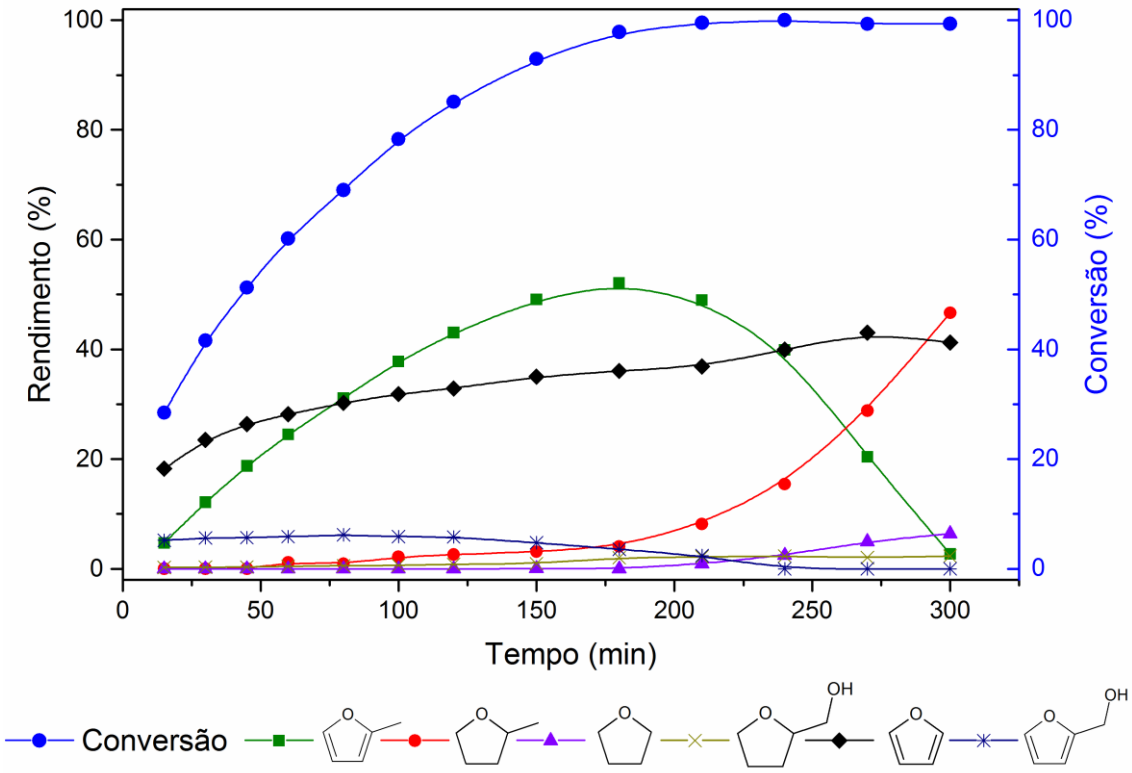


Figura 33 – Perfil de reação para o catalisador 5% Ru/C no reator Parr e utilizando dioxano como solvente. Condições: 200 °C, 20 bar H_2, 30 mL de solução 40 mM de FRAL, razão mássica FRAL/Cat=1,92.

A Figura 34 mostra o perfil de reação para o catalisador 5% Cu/C a 200 °C e 20 bar de H_2, utilizando dioxano como solvente. Logo de início, percebe-se que o catalisador com base em cobre apresenta uma atividade muito inferior quando comparado ao de Ru/C, atingindo somente 27% de conversão em 210 min de reação. Tal redução na atividade já era esperada em função do menor poder hidrogenante do cobre e da menor dispersão metálica apresentada pelo catalisador. No entanto, apesar da menor atividade, o catalisador mostrou-se extremamente seletivo para a hidrogenação de FRAL a FA com seletividades próximas a

100% durante todo o período reacional. A alta seletividade a FA deve-se ao tipo da estrutura de adsorção da molécula de FRAL na superfície do cobre, a qual se dá via o oxigênio da carbonila, o que evita a hidrogenação do anel furânico. Tal fato, aliado ao menor poder hidrogenante do cobre, evita também a hidrogenólise do FA a MF nas condições analisadas. Essa combinação de fatores torna o catalisador Cu/C altamente seletivo para FA.

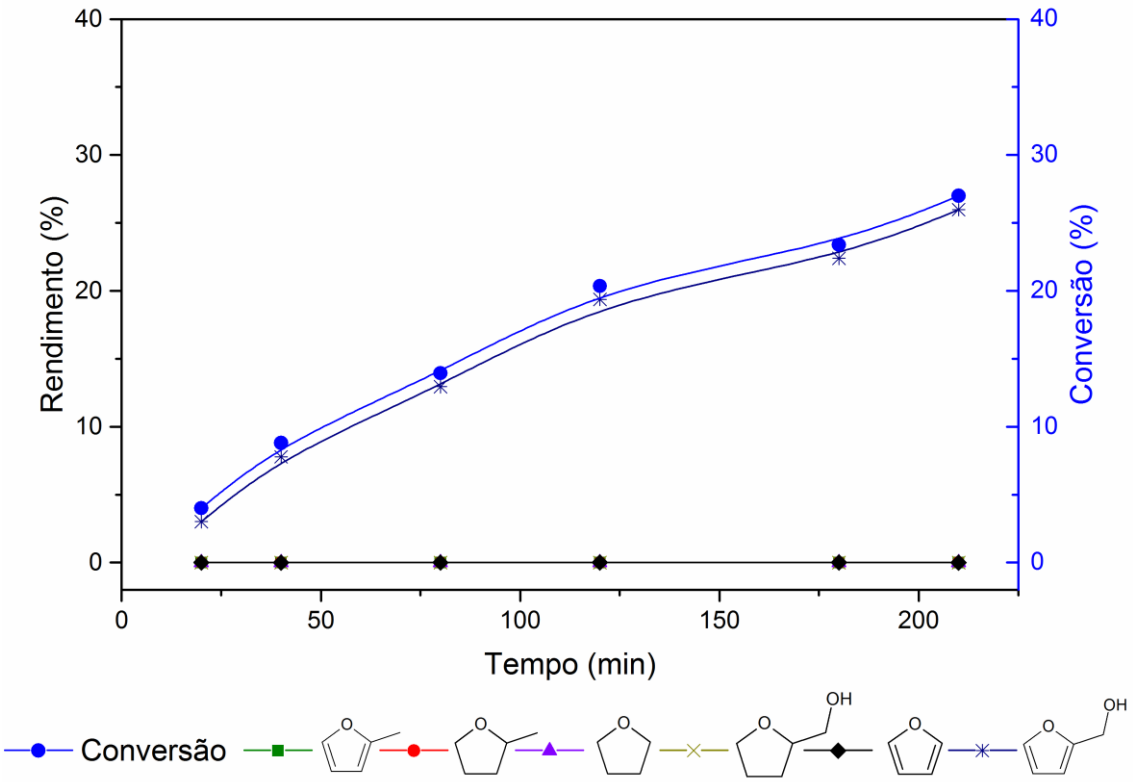


Figura 34 - Perfil de reação para o catalisador 5% Cu/C no reator Parr e utilizando dioxano como solvente. Condições: 200 °C, 20 bar H_2, 30 mL de solução 40 mM de FRAL, razão mássica FRAL/Cat=1,92.

A partir dos resultados anteriores, teve-se a ideia de preparar um catalisador bimetálico com base em cobre e rutênio de maneira a tentar combinar as propriedades dos dois metais. A Figura 35 mostra o perfil de reação para o catalisador 5%Cu5%Ru/C a 200 °C e 20 bar de H_2, utilizando-se dioxano como solvente. Analisando-se os resultados, percebe-se que uma conversão total de FRAL foi obtida após 540 min de reação. Dessa forma, conclui-se que, apesar do teor metálico total ser maior nesse catalisador (10%), a presença de cobre reduz a atividade do rutênio. No entanto, a atividade do catalisador ainda assim é muito superior quando comparada à do cobre monometálico. Nos instantes iniciais de reação, o catalisador apresentou um comportamento semelhante ao do catalisador Cu/C, com altas seletividades a FA. No entanto, um máximo no rendimento de FA de 35% foi obtido em 120 min de reação e, após esse período, o FA produzido começou, lentamente, a sofrer

hidrogenólise, produzindo MF. Em 540 min de reação, atingiu-se um máximo no rendimento de MF de 81%, bem superior ao obtido com o catalisador Ru/C. Mais ainda, o catalisador mostrou-se muito pouco ativo para a produção de MTHF via hidrogenação do anel furânico do MF produzido. Tal fato pode ser explicado, mais uma vez, pela baixa afinidade do cobre à adsorção das moléculas via o anel furânico. Além disso, a presença de cobre reduziu drasticamente a atividade para a reação de descarbonilação quando comparado ao catalisador Ru/C. Dessa forma, a combinação dos metais cobre e rutênio parece ser extremamente interessante quando o objetivo final é produzir MF a partir de FRAL em um único reator.

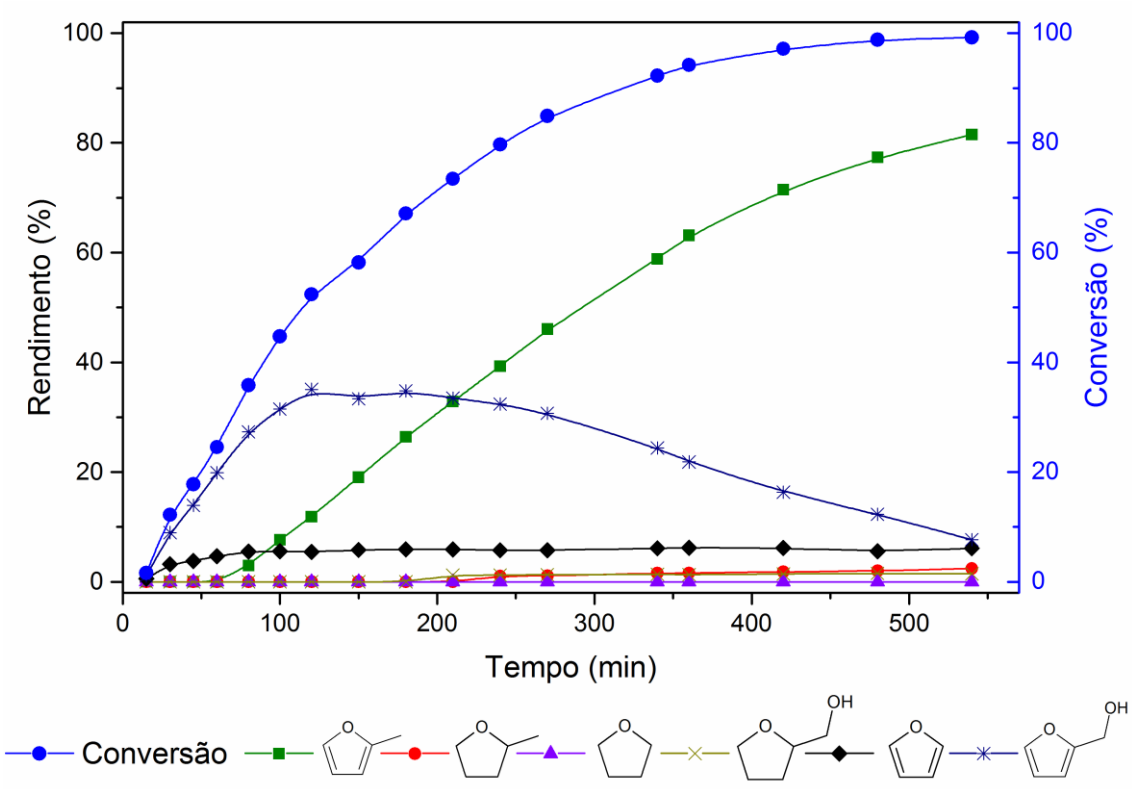


Figura 35 - Perfil de reação para o catalisador 5%Cu5%Ru/C no reator Parr e utilizando dioxano como solvente. Condições: 200 °C, 20 bar H_2, 30 mL de solução 40 mM de FRAL, razão mássica FRAL/Cat=1,92.

Apesar dos resultados interessantes obtidos anteriormente, o uso de dioxano como solvente levanta questões quanto à sustentabilidade do processo. Dessa forma, optou-se por testar outros solventes para a reação mais condizentes com os princípios da química verde. O ciclopentil metil éter (CPME) apareceu nos últimos anos como um solvente novo, seguro e verde, alternativo a outros solventes do tipo éter como, por exemplo, 1-4 dioxano, tetraidrofurano e metiltetraidrofurano. Isso se deve ao fato do CPME apresentar baixa toxicidade e formação de peróxidos, um limite de explosividade estreito, alta hidrofobicidade e estabilidade em condições ácidas e básicas e um alto ponto de ebulição.[149-154] O CPME

atende a oito dos doze princípios da química verde[155] e, portanto, foi avaliado para a reação de hidrogenação de FRAL.

A Figura 36 mostra o perfil de reação para o catalisador comercial 5% Ru/C a 200 °C e 20 bar de H_2, utilizando CPME como solvente. Em uma primeira análise, pode-se notar que a reação se desenvolve de maneira muito mais rápida quando empregamos CPME como solvente em comparação com o dioxano nas mesmas condições reacionais. Em apenas 90 min de reação, todo o FRAL presente foi convertido em comparação com 210 min no caso do dioxano. Além disso, um rendimento máximo de MF de 70% foi obtido em 60 min de reação. Após esse período, uma rápida conversão do MF a MTHF foi observada, alcançando-se um alto rendimento de MTHF de 82% em 180 min de reação. Mais ainda, uma grande redução na atividade do catalisador para reação de descarbonilação do FRAL foi observada, o que se traduziu em maiores rendimentos de MF e MTHF. A combinação do catalisador comercial 5% Ru/C com CPME como solvente, nas condições testadas, parece ser uma excelente opção para a produção *one-pot* de MTHF que, normalmente, se dá em mais de uma etapa.

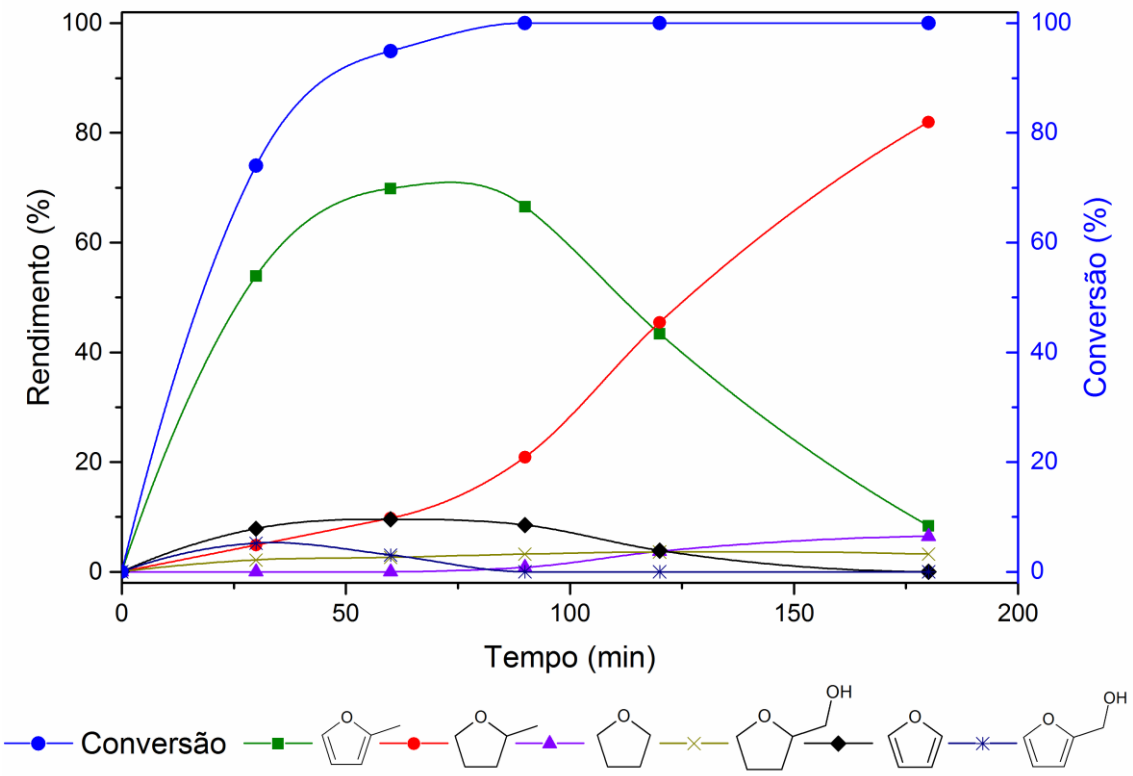


Figura 36 - Perfil de reação para o catalisador 5% Ru/C no reator Parr e utilizando CPME como solvente. Condições: 200 °C, 20 bar H_2, 30 mL de solução 40 mM de FRAL, razão mássica FRAL/Cat=1,92.

Após esses resultados promissores, decidiu-se avaliar o catalisador comercial 5% Ru/C em condições mais brandas de temperatura e pressão, de maneira a avaliar a influência desses parâmetros na reação. A Figura 37 mostra o perfil de reação para o catalisador comercial 5% Ru/C a 150 °C e 10 bar de H_2, utilizando CPME como solvente. A redução na temperatura e pressão teve um impacto esperado na conversão e também na distribuição de produtos. O uso de condições mais brandas desfavorece a reação de hidrogenólise do FA a MF, o que resulta em maiores rendimentos a FA. Rendimentos de 62% de FA e 25% de MF foram obtidos após 420 min de reação. Mais ainda, não se observou a produção de MTHF através da hidrogenação do anel furânico do MF. Além disso, a reação de descarbonilação não foi observada nessas condições, haja vista a ausência de furano nos produtos. Em resumo, para o catalisador Ru/C, condições mais drásticas favorecem as reações de descarbonilação e de saturação do anel furânico, ao mesmo tempo que facilitam a hidrogenólise de FA a MF.

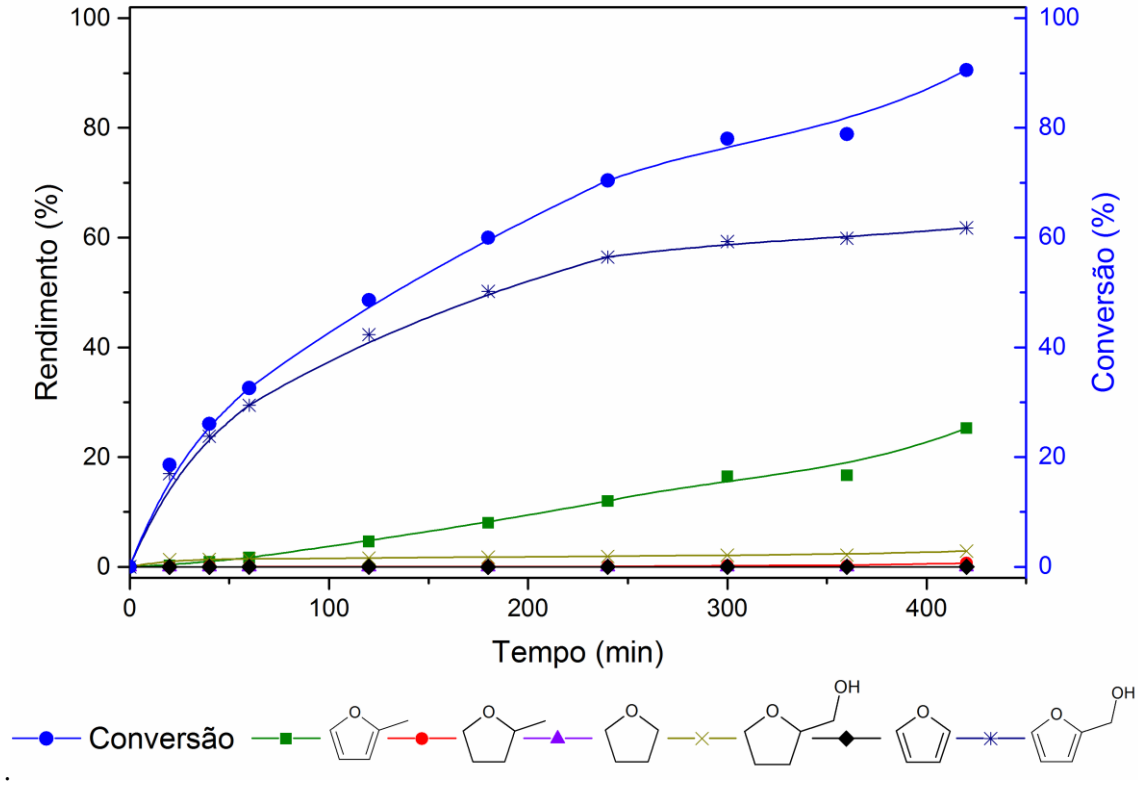


Figura 37 - Perfil de reação para o catalisador 5% Ru/C no reator Parr e utilizando CPME como solvente. Condições: 150 °C, 10 bar H_2, 30 mL de solução 40 mM de FRAL, razão mássica FRAL/Cat=1,92.

Após verificar que catalisadores bimetálicos de cobre e rutênio apresentam potencial para a produção de MF e que condições ligeiramente mais brandas de temperatura e pressão podem evitar reações indesejadas, apesar de diminuir as taxas reacionais, optou-se por preparar um novo catalisador bimetálico suportado em titânia. A ideia do uso da titânia deve-

se ao fato de a mesma ser um óxido redutível que pode interagir com o metal aumentando a oxofilicidade e, portanto, potencialmente reduzindo a tendência de hidrogenação do anel furânico.[127] A Figura 38 mostra o perfil de reação para o catalisador 5% CuRu/TiO_2 (1:1) a 175 °C e 10 bar de H_2, utilizando CPME como solvente. O catalisador mostrou-se ativo, atingindo altas conversões em um curto período reacional. O rendimento de FA atingiu 62% em 60 min e após esse período passou a cair em função da hidrogenólise do mesmo a MF. O rendimento de MF aumentou lentamente após 150 min de reação, apresentando um máximo de 50% após 300 min. Outros produtos não foram identificados, com exceção de uma pequena quantidade de MTHF no final da reação.

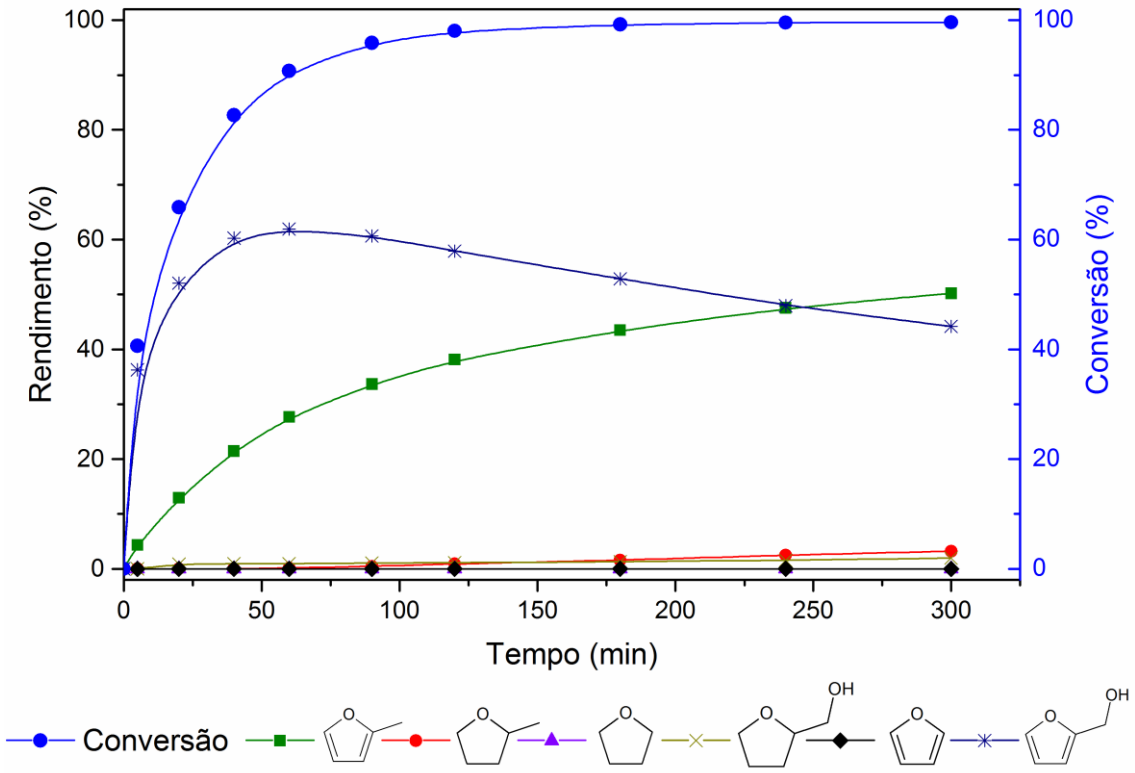


Figura 38 - Perfil de reação para o catalisador 5% CuRu/TiO_2 (1:1) no reator Parr e utilizando CPME como solvente. Condições: 175 °C, 10 bar H_2, 30 mL de solução 40 mM de FRAL, razão mássica FRAL/Cat=1,92.

IV.1.2.2 Reator de micro-ondas

Após os testes realizados por aquecimento convencional no reator Parr e da viabilização do uso do reator de micro-ondas, decidiu-se realizar alguns testes preliminares no reator de micro-ondas com diferentes solventes (n-butanol, etanol, dioxano e CPME) e com o catalisador 5% Ru/C, conforme mostrado na Tabela 11. É possível notar que as maiores conversões foram obtidas quando n-butanol e etanol foram utilizados como solventes. De

fato, álcoois podem promover hidrogenações por transferência de hidrogênio, reação que pode ser catalisada tanto por sítios ácidos quanto metálicos. No entanto, os rendimentos aos produtos de interesse foram muito baixos, indicando a formação de outros produtos. Testes realizados sem a presença de H_2 (entradas 5 e 7) também resultaram em conversões significativas. A partir da análise de GC-MS foi possível identificar que quando solventes do tipo álcool foram utilizados, os mesmos reagiram com o furfural, levando à formação de hemiacetais, conforme mostrado no esquema da Figura 39. A formação de hemiacetais ocorre nos sítios ácidos do catalisador e já havia sido reportada anteriormente com furfural no trabalho de Reyes *et al.*.[156] Dessa forma, descartou-se o uso de n-butanol e etanol como solventes apesar de ambos absorverem micro-ondas com eficiência. Quando comparamos o dioxano com o CPME, o último apresentou uma maior conversão e rendimento a MF e, além disso, a temperatura reacional foi atingida em menos de 3 min. No caso do dioxano, cerca de 15 min foram necessários para o aquecimento em função da baixa constante dielétrica do mesmo. Dessa forma, optou-se por realizar todas as reações sob aquecimento por micro-ondas, utilizando CPME como solvente, em função da boa absorção de micro-ondas apresentada pelo mesmo e dos maiores rendimentos a MF, conforme já havia sido observado nos testes com aquecimento convencional.

Tabela 11 – Comparação de solventes no reator de micro-ondas utilizando o catalisador 5% Ru/C. Condições: 5mL de solução 40 mM de FRAL, razão mássica FRAL/Cat=1,92.

Entrada	Solvente	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Pressão (bar)	Conversão (%)	Rendimentos (%)					
						MF	MTHF	THF	THFA	Furano	FA
1	dioxano	150	60	10 H_2	24	18	1	0	2	0	3
2	n-butanol	150	5	10 H_2	77	3	0	2	0	0	0
3	n-butanol	150	30	10 H_2	100	8	0	4	0	0	0
4	n-butanol	150	60	10 H_2	100	2	0	7	0	0	0
5	n-butanol	150	30	10 N_2	54	1	0	1	0	0	0
6	etanol	150	30	10 H_2	94	14	8	0	0	0	23
7	etanol	150	30	10 N_2	62	0	6	0	0	0	4
8	CPME	150	60	10 H_2	47	35	3	0	2	1	6

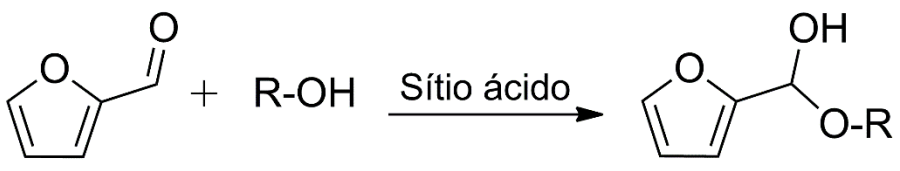


Figura 39 – Esquema genérico da formação de um hemiacetal.

A Figura 40 mostra o perfil de reação completo para o catalisador comercial 5% Ru/C a 150 ºC e 10 bar de H_2 no reator de MW, utilizando CPME como solvente. Quando comparamos o perfil de reação no reator de MW com o do reator Parr nas mesmas condições (Figura 37), percebemos uma diferença significativa entre ambos. No caso do reator de MW, 100% de conversão foram atingidos em 180 min enquanto no reator Parr, no mesmo período, cerca de 60% de conversão foram obtidos. Além disso, no reator de MW, houve a formação de MF e subsequente hidrogenação a MTHF em um perfil muito similar ao da reação sob aquecimento convencional a 200 °C e 20 bar de H_2 (Figura 36). Dessa forma, conclui-se que a reação no reator de MW ocorre de maneira muito mais rápida e eficiente quando comparamos com o aquecimento convencional. Uma explicação mais detalhada sobre os prováveis motivos desse fato será dada na próxima seção.

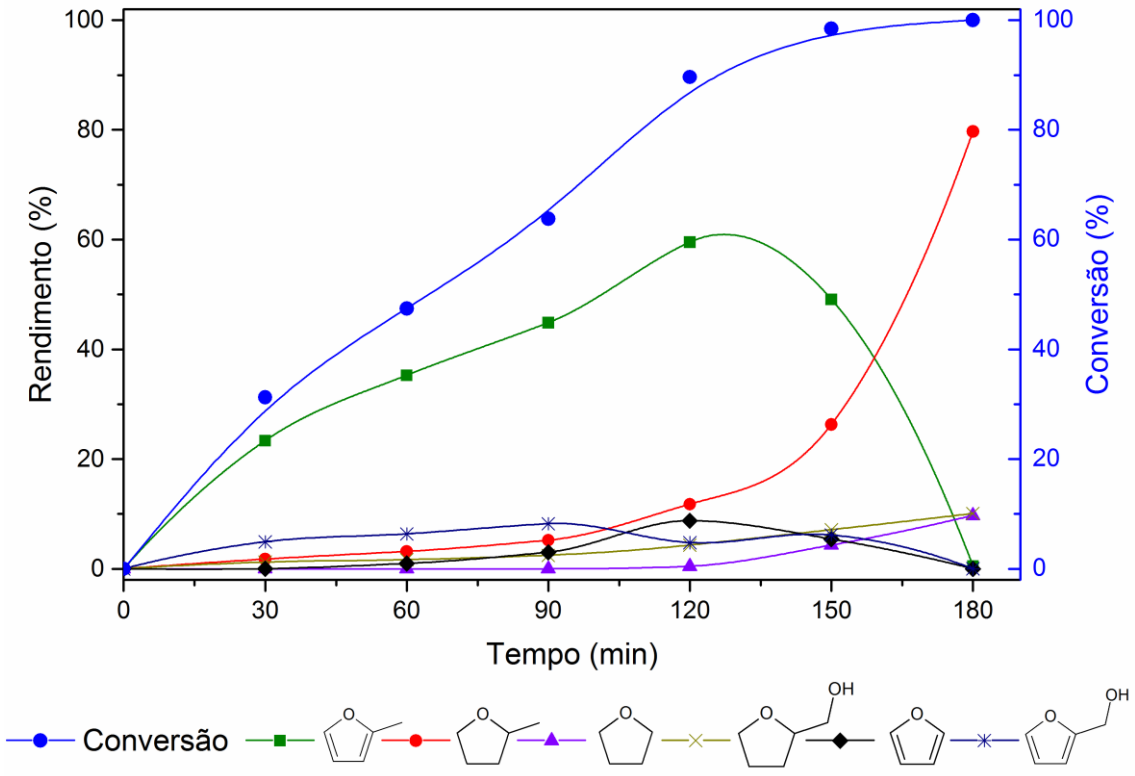


Figura 40 - Perfil de reação para o catalisador comercial 5%Ru/C no reator MW e utilizando CPME como solvente. Condições: 150 °C, 10 bar H_2, 5 mL de solução 40 mM de FRAL, razão mássica FRAL/Cat=1,92.

As Figuras 41 e 42 mostram os perfis de reação para os catalisadores CuRu/TiO_2 (1:1) e CuRu/TiO_2 (5:1) a 175 ºC e 10 bar de H_2 no reator de MW, utilizando CPME como solvente. Ambos os catalisadores se mostraram ativos para a conversão de FRAL, porém com baixos rendimentos a MF. Para ambos os catalisadores, os rendimentos de FA e MF parecem estagnar após certo tempo de reação. Acredita-se que a razão para esse fato seja a desativação

do catalisador pelos íons cloreto presentes no precursor de $RuCl_3$ utilizado no preparo dos catalisadores. Sabe-se que catalisadores com base em cobre são sensíveis a presença de íons cloreto.[157, 158]

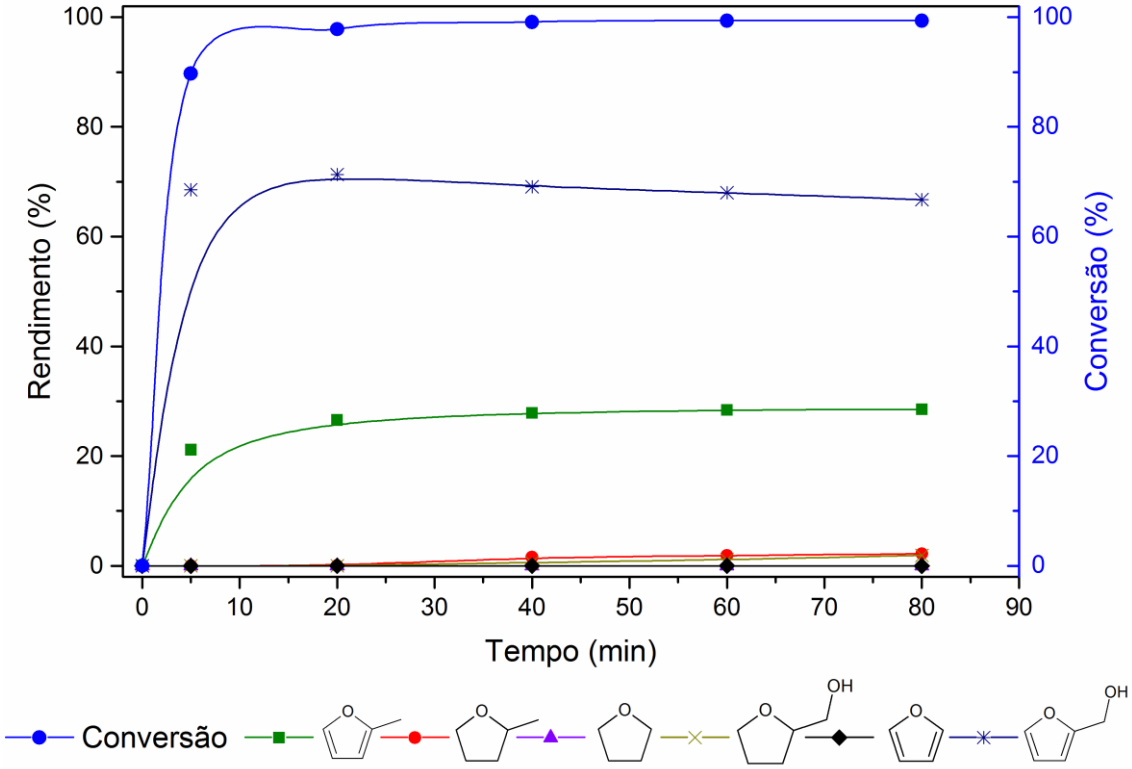


Figura 41 - Perfil de reação para o catalisador 5% $CuRu/TiO_2$ (1:1) no reator MW e utilizando CPME como solvente. Condições: 175 °C, 10 bar H_2, 5 mL de solução 40 mM de FRAL, razão mássica FRAL/Cat=1,92.

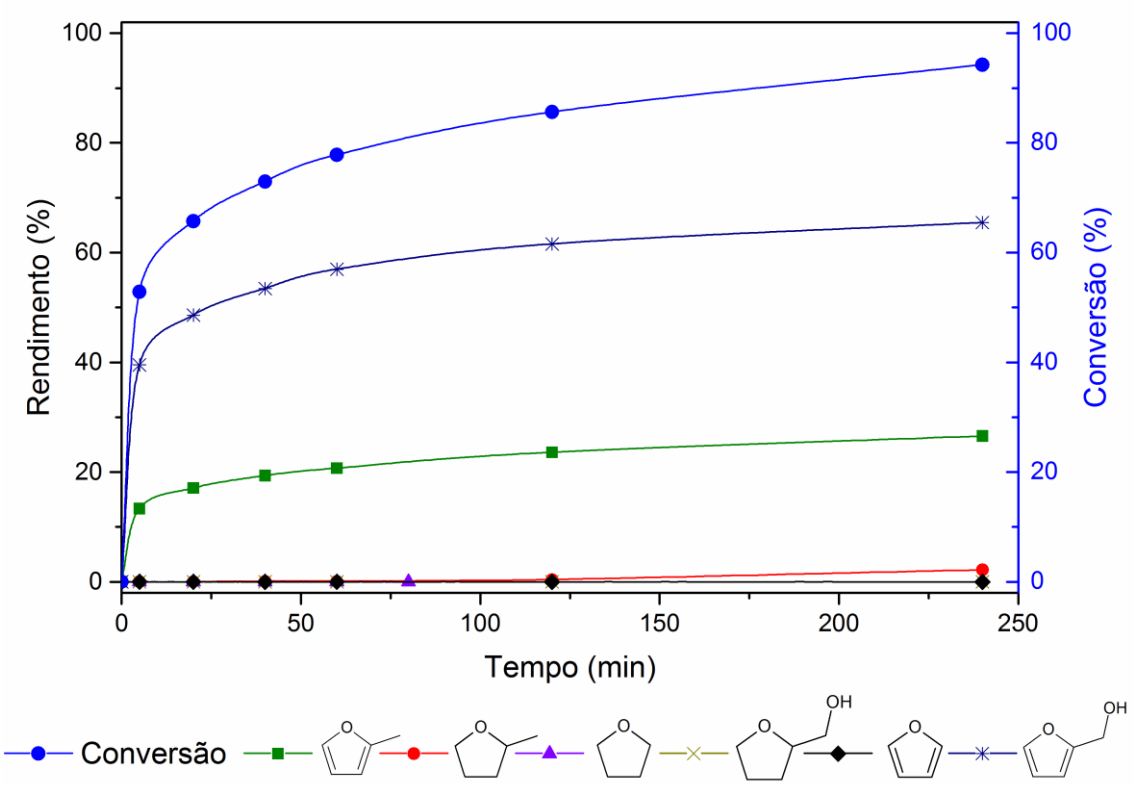


Figura 42 - Perfil de reação para o catalisador 5% CuRu/TiO_2 (5:1) no reator MW e utilizando CPME como solvente. Condições: 175 °C, 10 bar H_2, 5 mL de solução 40 mM de FRAL, razão mássica FRAL/Cat=1,92.

A Figura 43 mostra o perfil de reação completo para o catalisador CuRuNPs/TiO_2 a 175 ºC e 10 bar de H_2 no reator de MW, utilizando CPME como solvente. Após 60 min de reação, uma conversão abaixo de 30% foi obtida. A seletividade do catalisador para FA foi próxima a 100% durante o período reacional testado. No entanto, a taxa reacional foi muito baixa quando comparada com os outros catalisadores avaliados. Acredita-se que o motivo para a baixa atividade do catalisador deve-se à presença residual de PVP encapsulando as nanopartículas metálicas. Ao mesmo tempo que o PVP previne a agregação das nanopartículas, o mesmo pode diminuir a atividade catalítica em função da redução do contato da superfície metálica com o reagente. Para a remoção total do PVP parece ser necessário um processo de calcinação do catalisador e uma nova redução em sequência. Dessa forma, haja vista o desempenho satisfatório apresentado pelos catalisadores preparados por um simples processo de impregnação, descartou-se a opção de preparação de nanopartículas bimetálicas isoladas por ser um processo mais complexo e que se mostrou menos eficiente.

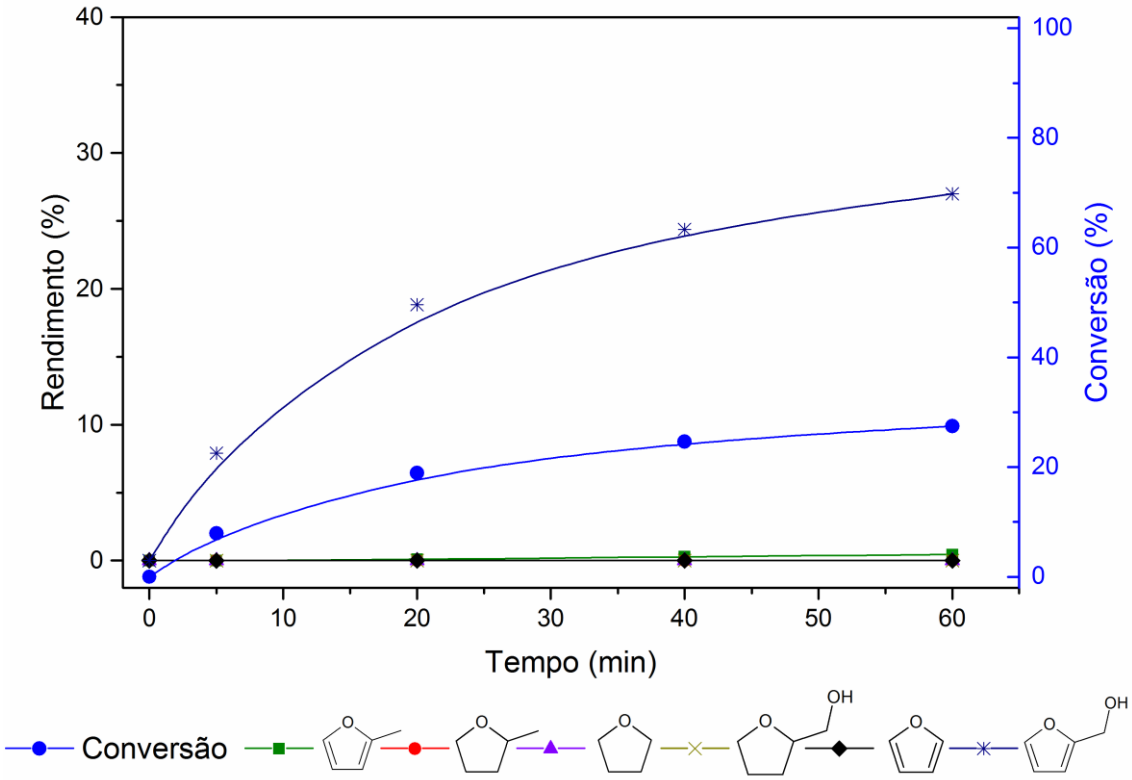


Figura 43 - Perfil de reação para o catalisador 5% CuRuNPs/TiO_2 (3:1) no reator MW e utilizando CPME como solvente. Condições: 175 °C, 10 bar H_2, 5 mL de solução 40 mM de FRAL, razão mássica FRAL/Cat=1,92.

IV.2 Produção de álcool furfurílico (FA)

IV.2.1 Caracterização dos catalisadores

IV.2.1.1 Difração de Raios-X (XRD)

A Figura 44 mostra o difratograma de raios-X de baixo ângulo para o suporte catalítico MSNs. O difratograma apresenta um pico em 2θ=1,9°, condizente com o plano (100) de um sistema de mesoporos.[159, 160]

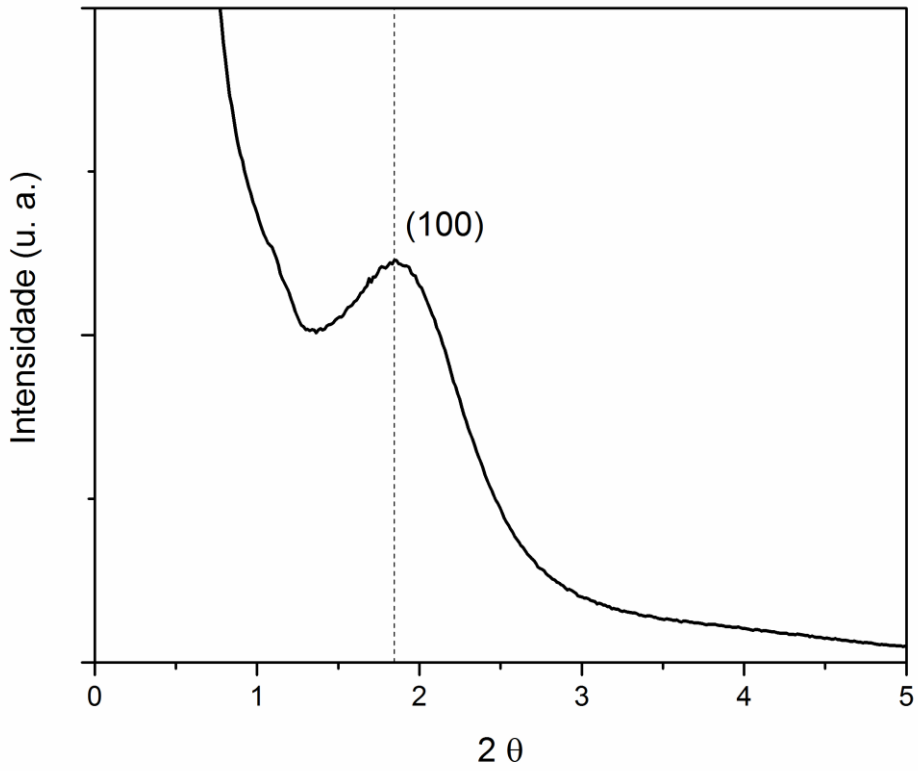


Figura 44 - Difratograma de raios-X de baixo ângulo para o suporte catalítico MSNs.

A Figura 45 mostra o difratograma de raios-X para o catalisador 10% Cu/MSNs, calcinado e reduzido. No caso do difratograma referente ao catalisador calcinado, observa-se os picos característicos do óxido de cobre (II) relativos aos planos cristalinos (002), (111) e (200), nos ângulos 2θ=35,3°, 2θ=38,5° e 2θ=48,5°, respectivamente. Para o catalisador reduzido, puderam ser identificados picos referentes aos planos (111), (200) e (220) do cobre metálico, nos ângulos 2θ=43,1°, 2θ=50,2° e 2θ=73,9°, respectivamente. Aplicando a equação de Scherrer para o plano (111), obtém-se um tamanho médio de partícula de 18,2 nm.

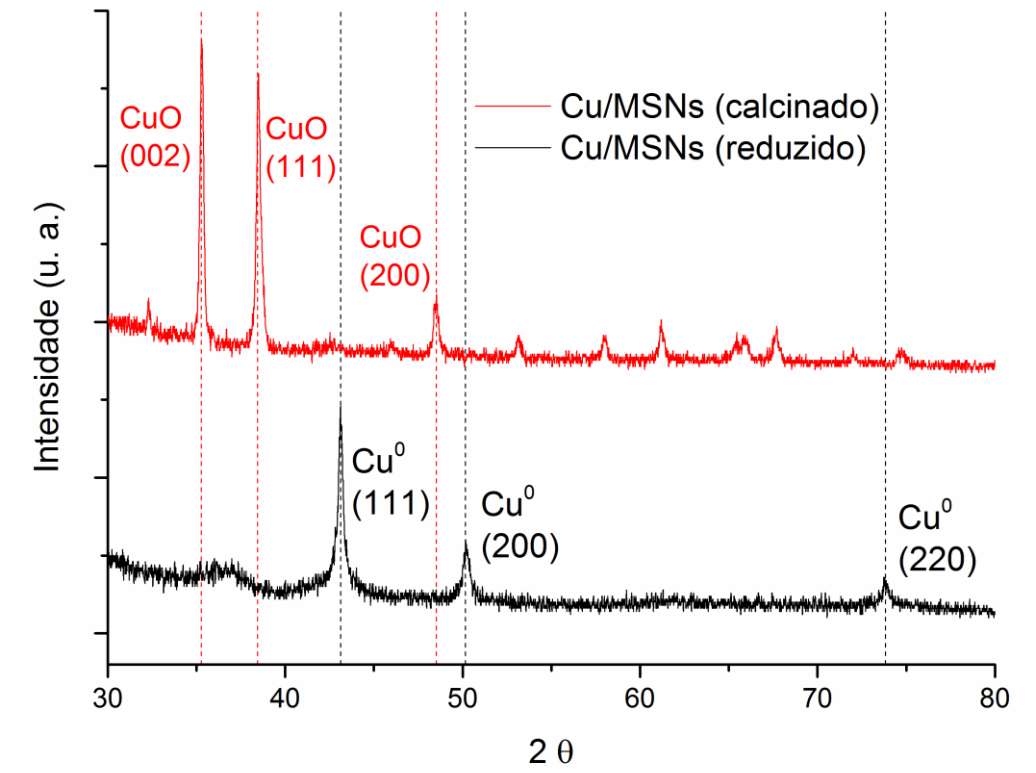


Figura 45 - Difratograma de raios-X para o catalisador 10% Cu/MSNs calcinado e reduzido.

A Figura 46 mostra o difratograma de raios-X para o catalisador 10% Cu/CNTs, calcinado e reduzido. Curiosamente, nesse caso uma mistura dos picos característicos do óxido de cobre (I) e do cobre metálico foi observada. Os picos assinalados em 2θ=36,3°, 2θ=42,1°, 2θ=61,1° e 2θ=73,1° correspondem aos planos (111), (200), (220) e (311) do Cu_2O, respectivamente. Além disso, estão presentes pequenos picos nos ângulos 2θ=43,1° e 2θ=50,2° referentes aos planos (111) e (200) do cobre metálico. Esse fato pode ser explicado pela ocorrência do fenômeno de auto redução das espécies de cobre mediada pelo suporte. Tal fenômeno é largamente reportado na literatura e ocorre em função da reação do carbono do suporte com o oxigênio do óxido de cobre, gerando monóxido de carbono.[161-163] No caso do catalisador reduzido, somente os picos referentes aos planos (111), (200) e (220) do cobre metálico, nos ângulos 2θ=43,1°, 2θ=50,2° e 2θ=73,9° puderam ser observados. Aplicando a equação de Scherrer para o plano (111), obtém-se um tamanho médio de partícula de 17,3 nm.

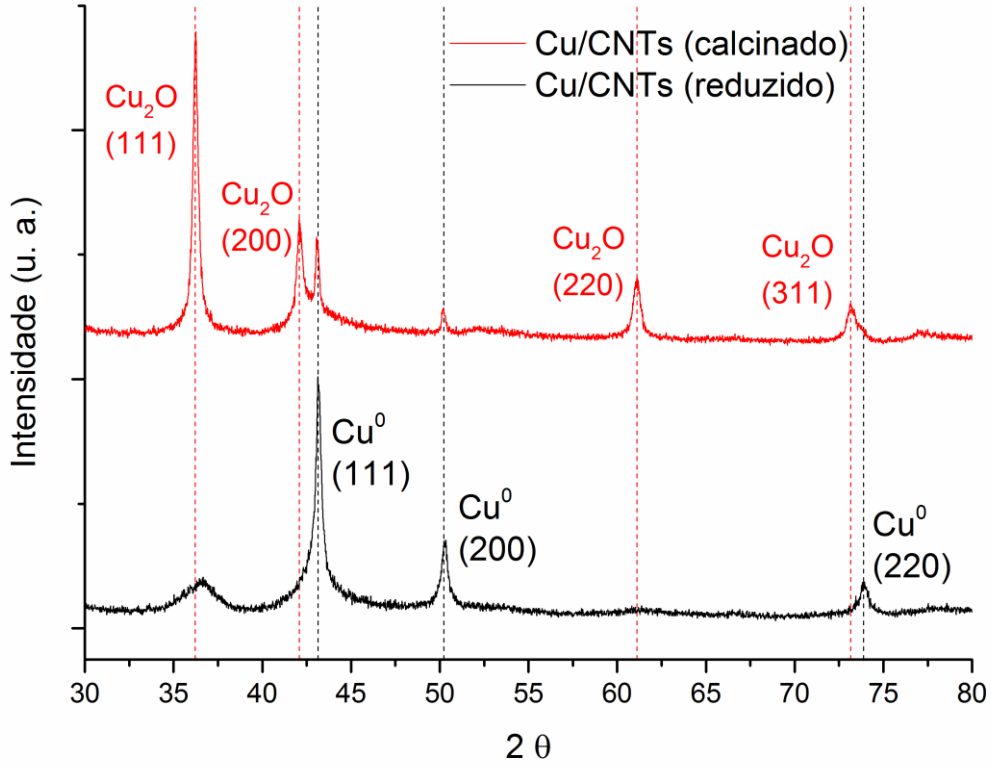


Figura 46 - Difratograma de raios-X para o catalisador 10% Cu/CNTs calcinado e reduzido.

A Figura 47 mostra o difratograma de raios-X para o catalisador 10% Cu/TiO_2, calcinado e reduzido. No caso do difratograma referente ao catalisador calcinado, podem-se observar somente dois pequenos picos característicos do óxido de cobre (II) relativos aos planos cristalinos (002) e (111), nos ângulos $2\theta=35,3°$ e $2\theta=38,5°$, respectivamente. Para o catalisador reduzido, puderam ser identificados picos largos e de baixa intensidade referentes aos planos (111) e (200) do cobre metálico, nos ângulos $2\theta=43,1°$ e $2\theta=50,2°$, respectivamente, o que indica a presença de partículas metálicas finamente divididas. Aplicando a equação de Scherrer para o plano (111), obtém-se um tamanho médio de partícula de 9,8 nm. O restante dos picos pode ser atribuído às fases anatásio e rutilo da titânia, sendo o suporte composto por cerca de 80% da fase anatásio e 20% da fase rutilo.

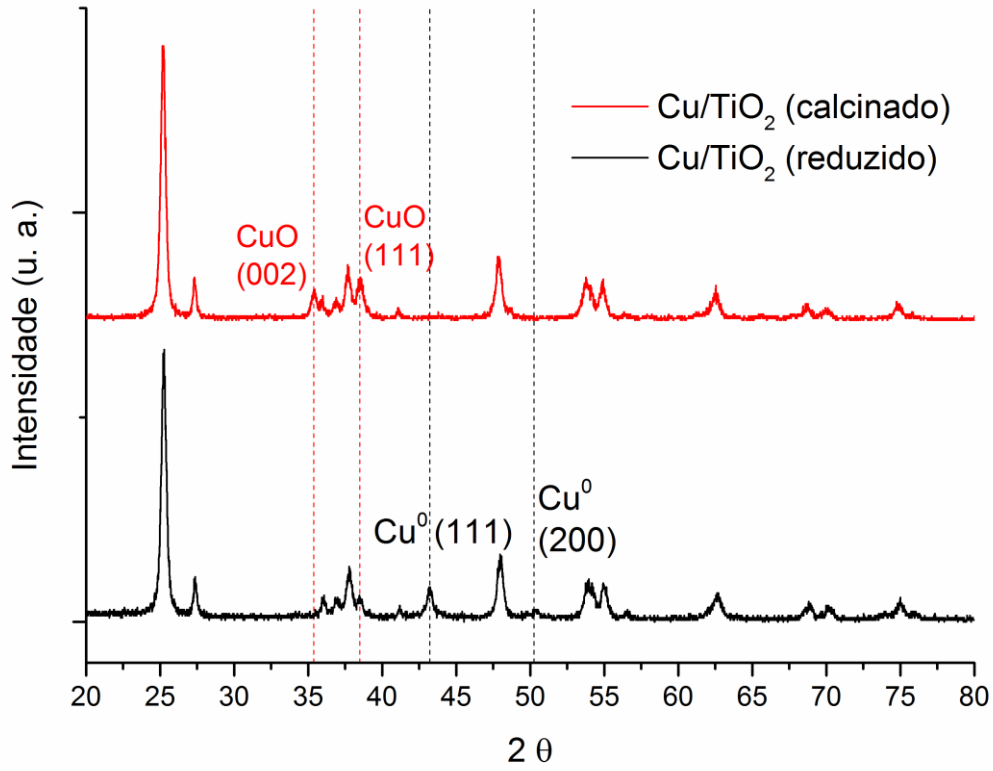


Figura 47 - Difratograma de raios-X para o catalisador 10% Cu/TiO_2 calcinado e reduzido.

IV.2.1.2 Redução a Temperatura Programada (TPR)

As Figuras 48 a 50 mostram os perfis de TPR para os catalisadores 10% Cu/MSNs, 10% Cu/CNTs e 10% Cu/TiO_2, respectivamente. Pode-se observar a presença de dos picos de redução em temperaturas abaixo de 300 °C para todos os catalisadores. Normalmente, atribui-se o primeiro pico à redução do Cu^{+2} para Cu^{+1}, enquanto o segundo pico corresponderia à redução do Cu^{+1} para o Cu^0.[164-166] No entanto, no caso do catalisador Cu/CNTs, o difratograma de raios-X indicou somente a presença de espécies de cobre Cu^{+1} e Cu^0 e, portanto, somente um pico de redução deveria ser esperado. Dessa forma, outra explicação para a existência de dois picos de redução, parece ser necessária. Sendo assim, pode-se atribuir o primeiro pico à redução de nanopartículas de cobre finamente dispersas, enquanto o segundo pico corresponderia à redução volumétrica de espécies de óxido de cobre ou à redução de partículas maiores.[167, 168] No caso do catalisador Cu/CNTs, um terceiro pico em 489,4 ºC foi observado, em função da metanação do suporte, conforme discutido anteriormente. O catalisador Cu/TiO_2 apresentou picos bem definidos e estreitos em temperaturas significativamente inferiores quando comparados com os outros catalisadores.

Parece bastante evidente que o tipo de suporte utilizado tem uma influência direta na redutibilidade das espécies de cobre. O uso de titânia como suporte facilita a redução das espécies de cobre em função de um forte interação metal-suporte (SMSI)[167, 168] ou de uma interação eletrônica metal-suporte (EMSI), conforme proposto por Campbell.[169, 170]

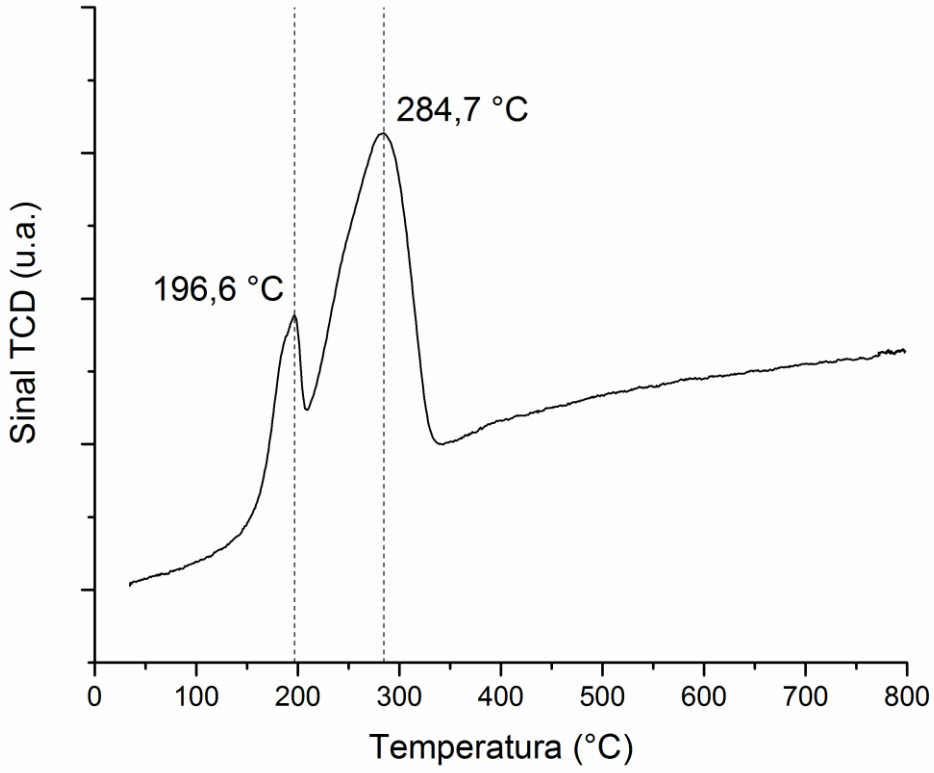


Figura 48 - Perfil de redução a temperatura programada do catalisador Cu/MSNs.

A Figura 51 mostra os perfis de redução consolidados de todos os catalisadores. Pode-se notar que diferenças de mais de 100 °C na posição de picos equivalentes estão presentes. Mais ainda, conclui-se que a condição de redução empregada, 400 °C por 4 h, foi suficiente para a redução das espécies de cobre em todos os casos.

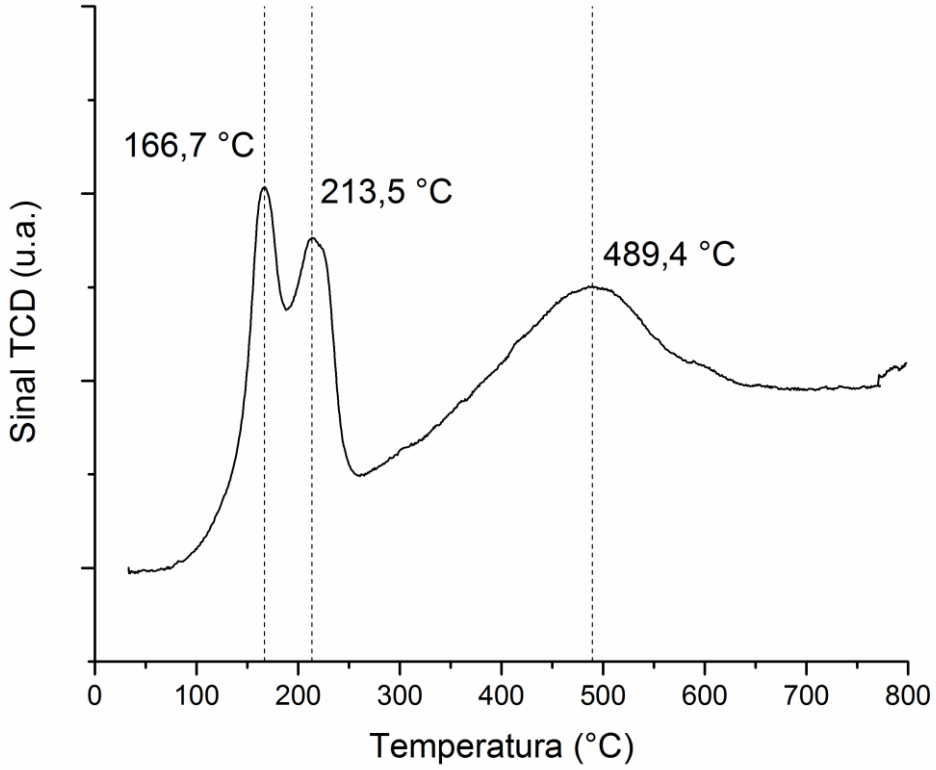


Figura 49 - Perfil de redução a temperatura programada do catalisador Cu/CNTs.

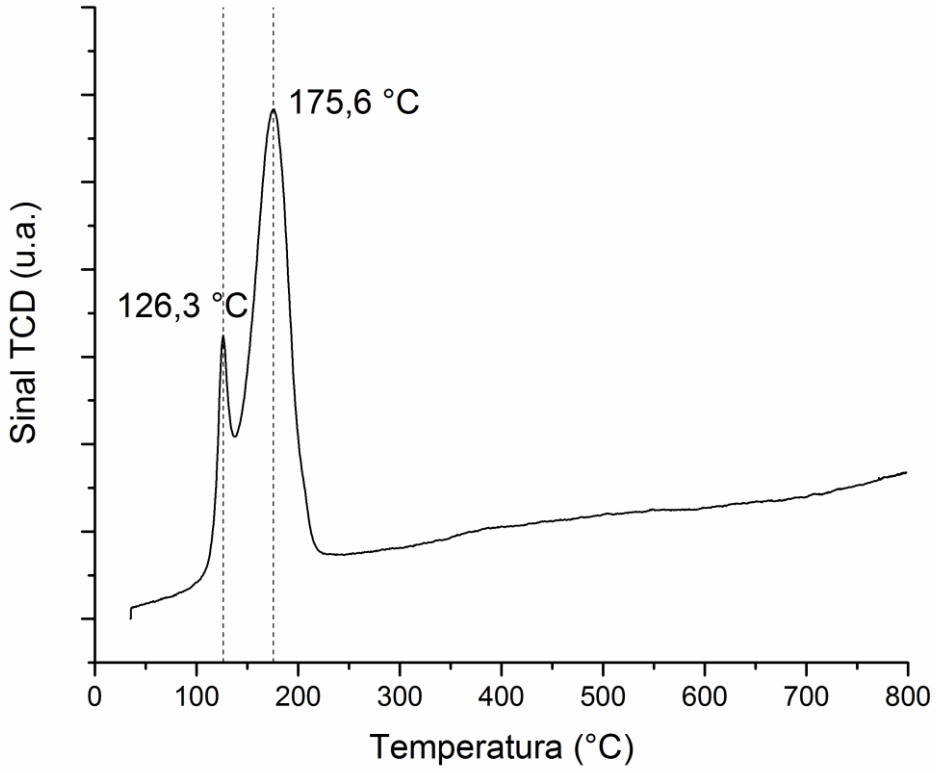


Figura 50 - Perfil de redução a temperatura programada do catalisador Cu/TiO_2.

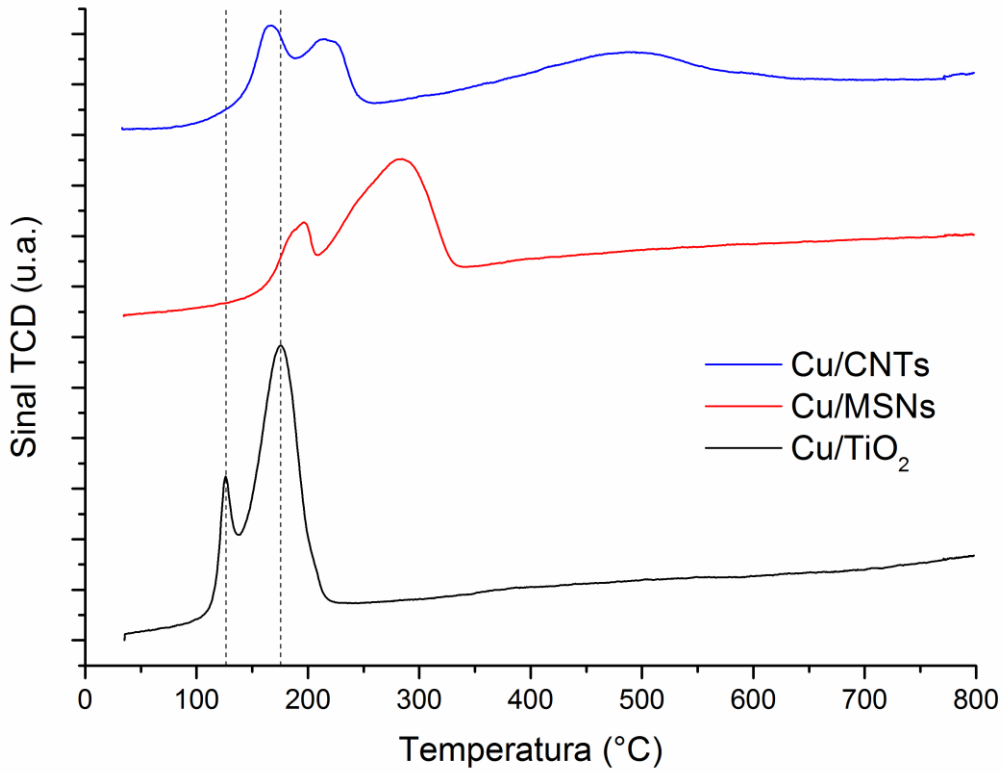


Figura 51 – Perfis de redução a temperatura programada dos catalisadores.

IV.2.1.3 Análise Termogravimétrica (TG)

A Figura 52 mostra o resultado da análise termogravimétrica do suporte catalítico MSNs não calcinado. O objetivo dessa análise em particular foi verificar se as condições de calcinação empregadas para o suporte foram adequadas para a completa remoção do *template* orgânico utilizado (CTAB). A partir da análise da curva da derivada da perda de massa, pode-se notar um pico centrado em ~240 °C e outro pequeno pico em ~290 ºC. A temperaturas mais altas, não houve nenhuma perda de massa significativa, o que pode ser verificado na curva de TG. Notou-se uma perda substancial de massa, cerca de 45% em função, principalmente, da decomposição do CTAB. Dessa forma, conclui-se que as condições de calcinação empregadas (550ºC, 6h) são suficientes para completa remoção do *template* orgânico.

A Figura 53 mostra os resultados das análises termogravimétricas para os catalisadores testados na produção de álcool furfurílico, a saber: Cu/CNTs, Cu/MSNs e Cu/TiO_2. Analisando à primeira vista os resultados, nota-se que, em todos os casos, o precursor de cobre, $Cu(NO_3)_2$, foi totalmente decomposto nas condições de calcinação empregadas (400 °C, 4h). No caso, do catalisador Cu/CNTs a análise foi realizada sob fluxo de N_2 de maneira

a evitar a decomposição do suporte via metanação. No entanto, mesmo sob fluxo de inerte, houve perda de massa em temperaturas mais elevadas em função do fenômeno de auto redução que já havia sido observado anteriormente na análise de difração de raios-X. No caso dos catalisadores Cu/MSNs e Cu/TiO_2, após temperaturas de ~350 °C, não houve nenhuma perda de massa significativa, o que pode ser verificado pela obtenção de um platô na curva de TG. Entretanto, notou-se uma perda de massa bastante superior no caso do catalisador Cu/MSNS quando comparado ao catalisador Cu/TiO_2. Uma explicação para esse fato, reside no reduzido volume de poros da titânia (0,25 $cm^3.g^{-1}$) quando comparado com o suporte MSNs (0,94 $cm^3.g^{-1}$). Como consequência direta desse fato, a quantidade de água adsorvida na superfície da titânia é muito inferior à da sílica, o que acarreta em menor perda de massa.

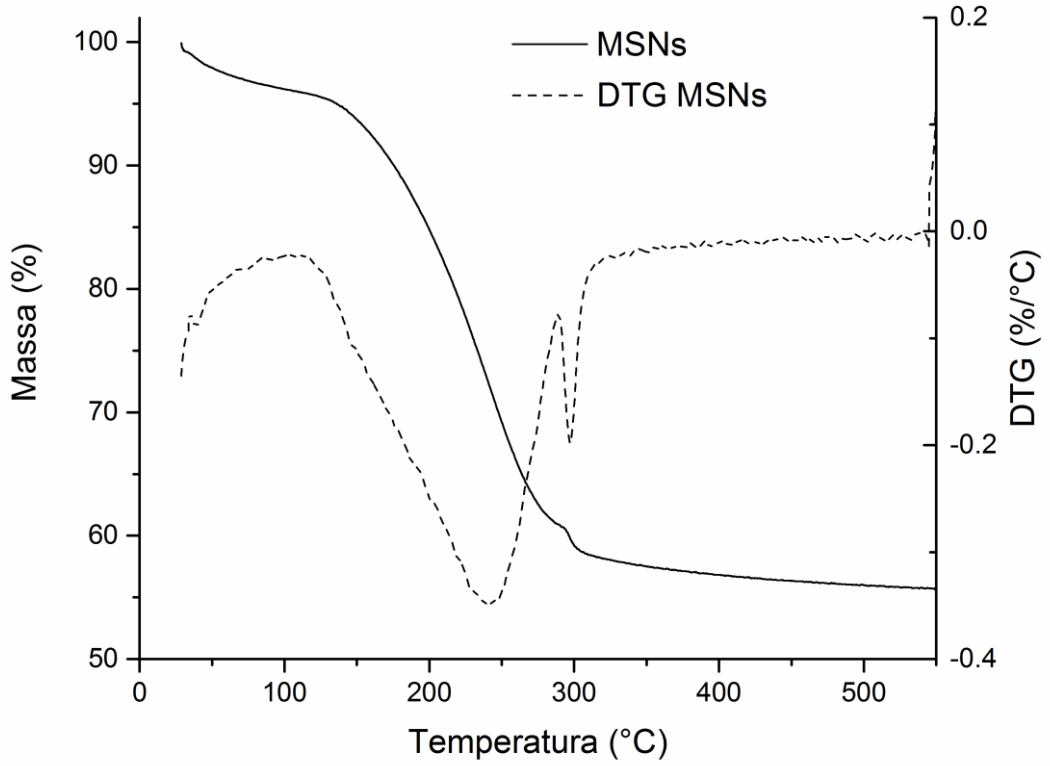


Figura 52 – TG e DTG do suporte catalítico MSNs não calcinado.

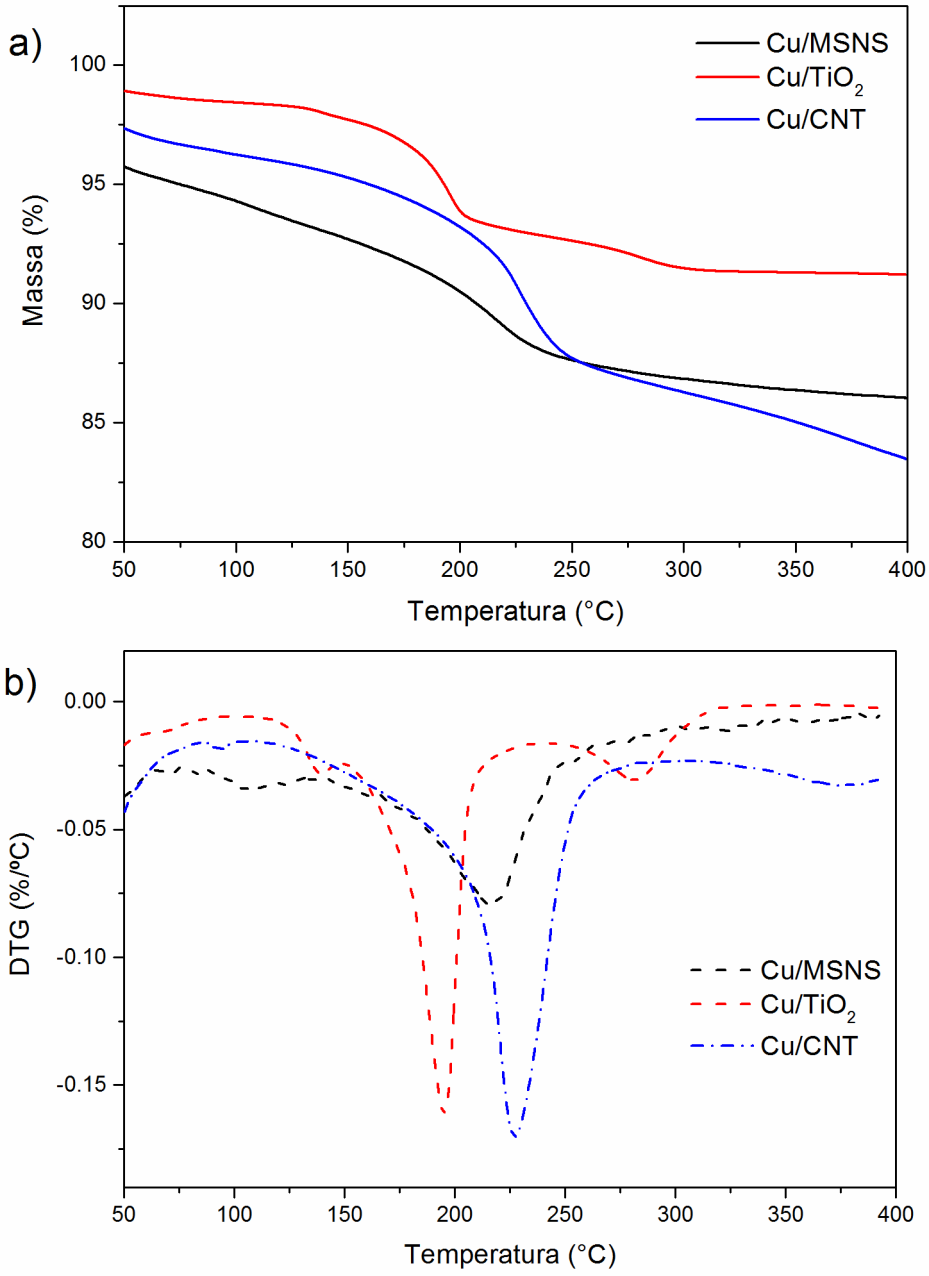


Figura 53 – TG (a) e DTG (b) dos catalisadores Cu/MSNs, Cu/TiO_2 e Cu/CNT.

IV.2.1.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

A Figura 54 mostra a micrografia (TEM) para o suporte TiO_2, dando destaque à distância interplanar referente ao plano (101) da fase anatásio. O tamanho médio de partícula obtido para a titânia foi de 28 nm. A Figura 55 mostra a micrografia para o suporte MSNs. Nota-se que partículas com um formato esférico foram formadas, apresentando um tamanho médio de partícula de 75 nm.

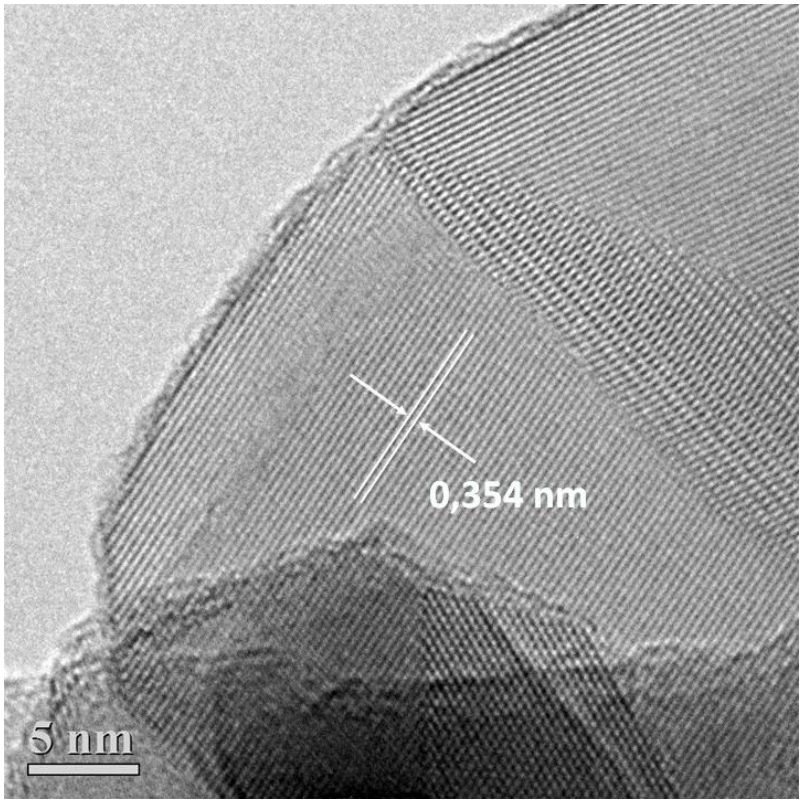


Figura 54 – TEM do suporte TiO_2 com a distância interplanar correspondente ao plano (101) da fase anatásio.

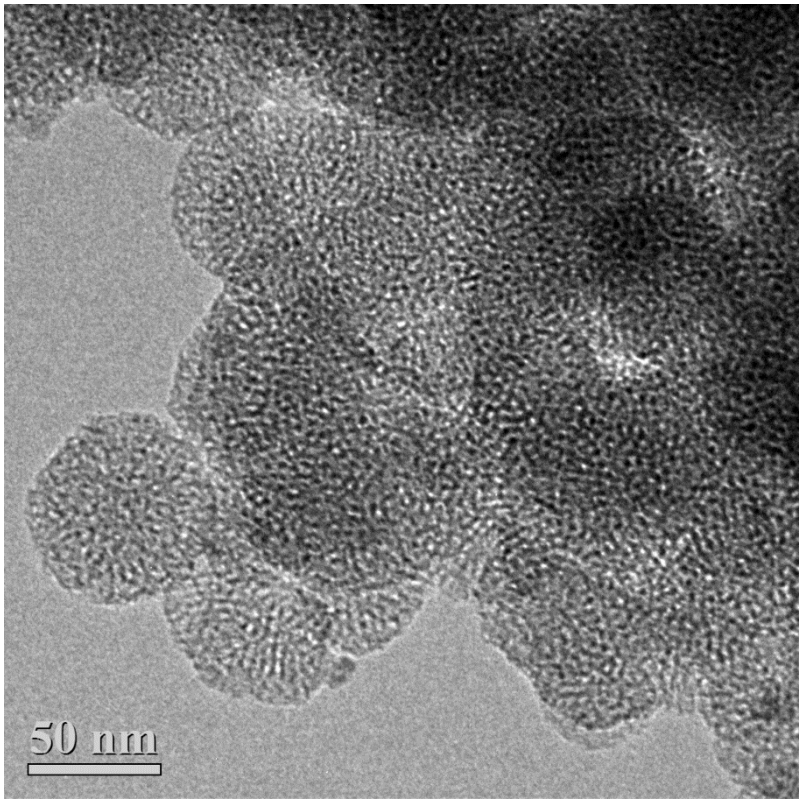


Figura 55 – TEM do suporte MSNs.

A Figura 56 mostra o TEM e o perfil de distribuição do tamanho de partículas para o catalisador 10% Cu/MSNs. O tamanho médio de partícula obtido a partir da contagem de 300 partículas foi de 2,2 nm com um desvio padrão de 0,4 nm. O resultado difere significativamente do obtido através da equação de Scherrer (18,2 nm) aplicada ao difratograma de raios-X. Tal discordância pode ser atribuída pelo pequeno tamanho de partícula aliado ao fato de que o equipamento de DRX utilizado realiza análises em pó ao invés de pastilhas, o que reduz sensivelmente a precisão da análise. Além disso, vale ressaltar que a técnica de Scherrer determina tamanhos de cristalitos, não de cristais.

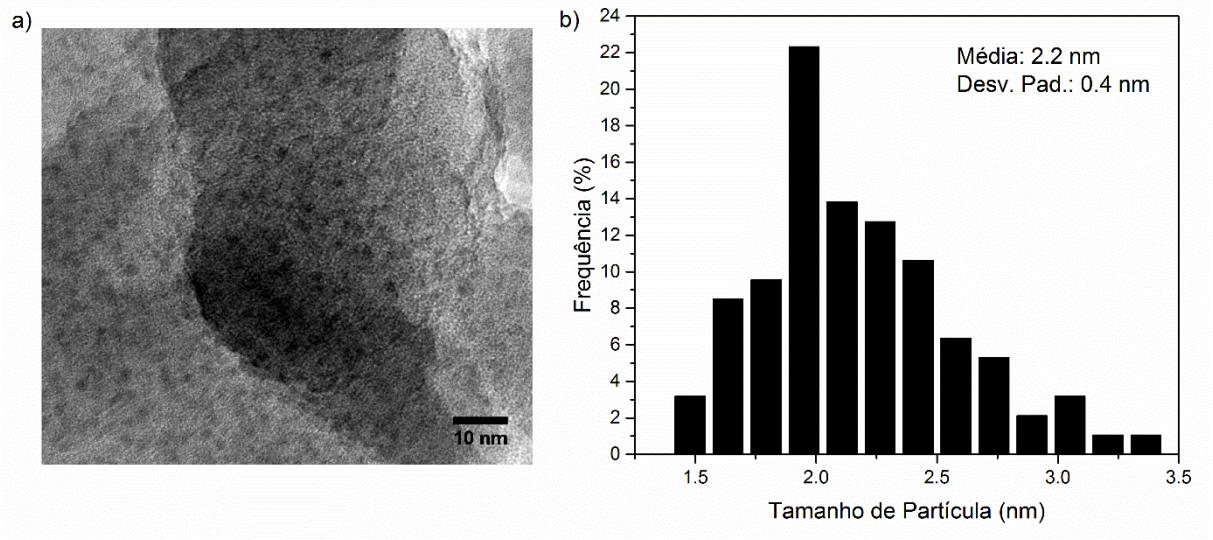


Figura 56 – TEM (a) e perfil de distribuição do tamanho de partícula (b) para o catalisador 10% Cu/MSNs.

A Figura 57 mostra o TEM e o perfil de distribuição do tamanho de partículas para o catalisador 10% Cu/TiO_2. De maneira similar ao caso anterior, o tamanho médio de partícula obtido a partir da contagem de 300 partículas foi de 2,2 nm com um desvio padrão de 0,5 nm. Da mesma forma, observou-se uma discrepância para o tamanho de partícula obtido através da equação de Scherrer (9,8 nm), porém de menor intensidade. Acredita-se que os motivos para tal observação sejam os mesmos supracitados no caso anterior.

Em resumo, partículas de cobre metálico finamente divididas foram obtidas para os catalisadores 10% Cu/MSNs e 10% Cu/TiO_2. Acredita-se que o reduzido tamanho de partícula do suporte em si contribua substancialmente para esse resultado.

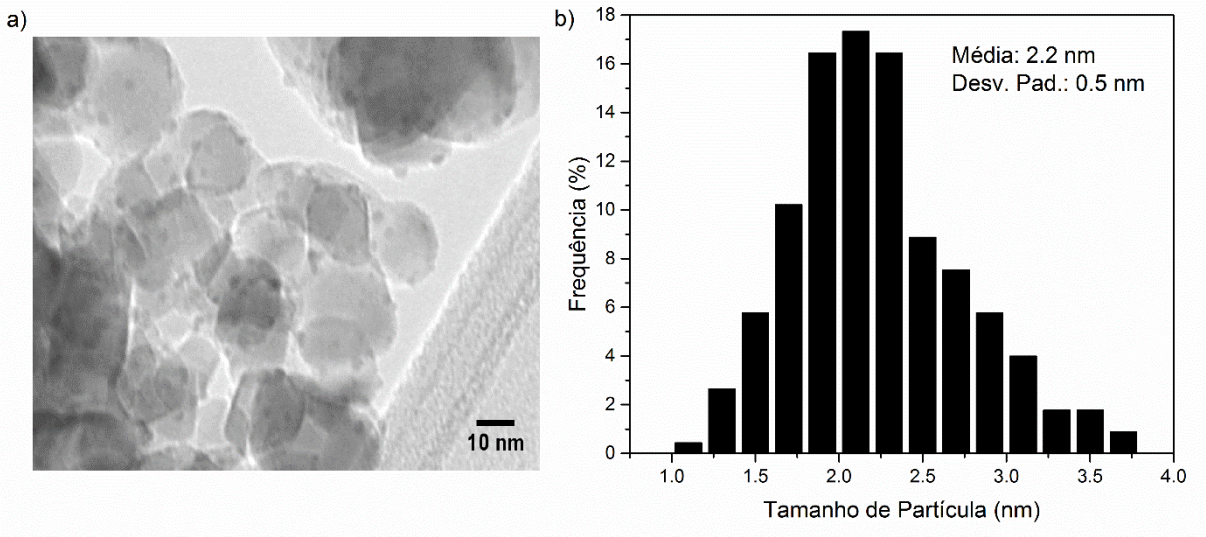


Figura 57 - TEM (a) e perfil de distribuição do tamanho de partícula (b) para o catalisador 10% Cu/TiO_2.

IV.2.2 Testes catalíticos

IV.2.2.1 Reator de micro-ondas

A Tabela 12 mostra os resultados, para diferentes catalisadores, das reações realizadas no reator de micro-ondas a 125 ºC e 10 bar de H_2. Primeiramente, vale ressaltar que o teste em branco, realizado na ausência de catalisador, resultou em uma conversão desprezível de FRAL nessas condições. Todos os catalisadores mostraram-se altamente seletivos a FA com seletividades maiores que 99%. No entanto, o catalisador mais ativo foi o catalisador Cu/TiO_2, apresentando uma conversão total de FRAL em 180 min de reação, contra 76% de conversão para o catalisador Cu/MSNs e 57% para o Cu/TiO_2 (WI+MW), no mesmo tempo de reação. Os resultados obtidos para o catalisador Cu/TiO_2 são bastante interessantes, uma vez que o catalisador se mostrou ativo a baixas temperaturas e baixas pressões de H_2. A maior atividade do catalisador Cu/TiO_2 pode ser atribuída ao reduzido tamanho das partículas de cobre aliado à uma forte interação do metal com o suporte (SMSI). Mais ainda, o simples método de impregnação mostrou-se mais eficiente para a preparação de um catalisador ativo quando comparado com a redução por poliol no reator de micro-ondas, no caso do catalisador Cu/TiO_2 (WI+MW).

Tabela 12 – Resultados para diferentes catalisadores no reator MW, utilizando CPME como solvente. Condições: 125 °C, 10 bar H_2, 5 mL de solução 40 mM de FRAL, razão mássica FRAL/Cat=1,92.

Catalisador	**Tempo**	**Conversão**	**Seletividade FA**	**Seletividade MF**
Cu/MSNs	30	25%	100%	0%
	60	45%	100%	0%
	90	58%	100%	0%
	180	76%	100%	0%
	240	83%	100%	0%
	300	88%	100%	0%
Cu/TiO_2	20	3%	100%	0%
	60	46%	100%	0%
	120	97%	100%	0%
	180	100%	99%	1%
	240	100%	99%	1%
Cu/TiO_2 (WI+MW)	60	7%	100%	0%
	120	35%	100%	0%
	180	57%	100%	0%
	300	88%	100%	0%
	360	95%	100%	0%

A Tabela 13 mostra os resultados, para diferentes catalisadores, das reações realizadas no reator de micro-ondas a 150 ºC e 10 bar de H_2. De maneira similar aos resultados anteriores, todos os catalisadores continuaram a apresentar altas seletividades a FA com uma pequena formação de MF em função da reação de hidrogenólise de FA. Uma conversão total de FRAL foi obtida em um curto tempo de reação de 40 min para o catalisador Cu/TiO_2. O desempenho do catalisador Cu/TiO_2 mostrou-se, mais uma vez, muito superior aos outros catalisadores.

Tabela 13 - Resultados para diferentes catalisadores no reator MW, utilizando CPME como solvente. Condições: 150 °C, 10 bar H_2, 5 mL de solução 40 mM de FRAL, razão mássica FRAL/Cat=1,92.

Catalisador	**Tempo**	**Conversão**	**Seletividade FA**	**Seletividade MF**
Cu/MSNs	10	31%	100%	0%
	30	62%	100%	0%
	60	84%	99%	1%
	90	94%	99%	1%
	120	97%	99%	1%
	150	99%	99%	1%
Cu/TiO_2	5	10%	100%	0%
	20	79%	99%	1%
	40	100%	98%	2%
	60	100%	98%	2%
	90	100%	98%	2%
Cu/TiO_2 (WI+MW)	20	2%	100%	0%
	40	24%	100%	0%
	60	43%	99%	1%
	120	83%	99%	1%
	150	92%	98%	2%
	180	97%	98%	2%

A Tabela 14 mostra os resultados, para diferentes catalisadores, das reações realizadas no reator de micro-ondas a 175 ºC e 10 bar de H_2. A essa temperatura, uma maior formação de MF foi observada, o que condiz com as observações feitas anteriormente de que maiores temperaturas facilitam a reação de hidrogenólise. No entanto, seletividades a FA maiores que 96% foram obtidas para todos os catalisadores, com exceção do catalisador Cu/CNTs. No caso desse catalisador, apesar de certa conversão de FRAL ter sido observada, a análise dos produtos de reação por espectrometria de massas mostrou que o catalisador estava promovendo a reação de craqueamento do solvente CPME em metanol e ciclopenteno em grande extensão. Acredita-se que a ocorrência dessa reação paralela indesejada seja promovida pela presença de sítios ácidos criados na superfície dos nanotubos de carbono com o tratamento ácido ao qual os mesmos foram submetidos antes da impregnação. Em função disso, optou-se por não empregar o catalisador Cu/CNTs nas outras condições reacionais testadas. Sendo assim, os catalisadores Cu/MSNs e Cu/TiO_2 foram selecionados como os melhores catalisadores para dar prosseguimento às próximas etapas de testes catalíticos.

Tabela 14 - Resultados para diferentes catalisadores no reator MW, utilizando CPME como solvente. Condições: 175 °C, 10 bar H_2, 5 mL de solução 40 mM de FRAL, razão mássica FRAL/Cat=1,92.

Catalisador	**Tempo**	**Conversão**	**Seletividade FA**	**Seletividade MF**
Cu/MSNs	5	66%	99%	1%
	20	95%	99%	1%
	40	99%	98%	2%
	60	100%	97%	3%
Cu/TiO_2	5	28%	98%	2%
	20	82%	97%	3%
	40	98%	96%	4%
	60	99%	95%	5%
	80	100%	94%	6%
Cu/TiO_2 (WI+MW)	20	68%	99%	1%
	40	98%	97%	3%
	60	100%	96%	4%
	90	100%	94%	6%
	120	100%	93%	7%
Cu/CNTs	5	6%	88%	12%
	20	15%	76%	13%
	40	21%	70%	14%
	60	22%	65%	14%
	80	26%	62%	14%

IV.2.2.2 Testes de reciclo

Sabe-se que a grande propensão à desativação é uma das maiores desvantagens de catalisadores com base em cobre e que, por conta disso, faz-se o uso de cromo nos catalisadores comerciais de produção de FA. No entanto, a avaliação da reciclabilidade de catalisadores baseados em cobre é muitas vezes negligenciada em trabalhos científicos. Posto isso, após os resultados preliminares promissores obtidos com os catalisadores Cu/MSNs e Cu/TiO_2, optou-se por realizar testes de reciclo de ambos os catalisadores.

A Figura 58 mostra os resultados dos testes de reciclo para os catalisadores Cu/MSNs e Cu/TiO_2 a 175 ºC. Infelizmente, a alta atividade do catalisador Cu/MSNs é acompanhada de uma grande queda na conversão no segundo e terceiro ciclo de reação. A conversão caiu para valores abaixo de 40% no segundo ciclo e para cerca de 30% no terceiro ciclo de reação. No entanto, a alta seletividade para FA foi mantida. A razão para a desativação do catalisador é a

severa sinterização das nanopartículas de cobre, reduzindo a área metálica disponível, conforme observado na Figura 59. Um aumento no tamanho médio de partícula de 2,2 nm para 14,8 nm foi observado após o terceiro ciclo de reação. Por outro lado, o catalisador Cu/TiO_2, apresentou uma estabilidade muito superior, com um pequeno decréscimo na conversão entre cada ciclo, finalizando o terceiro ciclo de reação com uma conversão de 87%. Em função da maior estabilidade apresentada pelo catalisador Cu/TiO_2, optou-se por realizar outro teste de reciclo em condições mais brandas (125 °C), conforme mostrado na Figura 60. Nessas condições, o catalisador mostrou-se ainda mais estável com uma queda na conversão em relação à conversão inicial, de 2% após o segundo ciclo e de 6% após o terceiro ciclo, mantendo uma alta seletividade a FA. No caso do catalisador Cu/TiO_2, nenhum sinal de sinterização severa foi observado no TEM após o terceiro ciclo de reação. Acredita-se que isso se deve a uma forte interação do metal com o suporte (SMSI)[167, 168] ou a uma interação eletrônica entre o metal e o suporte (EMSI), conforme proposto por Lykhach *et al.*[169] e Campbell.[170] Tal interação permite que o catalisador mantenha sua atividade, evitando a sinterização das nanopartículas. Efeitos similares foram reportados na literatura, os quais suportam as conclusões acima.[107, 168, 171] Sendo assim, atribui-se a pequena queda na atividade do catalisador Cu/TiO_2 a uma discreta sinterização das nanopartículas ou a uma ligeira oxidação da superfície metálica durante o processo de reciclo do catalisador. A combinação de uma alta atividade/seletividade do catalisador Cu/TiO_2 aliada a uma boa estabilidade torna o mesmo, um catalisador promissor para a produção de FA a partir de FRAL.

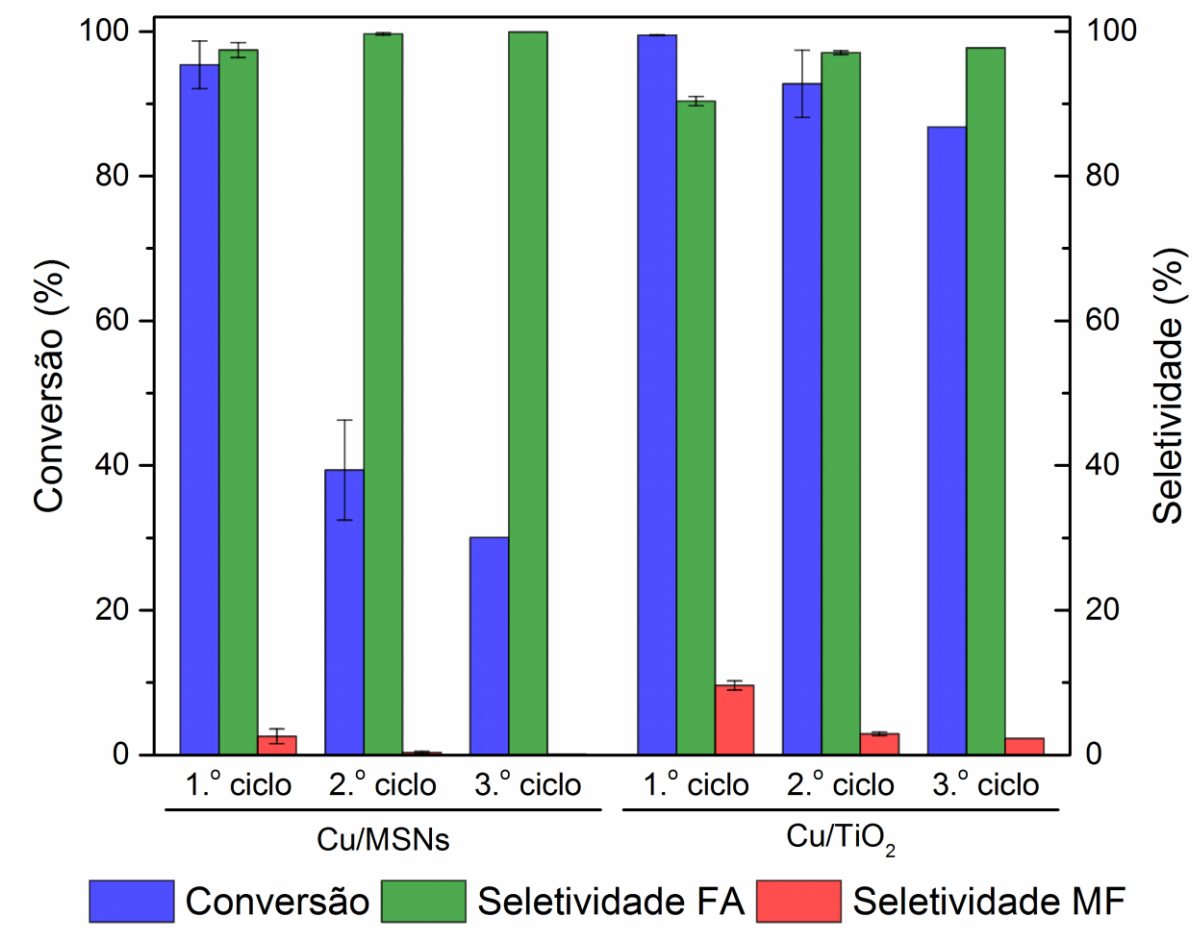


Figura 58 – Testes de reciclo para os catalisadores Cu/MSNs e Cu/TiO_2. Condições: 175 °C, 10 bar de H_2, 60 min, 5 mL de solução 40 mM de FRAL, razão mássica FRAL/Cat=1,92.

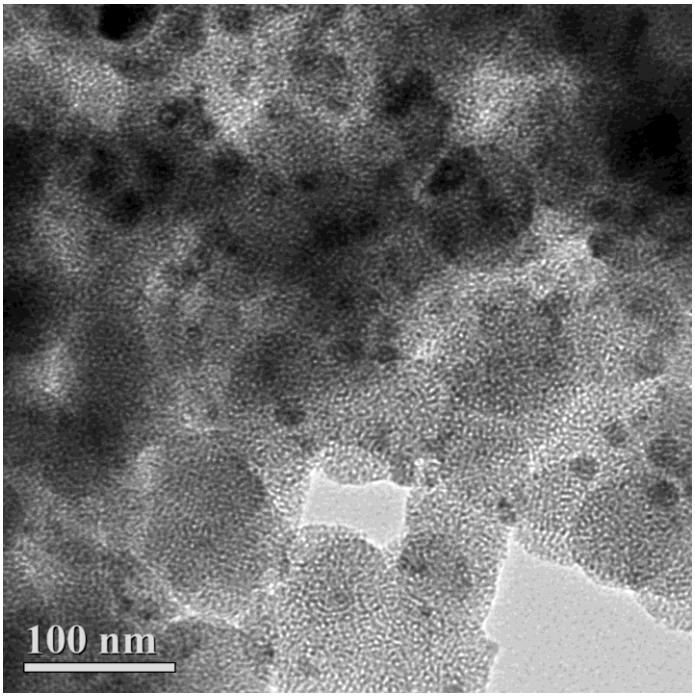


Figura 59 – TEM para o catalisador Cu/MSNs após o terceiro ciclo de reação.

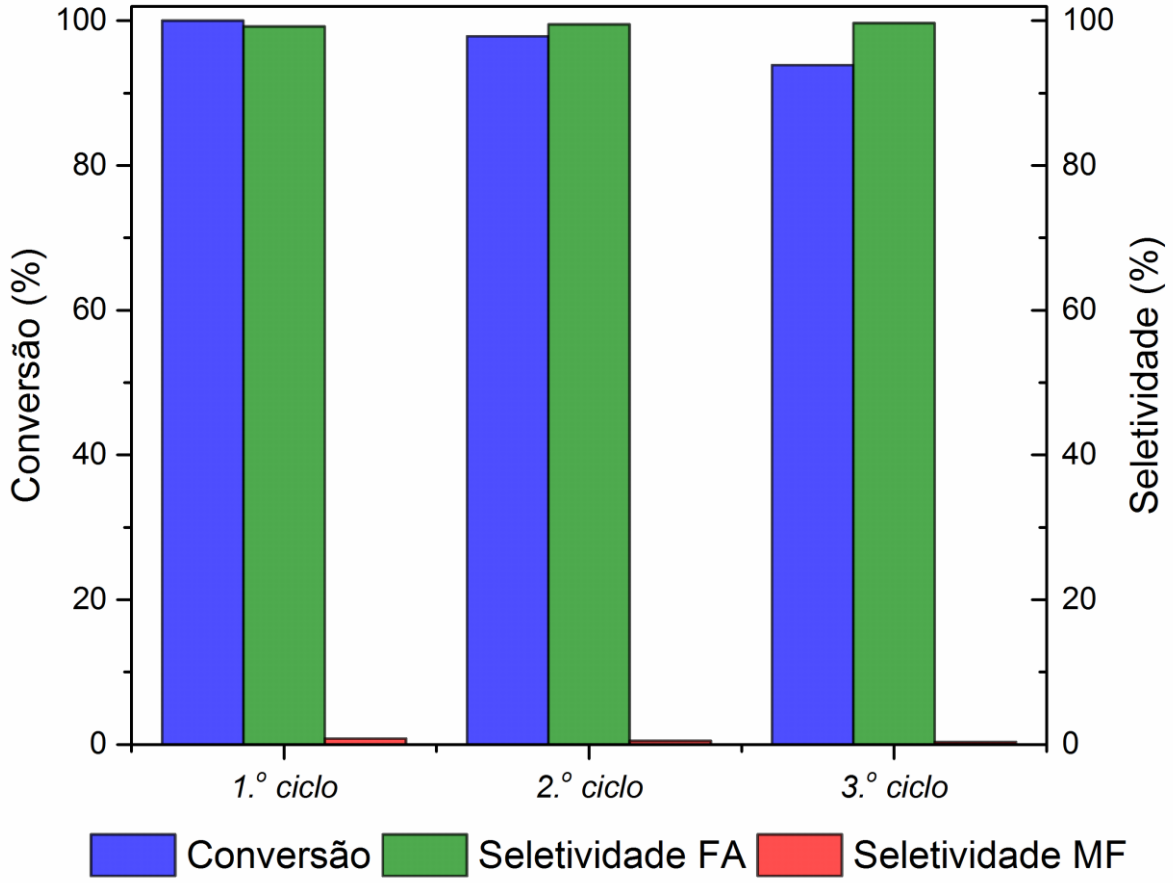


Figura 60 - Testes de reciclo para o catalisador Cu/TiO_2. Condições: 125 °C, 10 bar de H_2, 180 min, 5 mL de solução 40 mM de FRAL, razão mássica FRAL/Cat=1,92.

IV.2.2.3 Comparação entre o reator Parr e o reator de Micro-ondas

A Figura 61 mostra o comparativo entre a hidrogenação de FRAL com o catalisador Cu/TiO_2 sob aquecimento convencional e por micro-ondas a 125 ºC e 10 bar de H_2, utilizando CPME como solvente. Nota-se que as diferenças entre os dois sistemas são notáveis, com a reação sob aquecimento por micro-ondas apresentando uma taxa reacional sensivelmente maior. Uma conversão total de FRAL foi obtida em 180 min de reação sob irradiação de micro-ondas, enquanto somente 35% de conversão foi apresentada nas mesmas condições sob aquecimento convencional.

Reatores de micro-ondas vêm sendo utilizados em maior escala nos últimos anos, entretanto, a real influência e efeitos da radiação de micro-ondas sob o meio reacional ainda não são totalmente compreendidos e são particularmente complexos para reações catalisadas por catalisadores sólidos.[133, 134] A existência dos chamados efeitos de micro-ondas "não-térmicos" ou efeitos de micro-ondas específicos ainda é um tópico extremamente controverso.[132, 133, 135] Acredita-se que as descobertas do presente trabalho podem ser explicadas somente por meio de efeitos térmicos.[137] As micro-ondas possuem a habilidade de, através do aquecimento dielétrico, aquecer seletivamente partes do meio reacional, o que pode levar a maiores taxas reacionais e mudanças na seletividade.[13, 15, 132] Diversos autores propuseram e mesmo mediram o tamanho dos chamados *hot spots* em catalisadores heterogêneos quando submetidos à radiação de micro-ondas, em função das altas constantes dielétricas e tangente de perdas dos materiais.[14, 15] Isso significa que a temperatura dos sítios ativos do catalisador pode ser maior do que a temperatura macroscópica do sistema.[14, 134, 137] Dessa forma, as diferenças observadas nas taxas reacionais dos dois sistemas podem ser explicadas pelo fato de que, durante o aquecimento por micro-ondas, tanto as nanopartículas metálicas quanto o suporte em si são superaquecidos a temperaturas superiores à temperatura macroscópica do solvente. Sendo assim, a reação que ocorre na superfície do catalisador, na verdade está ocorrendo a temperaturas mais elevadas, o que justifica as maiores taxas reacionais. Nesse sentido, a titânia apresenta uma alta constante dielétrica de ~50, o que significa que a mesma absorve micro-ondas eficientemente e, portanto, é superaquecida a temperaturas superiores à do seio do solvente.[134] Holzgrabe *et* al. também propuseram que, quando o hidrogênio é adsorvido na superfície do catalisador, um momento dipolo pode ser induzido o que permitiria a interação das micro-ondas também com o hidrogênio adsorvido.[136] Aparentemente, a escolha do suporte possui um papel crucial no caso em questão, não

somente melhorando a estabilidade do catalisador, prevenindo a sinterização das nanopartículas, bem como contribuindo para o aumento das taxas reacionais quando combinada com a radiação de micro-ondas. Vale ressaltar também, que o tempo necessário para atingir a temperatura desejada no caso do aquecimento por micro-ondas foi inferior a 3 min. Por outro lado, cerca de 15-20 min foram necessários no caso do aquecimento convencional.

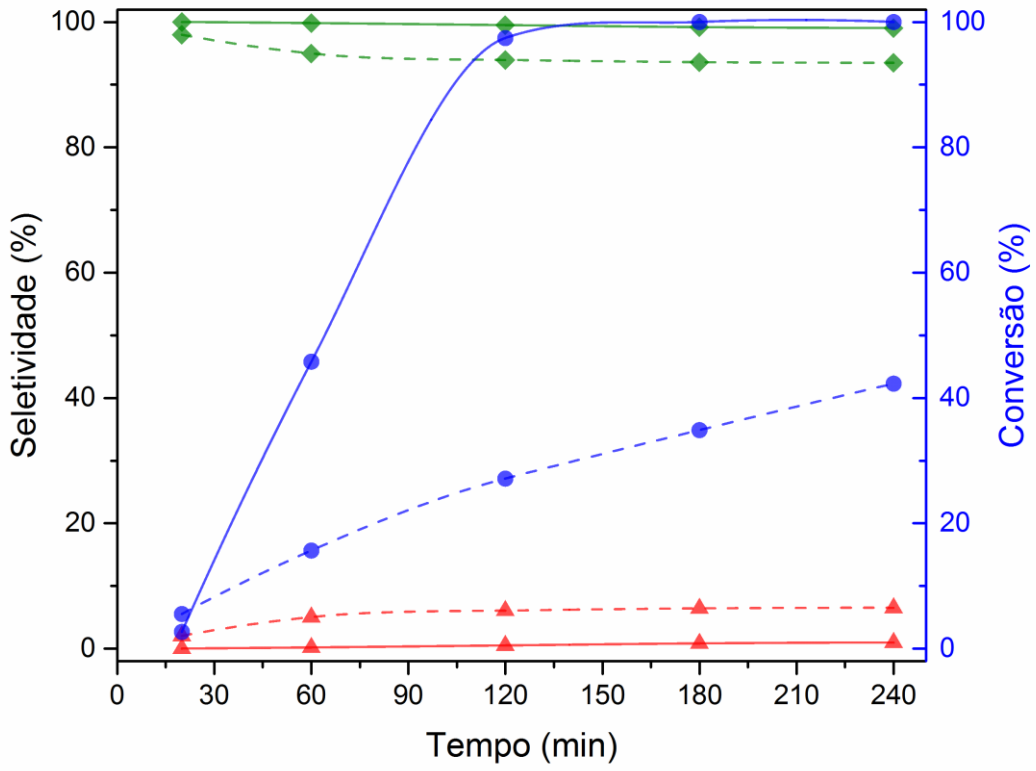


Figura 61 – Comparação entre a hidrogenação de FRAL com o catalisador Cu/TiO_2 sob aquecimento convencional (linhas pontilhadas) e por micro-ondas (linhas contínuas) a 125 ºC e 10 bar de H_2, solução 40 mM de FRAL, razão mássica FRAL/Cat=1,92, utilizando CPME como solvente. Legenda: Conversão (●) Seletividade FA (♦) Seletividade MF (▲).

Mais ainda, decidiram-se estudar os efeitos da temperatura de reação sobre os dois sistemas. Portanto, um comparativo da hidrogenação de FRAL com o catalisador Cu/TiO_2 em temperaturas mais elevadas, 150 °C (Figura 62) e 175 ºC (Figura 63), foi realizado. É possível observar que as disparidades entre os sistemas a 150 °C são menos pronunciadas que no caso anterior a 125 °C. Surpreendentemente, a 175 °C, nenhuma diferença significativa nas conversões e seletividades foi observada. Uma possível explicação para essa observação pode mais uma vez basear-se em efeitos térmicos oriundos do superaquecimento do metal/suporte. Em temperaturas baixas, a reação se desenvolve de maneira lenta em função da quantidade de energia limitada. Dessa forma, quando a radiação de micro-ondas é aplicada, um aumento na

taxa reacional é observado em função das maiores temperaturas apresentadas pelo metal e suporte, aumentando a disparidade entre os dois sistemas de aquecimento. Por outro lado, à medida que a temperatura reacional aumenta, a quantidade de energia disponível começa a ser suficiente para a rápida conversão das moléculas, reduzindo gradativamente as diferenças observadas entre os dois sistemas até que nenhum efeito significativo associado às micro-ondas possa ser observado.

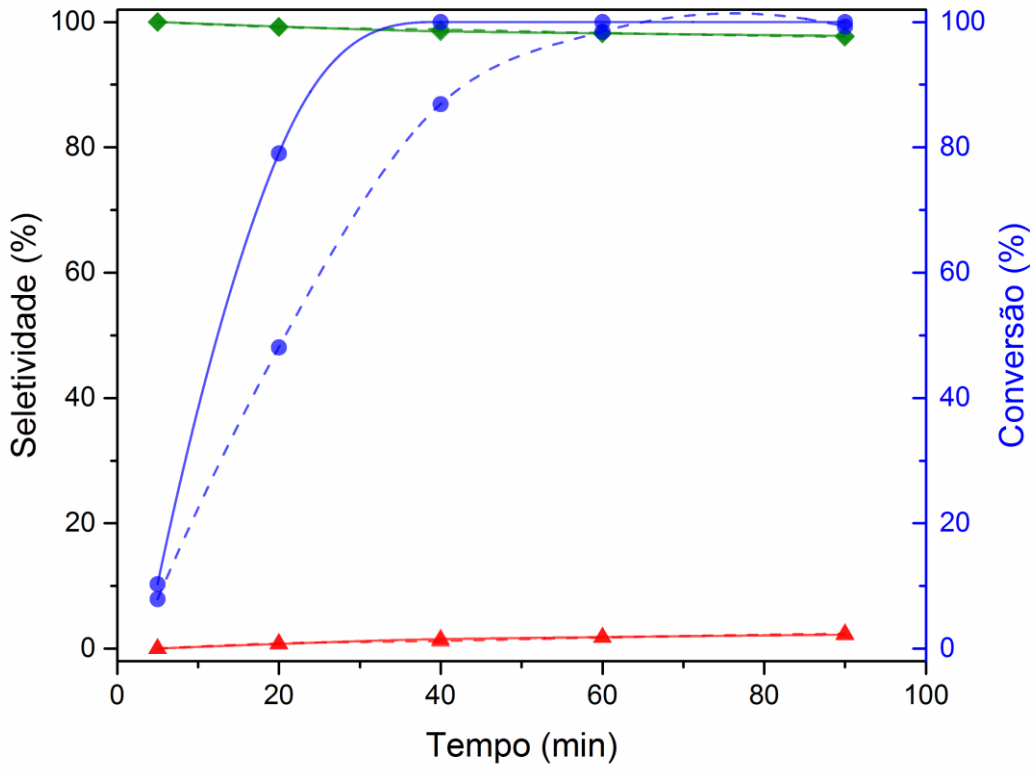


Figura 62 – Comparação entre a hidrogenação de FRAL com o catalisador Cu/TiO_2 sob aquecimento convencional (linhas pontilhadas) e por micro-ondas (linhas contínuas) a 150 ºC e 10 bar de H_2, solução 40 mM de FRAL, razão mássica FRAL/Cat=1,92, utilizando CPME como solvente. Legenda: Conversão (●) Seletividade FA (♦) Seletividade MF (▲).

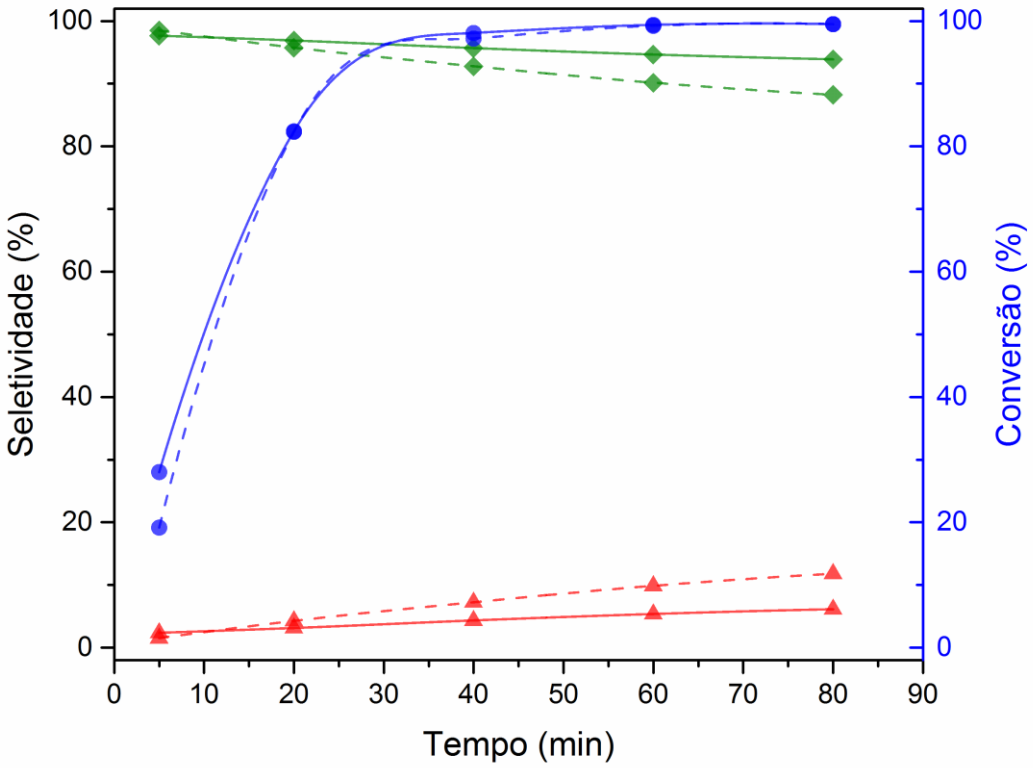


Figura 63 – Comparação entre a hidrogenação de FRAL com o catalisador Cu/TiO_2 sob aquecimento convencional (linhas pontilhadas) e por micro-ondas (linhas contínuas) a 175 ºC e 10 bar de H_2, solução 40 mM de FRAL, razão mássica FRAL/Cat=1,92, utilizando CPME como solvente. Legenda: Conversão (●) Seletividade FA (♦) Seletividade MF (▲).

IV.3 Produção de álcool tetraidrofurfrurílico (THFA)

IV.2.1 Caracterização dos catalisadores

IV.2.1.1 Difração de Raios-X (XRD)

A Figura 64 mostra o difratograma de raios-X para o catalisador 10% Ni/TiO_2, calcinado e reduzido. No caso do difratograma referente ao catalisador calcinado, observa-se um pico difuso característico do óxido de níquel (II) relativo ao plano cristalino (200), no ângulo 2θ=43,1°. Para o catalisador reduzido, dois picos pouco definidos e de baixa intensidade foram observados, indicando partículas relativamente pequenas. Puderam ser identificados picos referentes aos planos (111) e (200) do níquel metálico, nos ângulos 2θ=44,3° e 2θ=51,8°, respectivamente. Aplicando a equação de Scherrer para o plano (111), obtém-se um tamanho médio de partícula de 7,5 nm.

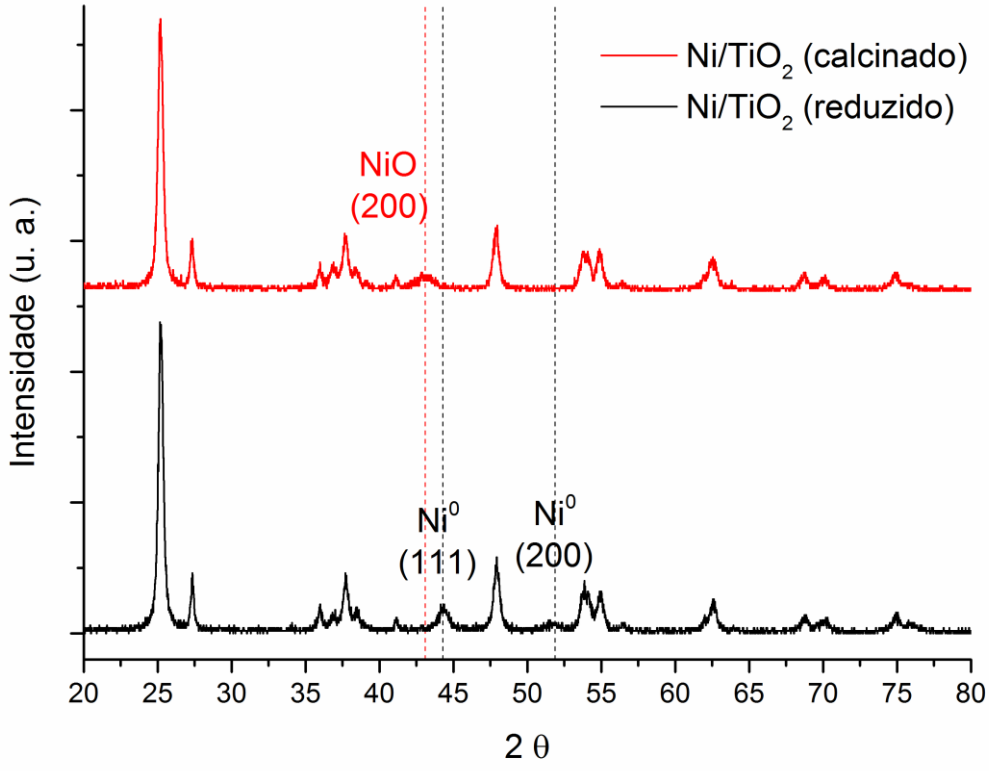


Figura 64 - Difratograma de raios-X para o catalisador 10% Ni/TiO_2 calcinado e reduzido.

IV.2.2 Testes catalíticos

A Figura 65 mostra o perfil de reação completo para o catalisador CuNi/TiO_2 (1:1) a 175 ºC e 10 bar de H_2 no reator de MW, utilizando CPME como solvente. O catalisador mostrou-se ativo, porém apresentou uma atividade inferior quando comparado, nas mesmas condições, com o catalisador monometálico de cobre, Cu/TiO_2, descrito na seção IV.2.2.1. Um rendimento de 82% de FA foi obtido após 180 min de reação, em conjunto com um rendimento de 8% de MF e 5% de THFA. Nota-se que a presença de níquel reduz a seletividade a FA, promovendo as reações subsequentes de hidrogenólise, produzindo MF e de saturação do anel furânico, produzindo THFA. Ainda assim, no caso do catalisador em questão nas condições testadas, o produto predominantemente obtido foi o FA.

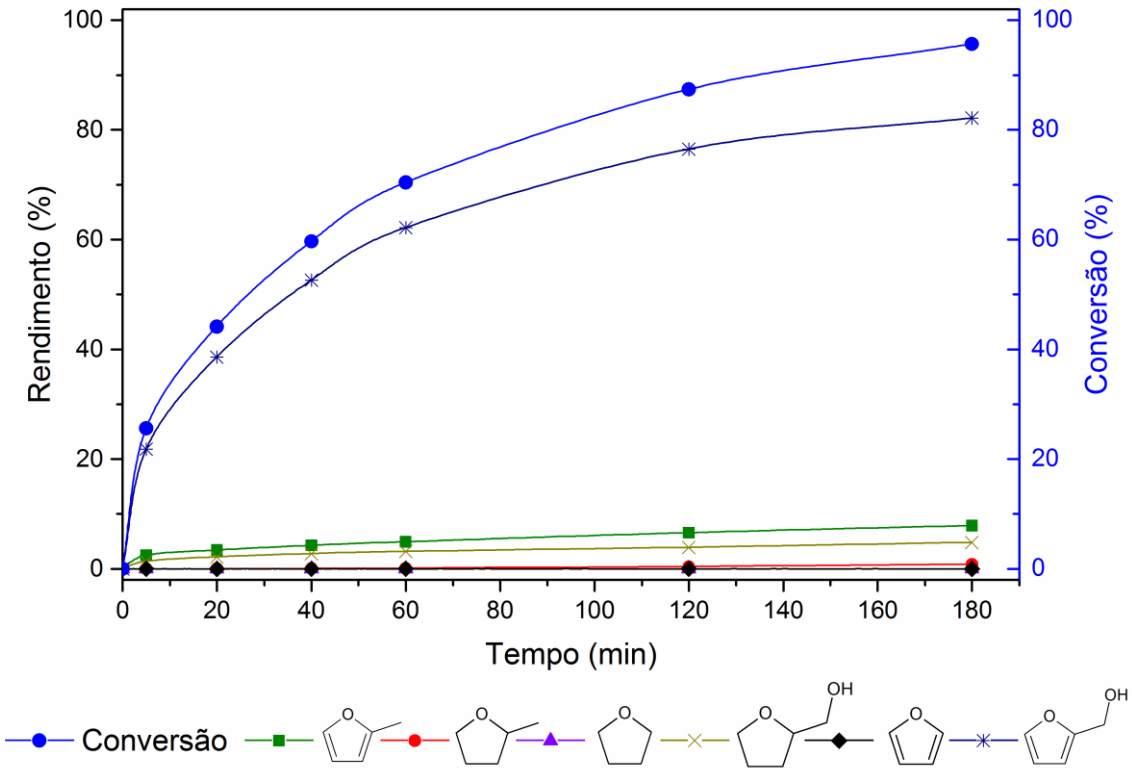


Figura 65 - Perfil de reação para o catalisador 10% CuNi/TiO_2 (1:1) no reator MW e utilizando CPME como solvente. Condições: 175 °C, 10 bar H_2, 5 mL de solução 40 mM de FRAL, razão mássica FRAL/Cat=1,92.

A Figura 66 mostra o perfil de reação completo para o catalisador CuNi/TiO_2 (1:3) a 175 ºC e 10 bar de H_2 no reator de MW, utilizando CPME como solvente. É possível observar à primeira vista que o aumento da proporção de níquel no catalisador bimetálico reflete em um aumento significativo da atividade. Uma conversão completa de FRAL foi obtida após 120 min de reação. Até 60 min de reação, o principal produto produzido foi, novamente, FA,

alcançando um rendimento de 73% do mesmo. Após esse período, o FA produzido começou a ser convertido em THFA através da saturação do anel furânico, tendo alcançado um rendimento de THFA de 78% após 180 min de reação. Uma pequena quantidade de MF foi produzida e, após 120 min de reação, começou a ser convertido lentamente em MTHF via hidrogenação do anel furânico. Conclui-se, portanto, que a presença de níquel possui um efeito positivo na atividade catalítica, bem como na seletividade a THFA.

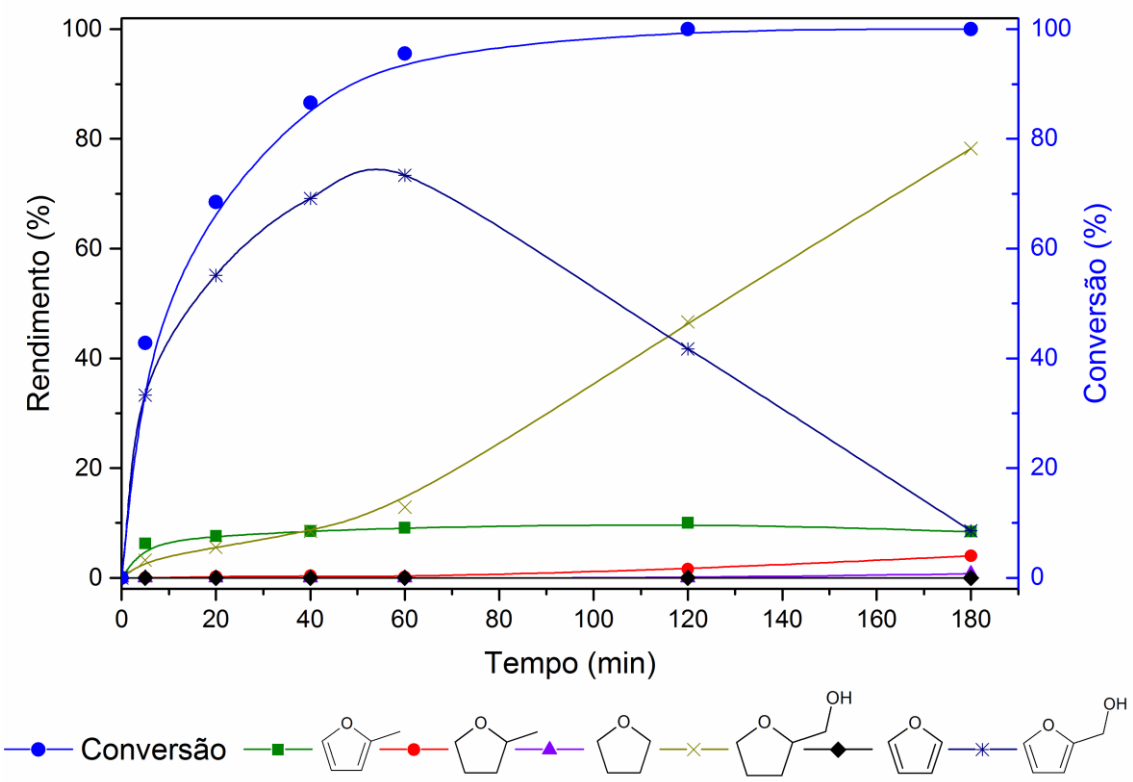


Figura 66 - Perfil de reação para o catalisador 10% CuNi/TiO_2 (1:3) no reator MW e utilizando CPME como solvente. Condições: 175 °C, 10 bar H_2, 5 mL de solução 40 mM de FRAL, razão mássica FRAL/Cat=1,92.

A Figura 67 mostra o perfil de reação completo para o catalisador CuNi/TiO_2 (3:1) a 175 ºC e 10 bar de H_2 no reator de MW, utilizando CPME como solvente. A análise do perfil reacional corrobora a conclusão anterior de que uma maior quantidade de níquel no catalisador se faz necessária quando a produção de THFA é visada. Nesse caso, um maior teor de cobre reflete, novamente, em uma predominância na produção de FA e na falta de habilidade de saturação do anel furânico em períodos curtos de reação. Conforme explicado anteriormente, isso se deve à estrutura de adsorção das moléculas de FRAL e FA na superfície do cobre se dar via o oxigênio, em função das propriedades oxofílicas do mesmo. No caso do níquel, a adsorção se dá com o anel furânico paralelo a superfície o que facilita a saturação do mesmo.

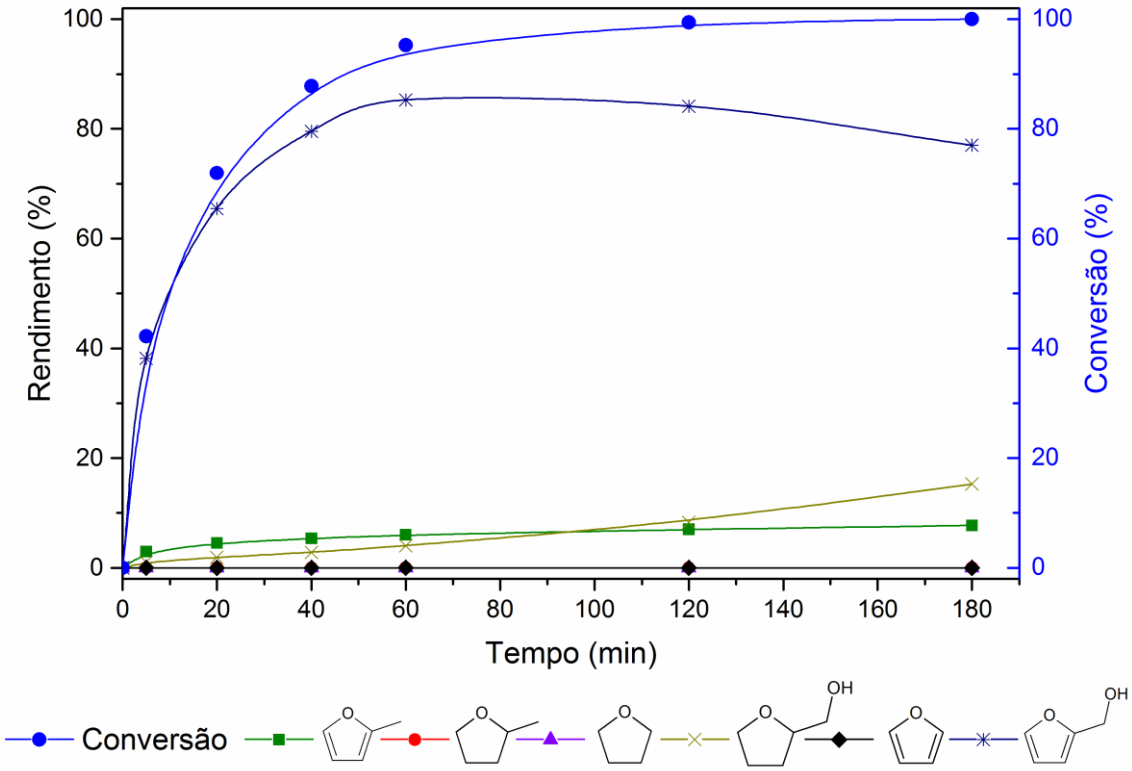


Figura 67 - Perfil de reação para o catalisador 10% CuNi/TiO_2 (3:1) no reator MW e utilizando CPME como solvente. Condições: 175 °C, 10 bar H_2, 5 mL de solução 40 mM de FRAL, razão mássica FRAL/Cat=1,92.

Tendo em vista os resultados anteriores, decidiu-se preparar um catalisador monometálico de níquel de maneira a verificar a seletividade do mesmo para a produção de THFA. A Figura 68 mostra o perfil de reação completo para o catalisador Ni/TiO_2 a 175 ºC e 10 bar de H_2 no reator de MW, utilizando CPME como solvente. É possível observar que o catalisador monometálico de níquel apresenta uma atividade muito superior quando comparado com os bimetálicos, atingindo uma conversão completa de FRAL em apenas 20 min. Nos primeiros momentos de reação, atingiu-se um máximo no rendimento de FA de ~50%, tendo o mesmo sido convertido rapidamente em THFA e MF, o último em menor extensão. Após 20 min de reação um rendimento de THFA de 83% foi obtido. Após esse período, o MF produzido começou a ser convertido em MTHF, atingindo um rendimento máximo de 14% após 60 min de reação.

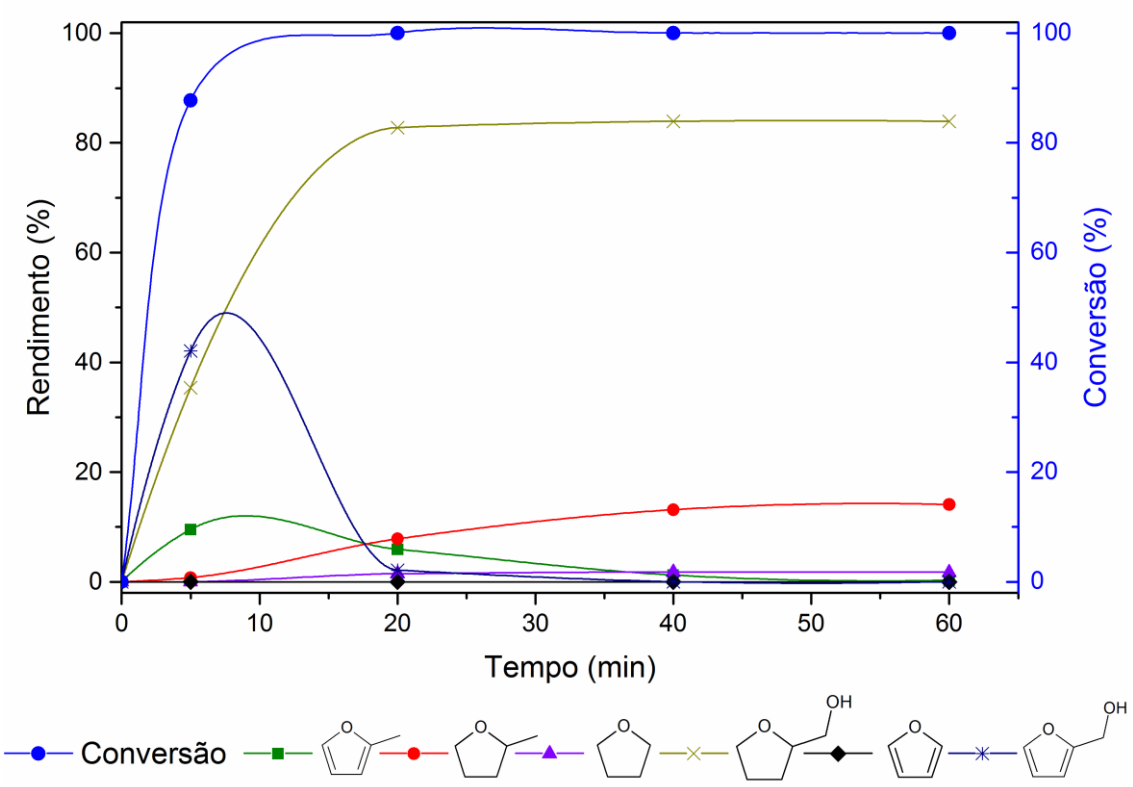


Figura 68 - Perfil de reação para o catalisador 10% Ni/TiO_2 no reator MW e utilizando CPME como solvente. Condições: 175 °C, 10 bar H_2, 5 mL de solução 40 mM de FRAL, razão mássica FRAL/Cat=1,92.

Com a experiência obtida por resultados anteriores na produção de MF e FA, sabe-se que temperaturas mais altas favorecem a reação de hidrogenólise do FA a MF. Dessa forma, uma escolha natural para a próxima etapa foi a de testar o catalisador monometálico Ni/TiO_2 em temperaturas mais baixas, visando ao aumento do rendimento a THFA. A Figura 69 mostra o perfil de reação completo para o catalisador Ni/TiO_2 a 125 ºC e 10 bar de H_2 no reator de MW, utilizando CPME como solvente. Uma conversão total de FRAL foi obtida em 90 min de reação. Nota-se que o rendimento a MF foi drasticamente reduzido nessas condições, limitando-se a somente 1%. Mais ainda, um excelente rendimento a THFA de 96% foi obtido após 120 min de reação. O resultado obtido é particularmente interessante uma vez que altos rendimentos de THFA foram obtidos em apenas uma etapa, partindo de FRAL, e empregando um catalisador verde, livre de cromo e de baixo custo.

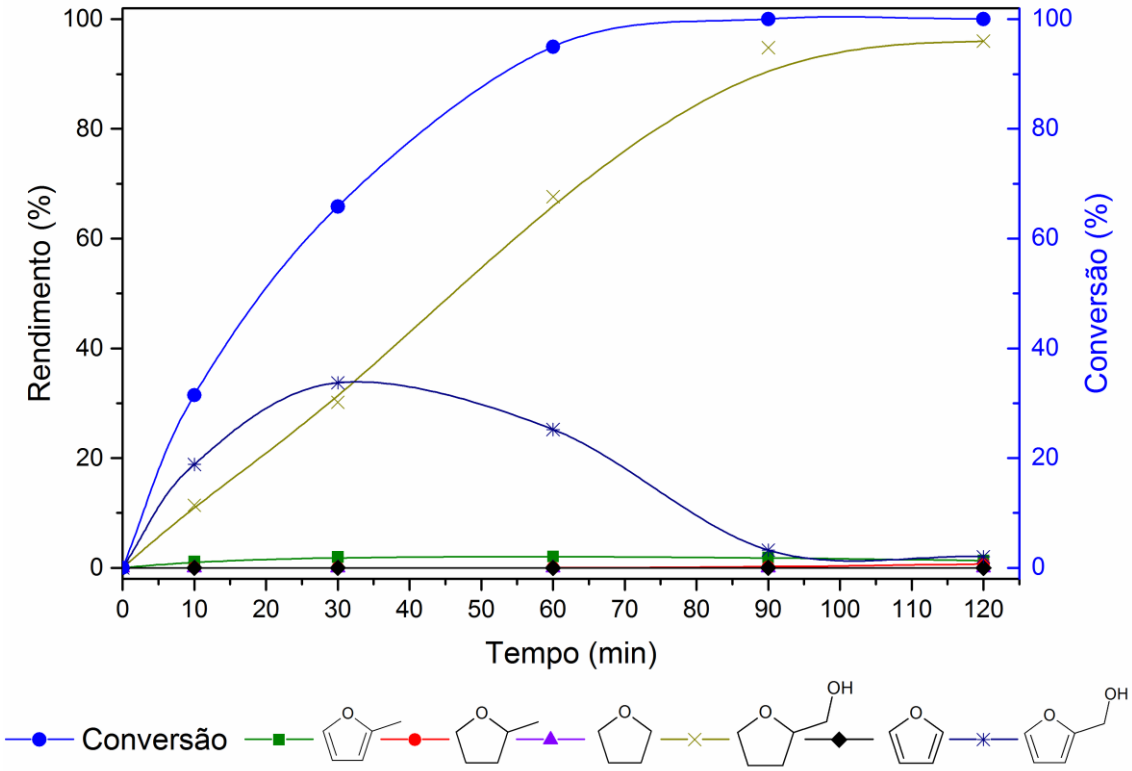


Figura 69 - Perfil de reação para o catalisador 10% Ni/TiO_2 no reator MW e utilizando CPME como solvente. Condições: 125 °C, 10 bar H_2, 5 mL de solução 40 mM de FRAL, razão mássica FRAL/Cat=1,92.

Mesmo com o excelente resultado obtido anteriormente, a necessidade de se trabalhar em condições cada vez mais brandas, reduzindo custos, levou à realização de um teste a temperatura ainda mais baixa. A Figura 70 mostra o perfil de reação completo para o catalisador Ni/TiO_2 a 100 ºC e 10 bar de H_2 no reator de MW, utilizando CPME como solvente. Mesmo nessas condições brandas de temperatura e pressão, uma conversão total de FRAL foi obtida após 240 min de reação. Mais ainda, um rendimento de 97% de THFA foi alcançado, com nenhuma formação de MF. O catalisador Ni/TiO_2, mostrou-se altamente ativo e seletivo para a produção de THFA em uma etapa em condições brandas de reação, o que o torna um promissor candidato a catalisador industrial.

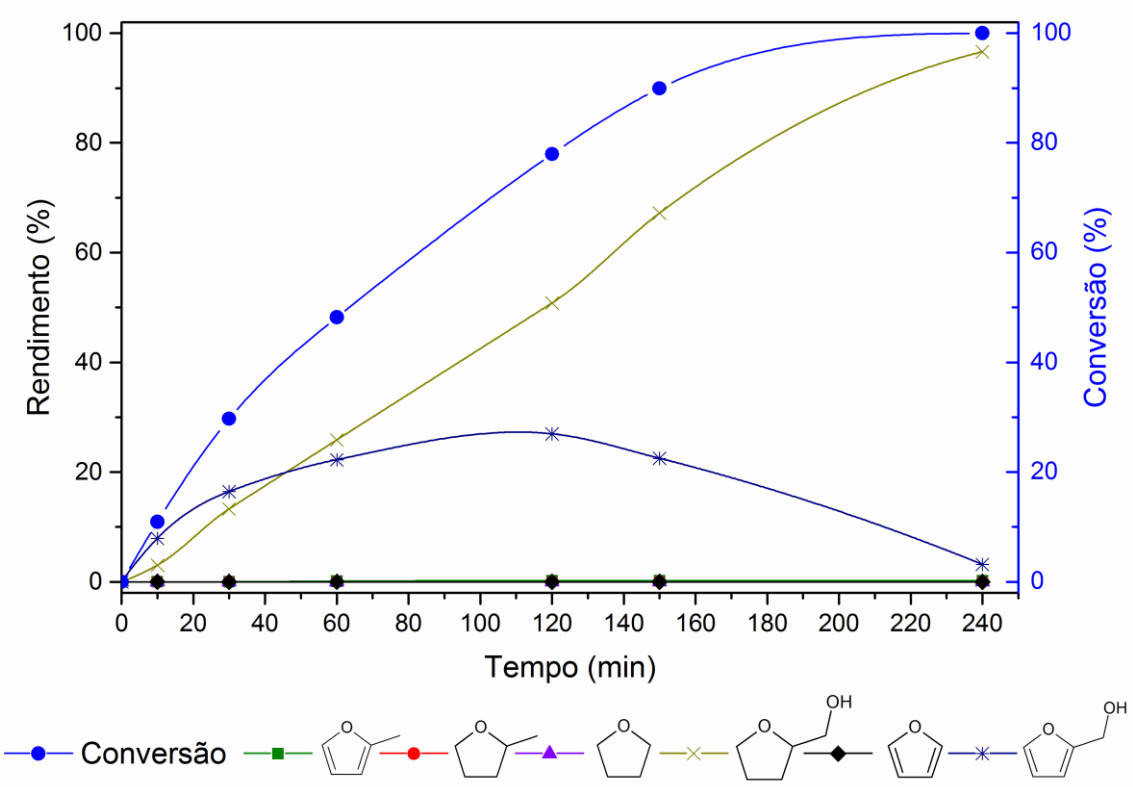


Figura 70 - Perfil de reação para o catalisador 10% Ni/TiO_2 no reator MW e utilizando CPME como solvente. Condições: 100 °C, 10 bar H_2, 5 mL de solução 40 mM de FRAL, razão mássica FRAL/Cat=1,92.

CAPÍTULO VI: CONCLUSÕES E SUGESTÕES

VI.1 Conclusões

A produção de MF se dá, normalmente, a partir do uso de cromito de cobre como catalisador a altas temperaturas (> 250 °C) e pressões de H_2. Conforme mencionado anteriormente, o cromito de cobre é tóxico e, portanto, esforços no sentido de substituir o mesmo vêm sendo realizados. Uma série de catalisadores foi testada para a produção de MF a partir de FRAL, incluindo catalisadores bimetálicos com base em cobre e rutênio. Mostrou-se que catalisadores monometálicos de rutênio, apesar de muito ativos para a hidrogenólise do intermediário produzido, FA, também apresentam grande propensão à saturação do anel furânico, produzindo MTHF e reduzindo a seletividade a MF. Por outro lado, o catalisador bimetálico CuRu/C mostrou-se bastante seletivo para a produção de MF, alcançando um rendimento de MF de 81% a 200 ºC e 20 bar de H_2, porém em um período relativamente longo de reação (540 min). A alta seletividade a MF é um fator crucial para a produção industrial do mesmo, uma vez que a maior parte dos custos associados ao processo advém das etapas de purificação necessárias para sua comercialização. Sendo assim, a combinação das propriedades do cobre e rutênio parece ser uma alternativa interessante quando se visa à produção de MF.

No caso da produção de FA, mostrou-se que um simples método de impregnação fornece um catalisador barato, ativo, estável e sustentável (Cu/TiO_2), que funciona em baixas temperaturas (125 °C) e pressões de H_2 (10 bar) para a hidrogenação seletiva de FRAL a FA. Vale lembrar que, industrialmente, para a hidrogenação em fase líquida, pressões de até 200 atm são utilizadas e que o catalisador empregado é cromito de cobre, extremamente tóxico. Além disso, o uso de metais nobres como alternativa ao cromito de cobre vem sendo largamente estudado, porém os mesmos estão cada vez mais caros e escassos, o que levanta sérias questões quanto à real sustentabilidade do processo. Altos rendimentos (>99%) foram obtidos empregando Cu/TiO_2 como catalisador e CPME como um promissor solvente verde para reações de hidrogenação. Mais ainda, as diferenças no que tange à evolução da reação sob aquecimento convencional e por radiação de micro-ondas foram avaliadas e comparadas em diferentes temperaturas. Observaram-se taxas reacionais muito superiores quando o reator

de micro-ondas foi utilizado em condições brandas. A influência das micro-ondas mostrou-se dependente da temperatura e pode ser explicada por efeitos térmicos localizados. Pode-se concluir que o sistema composto por Cu/TiO_2 como catalisador, CPME como solvente e radiação de micro-ondas como fonte de aquecimento é um sistema eficiente, verde e promissor no que concerne a produção de FA.

O THFA é produzido comercialmente em duas etapas, a primeira consistindo na hidrogenação de FRAL a FA empregando cromito de cobre como catalisador e a segunda, hidrogenando o FA produzido a THFA utilizando Ni Raney. A segunda reação ocorre, industrialmente, em temperaturas de 170-180 ºC a pressões de até 100 bar, com um rendimento de THFA na faixa de 70-80 %. O presente trabalho mostrou que, a partir da utilização de um catalisador de Ni/TiO_2, preparado por impregnação, rendimentos de até 97% a THFA podem ser obtidos a partir da hidrogenação de FRAL em uma única etapa. Mais ainda, as condições de reação para obtenção de tais rendimentos são muito mais brandas do que as empregadas industrialmente, quando a reação é realizada no reator de micro-ondas. Temperaturas da ordem de 100 ºC e uma pressão de apenas 10 bar de H_2, mostraram-se suficientes para o desenrolar da reação. Tais resultados são extremamente interessantes, uma vez que representam uma redução drástica nas condições de reação, bem como a condensação de duas etapas reacionais em apenas uma. Mais ainda, um catalisador barato, livre de metais nobres ou componentes tóxicos foi utilizado.

Finalmente, o aquecimento dielétrico por micro-ondas possui o potencial de se tornar uma grande ferramenta no que tange à otimização das condições de operação, assegurando, ao mesmo tempo, altas taxas reacionais para reações de produtos bioderivados em particular. Além disso, outra grande aplicabilidade de reatores de micro-ondas reside no preparo de novos materiais em tempos curtos com propriedades particulares.

IV.2 Sugestões de trabalhos futuros

- Estudar o efeito da utilização de outros sais precursores de rutênio para o preparo de catalisadores bimetálicos com base em cobre e rutênio visando à produção de MF, de maneira a evitar um possível envenenamento do catalisador pelos íons cloreto residuais. Uma possível alternativa seria o nitrato de nitrosil-rutênio, $Ru(NO)(NO_3)_3$.

- Com base nos resultados obtidos no tópico anterior, estudar o uso de diferentes suportes visando ao aumento da atividade e da seletividade a MF.

- Avaliar a reciclabilidade do catalisador Ni/TiO_2 utilizado na produção de THFA, uma vez que o níquel é notadamente suscetível a sofrer lixiviação em reações em fase líquida.

CAPÍTULO VII: REFERÊNCIAS

1. SOUSA-AGUIAR, E. F. *et al.* Some important catalytic challenges in the bioethanol integrated biorefinery. **Catalysis Today**, v. 234, p. 13-23, 2014.

2. HRONEC, M.; FULAJTAROVÁ, K. Selective transformation of furfural to cyclopentanone. **Catalysis Communications,** v. 24, p. 100-104, 2012.

3. YU, W. *et al.* One-step hydrogenation-esterification of furfural and acetic acid over bifunctional Pd catalysts for bio-oil upgrading. **Bioresour Technol,** v. 102, n. 17, p. 8241-6, 2011.

4. 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.

5. CHHEDA, J. N.; HUBER, G. W.; DUMESIC, J. A. Liquid-phase catalytic processing of biomass-derived oxygenated hydrocarbons to fuels and chemicals. **Angew Chem Int Ed Engl,** v. 46, n. 38, p. 7164-83, 2007.

6. LANGE, J. P. *et al.* Furfural--a promising platform for lignocellulosic biofuels. **ChemSusChem,** v. 5, n. 1, p. 150-66, 2012.

7. NAKAGAWA, Y. *et al.* Total Hydrogenation of Furfural over a Silica-Supported Nickel Catalyst Prepared by the Reduction of a Nickel Nitrate Precursor. **ChemCatChem,** v. 4, n. 11, p. 1791-1797, 2012.

8. ZHANG, H. *et al.* Enhancing the stability of copper chromite catalysts for the selective hydrogenation of furfural with ALD overcoating (II) – Comparison between TiO2 and Al2O3 overcoatings. **Journal of Catalysis,** v. 326, p. 172-181, 2015.

9. BOHRE, A. *et al.* Upgrading Furfurals to Drop-in Biofuels: An Overview. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering,** v. 3, n. 7, p. 1263-1277, 2015.

10. YAN, K. *et al.* 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.

11. ZHENG, H.-Y. *et al.* Towards understanding the reaction pathway in vapour phase hydrogenation of furfural to 2-methylfuran. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical,** v. 246, n. 1-2, p. 18-23, 2006.

12. ANTONETTI, C. *et al.* Hydrothermal Conversion of Giant Reed to Furfural and Levulinic Acid: Optimization of the Process under Microwave Irradiation and Investigation of Distinctive Agronomic Parameters. **Molecules,** v. 20, n. 12, p. 21232-53, 2015.

13. WU, Z. *et al*. Effects of Ultrasound and Microwaves on Selective Reduction: Catalyst Preparation and Reactions. **ChemCatChem,** v. 6, n. 10, p. 2762-2783, 2014.

14. RASPOLLI GALLETTI, A. M. *et al*. Chitosan as biosupport for the MW-assisted synthesis of palladium catalysts and their use in the hydrogenation of ethyl cinnamate. **Applied Catalysis A: General,** v. 468, p. 95-101, 2013.

15. HESSEL, V. *et al*. Industrial applications of plasma, microwave and ultrasound techniques: Nitrogen-fixation and hydrogenation reactions. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification,** v. 71, p. 19-30, 2013.

16. IRFAN, M. *et al.* Microwave-assisted cross-coupling and hydrogenation chemistry by using heterogeneous transition-metal catalysts: an evaluation of the role of selective catalyst heating. **Chemistry,** v. 15, n. 43, p. 11608-18, 2009.

17. VANIER, G. Simple and Efficient Microwave-Assisted Hydrogenation Reactions at Moderate Temperature and Pressure. **Synlett**, n. 1, p. 131-135, 2007.

18. LI, A. Y. *et al.* Microwave-Assisted Synthesis of Magnetic Carboxymethyl Cellulose-Embedded Ag–Fe3O4Nanocatalysts for Selective Carbonyl Hydrogenation. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering,** v. 4, n. 3, p. 965-973, 2016.

19. BARANOWSKA, K.; OKAL, J.; TYLUS, W. Microwave-assisted polyol synthesis of bimetallic RuRe nanoparticles stabilized by PVP or oxide supports (γ-alumina and silica). **Applied Catalysis A: General,** v. 511, p. 117-130, 2016.

20. BLOSI, M. *et al.* Green and easily scalable microwave synthesis of noble metal nanosols (Au, Ag, Cu, Pd) usable as catalysts. **New J. Chem.,** v. 38, n. 4, p. 1401-1409, 2014.

21. SOREK, N. *et al*. The Implications of Lignocellulosic Biomass Chemical Composition for the Production of Advanced Biofuels. **BioScience,** v. 64, n. 3, p. 192-201, 2014.

22. SOMERVILLE, C. Cellulose synthesis in higher plants. **Annu Rev Cell Dev Biol,** v. 22, p. 53-78, 2006.

23. HENDRIKS, A. T.; ZEEMAN, G. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. **Bioresour Technol,** v. 100, n. 1, p. 10-8, 2009.

24. GRAY, M. C.; CONVERSE, A. O.; WYMAN, C. E. Sugar monomer and oligomer solubility. **Applied Biochemistry and Biotechnology,** v. 105, n. 1, p. 179-193, 2003.

25. RITTER, C. E. T.; CAMASSOLA, M., Disponível em: < http://petrofutoficinadebioetanol.blogspot.com.br/ >. Acesso em: 24 mai. 2016.

26. HIMMEL, M. E. *et al.* Biomass Recalcitrance: Engineering Plants and Enzymes for Biofuels Production. **Science,** v. 315, n. 5813, p. 804-807, 2007.

27. SUN, Y.; CHENG, J. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. **Bioresource Technology,** v. 83, n. 1, p. 1-11, 2002.

28. MOSIER, N. *et al.* Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. **Bioresour Technol,** v. 96, n. 6, p. 673-86, 2005.

29. GALBE, M.; ZACCHI, G. Pretreatment of Lignocellulosic Materials for Efficient Bioethanol Production. In: OLSSON, L. (Ed.). **Biofuels**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2007. p.41-65. ISBN 978-3-540-73651-6.

30. ALVIRA, P. *et al.* Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: A review. **Bioresour Technol,** v. 101, n. 13, p. 4851-61, 2010.

31. CARVALHEIRO, F.; DUARTE, L. C.; GÍRIO, F. M. Hemicellulose biorefineries: a review on biomass pretreatments. **Journal of Scientific and Industrial Research,** v. 67, p. 849-864, 2008.

32. VIDAL, P. F.; MOLINIER, J. Ozonolysis of lignin — Improvement of in vitro digestibility of poplar sawdust. **Biomass,** v. 16, n. 1, p. 1-17, 1988.

33. SANCHEZ, C. Lignocellulosic residues: biodegradation and bioconversion by fungi. **Biotechnol Adv,** v. 27, n. 2, p. 185-94, 2009.

34. WU, X. *et al.* Biofuels from Lignocellulosic Biomass. In: SINGH, V. O.e HARVEY, P. S. (Ed.). **Sustainable Biotechnology: Sources of Renewable Energy**. 1. Dordrecht: Springer Netherlands, 2010. p.19-41. ISBN 978-90-481-3295-9.

35. LYND, L. R. *et al*. Microbial Cellulose Utilization: Fundamentals and Biotechnology. **Microbiology and Molecular Biology Reviews,** v. 66, n. 3, p. 506-577, 2002.

36. BHOGESWARARAO, S.; SRINIVAS, D. Catalytic conversion of furfural to industrial chemicals over supported Pt and Pd catalysts. **Journal of Catalysis,** v. 327, p. 65-77, 2015.

37. PELETEIRO, S. *et al.* Furfural production using ionic liquids: A review. **Bioresour Technol,** v. 202, p. 181-91, 2016.

38. WERPY, T.; PETERSEN, G. Top Value Added Chemicals from Biomass: Vol. 1—Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas. **National Renewable Energy Laboratory**, 2004.

39. BOZELL, J. J.; PETERSEN, G. R. Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates—the US Department of Energy's "Top 10" revisited. **Green Chemistry,** v. 12, n. 4, p. 539, 2010.

40. HUBER, G. W.; IBORRA, S.; CORMA, A. Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering. **Chem. Rev.,** v. 106, n. 9, p. 4044-4098, 2006.

41. MARISCAL, R. *et al.* Furfural: a renewable and versatile platform molecule for the synthesis of chemicals and fuels. **Energy Environ. Sci.,** v. 9, n. 4, p. 1144-1189, 2016.

42. MAMMAN, A. S. *et al.* Furfural: Hemicellulose/xylosederived biochemical. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining,** v. 2, n. 5, p. 438-454, 2008.

43. JIMÉNEZ-GÓMEZ, C. P. *et al.* Gas-phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Cu/ZnO catalysts. **Journal of Catalysis,** v. 336, p. 107-115, 2016.

44. PEREZ, R. F.; FRAGA, M. A. Hemicellulose-derived chemicals: one-step production of furfuryl alcohol from xylose. **Green Chemistry,** v. 16, n. 8, p. 3942, 2014.

45. **Furfural Market Analysis, Market Size, Application Analysis, Regional Outlook, Competitive Strategies And Forecasts, 2014 To 2020**. Grand View Research, Inc., 2014. Disponível em: < http://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/furfural-market >. Acesso em: 08 de jun. 2016.

46. **Furfural Market for Furfuryl Alcohol, Solvents, Pharmaceuticals, Chemical Intermediates, and Other Applications - Global Industry Analysis, Size, Share, Growth, Trends and Forecast, 2015 - 2023**. Transparency Market Research, 2015. Disponível em: < http://www.transparencymarketresearch.com/furfural-market.html >. Acesso em: 08 de jun. 2016.

47. ZEITSCH, K. J. **The chemistry and technology of furfural and its many by-products**. Elsevier, 2000. 1-358 ISBN 978-0-444-50351-0.

48. FEATHER, M. S. The conversion of D-xylose and D-glucuronic acid to 2-furaldehyde. **Tetrahedron Letters,** v. 11, n. 48, p. 4143-4145, 1970.

49. HARRIS, D. W.; FEATHER, M. S. Evidence for a C-2→C-1 intramolecular hydrogen-transfer during the acid-catalyzed isomerization of D-glucose to D-fructose. **Carbohydrate Research,** v. 30, n. 2, p. 359-365, 1973.

50. JR., M. J. A. *et al.* Mechanism of formation of 2-furaldehyde from d-xylose. **Carbohydrate Research,** v. 217, n. 18, p. 71-85, 1991.

51. NIMLOS, M. R. *et al.* Energetics of Xylose Decomposition as Determined Using Quantum Mechanics Modeling. **Journal of Physical Chemistry A,** v. 110, n. 42, p. 11824-11838, 2006.

52. KARINEN, R.; VILONEN, K.; NIEMELA, M. Biorefining: heterogeneously catalyzed reactions of carbohydrates for the production of furfural and hydroxymethylfurfural. **ChemSusChem,** v. 4, n. 8, p. 1002-16, 2011.

53. MONTASTRUC, L. *et al.* HEMICELLULOSE BIOREFINERY FOR FURFURAL PRODUCTION ENERGY REQUIREMENT ANALYSIS AND MINIMIZATION. **Journal of Science & Technology for Forest Products and Processes,** v. 1, n. 3, p. 48-53, 2011.

54. DELIDOVICH, I.; LEONHARD, K.; PALKOVITS, R. Cellulose and hemicellulose valorisation: an integrated challenge of catalysis and reaction engineering. **Energy & Environmental Science,** v. 7, n. 9, p. 2803, 2014.

55. JONG, W. D.; MARCOTULLIO, G. Overview of Biorefineries based on Co-Production of Furfural, Existing Concepts and Novel Developments. **International Journal of Chemical Reactor Engineering,** v. 8, n. 1, 2010.

56. GAMES, T. *et al.* Extraction of Furfural with Carbon Dioxide. **Separation Science and Technology,** v. 32, n. 1-4, p. 355-371, 1997.

57. SAITO, T. *et al.* Adsorptive Removal of Organic Acids and Furans from Hydrothermal Treatment Process of Biomass. **Separation Science and Technology,** v. 44, n. 12, p. 2761-2773, 2009.

58. GHOSH, U. K.; PRADHAN, N. C.; ADHIKARI, B. Pervaporative separation of furfural from aqueous solution using modified polyurethaneurea membrane. **Desalination,** v. 252, n. 1–3, p. 1-7, 2010.

59. GHOSH, U. K.; PRADHAN, N. C.; ADHIKARI, B.. Separation of furfural from aqueous solution by pervaporation using HTPB-based hydrophobic polyurethaneurea membranes. **Desalination,** v. 208, n. 1, p. 146-158, 2007.

60. MOREAU, C. *et al.* Selective preparation of furfural from xylose over microporous solid acid catalysts. v. 7, p. 95-99, 1998.

61. DIAS, A.; PILLINGER, M.; VALENTE, A. Dehydration of xylose into furfural over micro-mesoporous sulfonic acid catalysts. **Journal of Catalysis,** v. 229, n. 2, p. 414-423, 2005.

62. FCORMA, A.; IBORRA, S.; VELTY, A. Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals. **Chemical Reviews,** v. 107, n. 6, p. 2411-2502, 2007.

63. LUO, H.; LI, H.; ZHUANG, L. Furfural Hydrogenation to Furfuryl Alcohol over a Novel Ni–Co–B Amorphous Alloy Catalyst. **Chemistry Letters,** v. 30, n. 5, p. 404-405, 2001.

64. TAYLOR, M. J. *et al.* Highly selective hydrogenation of furfural over supported Pt nanoparticles under mild conditions. **Applied Catalysis B: Environmental,** v. 180, p. 580-585, 2016.

65. KULKARNI, S. G. *et al.* Theoretical Evaluation and Experimental Validation of Performance Parameters of New Hypergolic Liquid Fuel Blends with Red Fuming Nitric Acid as Oxidizer. **Propellants, Explosives, Pyrotechnics**, p. NA-NA, 2009.

66. CHEN, X. *et al.* Liquid phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Mo-doped Co-B amorphous alloy catalysts. **Applied Catalysis A: General,** v. 233, n. 1–2, p. 13-20, 2002.

67. KIJEŃSKI, J. *et al.* Platinum deposited on monolayer supports in selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol. **Applied Catalysis A: General,** v. 233, n. 1–2, p. 171-182, 2002.

68. AUDEMAR, M. *et al.* Selective Hydrogenation of Furfural to Furfuryl Alcohol in the Presence of a Recyclable Cobalt/SBA-15 Catalyst. **ChemSusChem,** v. 8, n. 11, p. 1885-91, 2015.

69. RAO, R. S.; BAKER, R. T. K.; VANNICE, M. A. Furfural hydrogenation over carbon-supported copper. **Catalysis Letters,** v. 60, n. 1, p. 51-57, 1999.

70. YING HAO, X. *et al.* A Novel Catalyst for the Selective Hydrogenation of Furfural to Furfuryl Alcohol. **Chemistry Letters,** v. 34, n. 7, p. 1000-1001, 2005.

71. DONG, F. *et al.* Highly dispersed Cu nanoparticles as an efficient catalyst for the synthesis of the biofuel 2-methylfuran. **Catal. Sci. Technol.,** v. 6, n. 3, p. 767-779, 2016.

72. SRIVASTAVA, S. *et al.* Cr-free Co–Cu/SBA-15 catalysts for hydrogenation of biomass-derived α-, β-unsaturated aldehyde to alcohol. **Chinese Journal of Catalysis,** v. 36, n. 7, p. 933-942, 2015.

73. VARGAS-HERNÁNDEZ, D. *et al.* 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.

74. YAN, K. *et al.* A noble-metal free Cu-catalyst derived from hydrotalcite for highly efficient hydrogenation of biomass-derived furfural and levulinic acid. **RSC Advances,** v. 3, n. 12, p. 3853, 2013.

75. SHARMA, R. V. *et al.* Liquid phase chemo-selective catalytic hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol. **Applied Catalysis A: General,** v. 454, p. 127-136, 2013.

76. REDDY, B. M. *et al.* Silica supported transition metal-based bimetallic catalysts for vapour phase selective hydrogenation of furfuraldehyde. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical,** v. 265, n. 1-2, p. 276-282, 2007.

77. NAGARAJA, B. M. *et al.* Vapor phase selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Cu–MgO coprecipitated catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical,** v. 265, n. 1-2, p. 90-97, 2007.

78. 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.

79. MALIGAL-GANESH, R. V. *et al.* A Ship-in-a-Bottle Strategy To Synthesize Encapsulated Intermetallic Nanoparticle Catalysts: Exemplified for Furfural Hydrogenation. **ACS Catalysis,** v. 6, n. 3, p. 1754-1763, 2016.

80. ALDOSARI, O. F. *et al.* Pd–Ru/TiO2catalyst – an active and selective catalyst for furfural hydrogenation. **Catal. Sci. Technol.,** v. 6, n. 1, p. 234-242, 2016.

81. LI, M. *et al.* Selective production of furfuryl alcohol via gas phase hydrogenation of furfural over Au/Al2O3. **Catalysis Communications,** v. 69, p. 119-122, 2015.

82. WU, J. *et al.* Vapor phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over environmentally friendly Cu–Ca/SiO2 catalyst. **Catalysis Communications,** v. 6, n. 9, p. 633-637, 2005.

83. MERLO, A. B. *et al.* Bimetallic PtSn catalyst for the selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol in liquid-phase. **Catalysis Communications,** v. 10, n. 13, p. 1665-1669, 2009.

84. STEVENS, J. G. *et al.* Real-time product switching using a twin catalyst system for the hydrogenation of furfural in supercritical CO2. **Angew Chem Int Ed Engl,** v. 49, n. 47, p. 8856-9, 2010.

85. LI, H. *et al.* Liquid phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over the Fe-promoted Ni-B amorphous alloy catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical,** v. 203, n. 1-2, p. 267-275, 2003.

86. HUANG, W. *et al.* Selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over catalysts prepared via sonochemistry. **Ultrason Sonochem,** v. 14, n. 1, p. 67-74, 2007.

87. SITTHISA, S.; AN, W.; RESASCO, D. E. Selective conversion of furfural to methylfuran over silica-supported NiFe bimetallic catalysts. **Journal of Catalysis,** v. 284, n. 1, p. 90-101, 2011.

88. SCHOLZ, D.; AELLIG, C.; HERMANS, I. Catalytic transfer hydrogenation/hydrogenolysis for reductive upgrading of furfural and 5-(hydroxymethyl)furfural. **ChemSusChem,** v. 7, n. 1, p. 268-75, 2014.

89. CHEN, B. *et al.* Tuning catalytic selectivity of liquid-phase hydrogenation of furfural via synergistic effects of supported bimetallic catalysts. **Applied Catalysis A: General,** v. 500, p. 23-29, 2015.

90. DONG, F. *et al.* Cr-free Cu-catalysts for the selective hydrogenation of biomass-derived furfural to 2-methylfuran: The synergistic effect of metal and acid sites. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical,** v. 398, p. 140-148, 2015.

91. FULAJTÁROVA, K. *et al.* Aqueous phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Pd–Cu catalysts. **Applied Catalysis A: General,** v. 502, p. 78-85, 2015.

92. VILLAVERDE, M. M.; GARETTO, T. F.; MARCHI, A. J. Liquid-phase transfer hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol on Cu–Mg–Al catalysts. **Catalysis Communications,** v. 58, p. 6-10, 2015.

93. YUAN, Q. *et al.* Selective liquid phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol by Ru/Zr-MOFs. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical,** v. 406, p. 58-64, 2015.

94. SRIVASTAVA, S. *et al.* Optimization and Kinetic Studies on Hydrogenation of Furfural to Furfuryl Alcohol over SBA-15 Supported Bimetallic Copper–Cobalt Catalyst. **Catalysis Letters,** v. 145, n. 3, p. 816-823, 2015.

95. JIMÉNEZ-GÓMEZ, C. P. *et al.* Gas-phase hydrogenation of furfural over Cu/CeO2 catalysts. **Catalysis Today,** v. 279, p. 327-338, 2016.

96. SULMONETTI, T. P. *et al.* Vapor phase hydrogenation of furfural over nickel mixed metal oxide catalysts derived from layered double hydroxides. **Applied Catalysis A: General,** v. 517, p. 187-195, 2016.

97. CHEN, X. *et al.* Experimental study for liquid phase selective hydrogenation of furfuryl alcohol to tetrahydrofurfuryl alcohol on supported Ni catalysts. **Chemical Engineering Journal,** v. 126, n. 1, p. 5-11, 2007.

98. LESIAK, M. *et al.* Hydrogenation of furfural over Pd–Cu/Al2O3 catalysts. The role of interaction between palladium and copper on determining catalytic properties. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical,** v. 395, p. 337-348, 2014.

99. YANG, Y. *et al.* Aqueous phase hydrogenation of furfural to tetrahydrofurfuryl alcohol on alkaline earth metal modified Ni/Al2O3. **RSC Adv.,** v. 6, n. 56, p. 51221-51228, 2016.

100. TIKE, M. A.; MAHAJANI, V. V. Kinetics of Liquid-Phase Hydrogenation of Furfuryl Alcohol to Tetrahydrofurfuryl Alcohol over a Ru/TiO2 Catalyst. **Ind. Eng. Chem. Res.,** v. 46, p. 3275-3282, 2007.

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

102. NAKAGAWA, Y.; TOMISHIGE, K. Total hydrogenation of furan derivatives over silica-supported Ni–Pd alloy catalyst. **Catalysis Communications,** v. 12, n. 3, p. 154-156, 2010.

103. KHAN, F.-A.; VALLAT, A.; SÜSS-FINK, G. Highly selective low-temperature hydrogenation of furfuryl alcohol to tetrahydrofurfuryl alcohol catalysed by hectorite-supported ruthenium nanoparticles. **Catalysis Communications,** v. 12, n. 15, p. 1428-1431, 2011.

104. RODIANSONO *et al.* Highly efficient and selective hydrogenation of unsaturated carbonyl compounds using Ni–Sn alloy catalysts. **Catalysis Science & Technology,** v. 2, n. 10, p. 2139, 2012.

105. NAKAGAWA, Y. *et al.* Total Hydrogenation of Furfural and 5-Hydroxymethylfurfural over Supported Pd–Ir Alloy Catalyst. **ACS Catalysis,** v. 4, n. 8, p. 2718-2726, 2014.

106. KING, G. M. *et al.* An Investigation of the Effect of the Addition of Tin to 5%Pd/TiO2 for the Hydrogenation of Furfuryl Alcohol. **ChemCatChem,** v. 7, p. 2122-2129, 2015.

107. LEE, J. *et al.* Stabilizing cobalt catalysts for aqueous-phase reactions by strong metal-support interaction. **Journal of Catalysis,** v. 330, p. 19-27, 2015.

108. LIU, L.-J. *et al.* Hydrogenation in supercritical conditions catalyzed by palladium supported on modified activated carbon. **RSC Adv.,** v. 5, n. 82, p. 66704-66710, 2015.

109. XU, Y. *et al.* In situ hydrogenation of furfural with additives over a RANEY® Ni catalyst. **RSC Adv.,** v. 5, n. 111, p. 91190-91195, 2015.

110. YUAN, Q. *et al.* Room temperature hydrogenation of furfuryl alcohol by Pd/titanate nanotube. **Applied Catalysis A: General,** v. 507, p. 26-33, 2015.

111. LIU, H. *et al.* Efficient hydrogenolysis of biomass-derived furfuryl alcohol to 1,2- and 1,5-pentanediols over a non-precious Cu–Mg3AlO4.5bifunctional catalyst. **Catal. Sci. Technol.,** v. 6, n. 3, p. 668-671, 2016.

112. SANG, S. *et al.* Selective hydrogenation of furfuryl alcohol to tetrahydrofurfuryl alcohol over Ni/γ-Al2O3 catalysts. **Research on Chemical Intermediates,** v. 43, n. 2, p. 1179-1195, 2016.

113. IQBAL, S. *et al.* Conversion of furfuryl alcohol into 2-methylfuran at room temperature using Pd/TiO2 catalyst. **Catalysis Science & Technology,** v. 4, n. 8, p. 2280, 2014.

114. PAN, M. *et al.* Performance comparison of 2-methylfuran and gasoline on a spark-ignition engine with cooled exhaust gas recirculation. **Fuel,** v. 132, p. 36-43, 2014.

115. WEI, H. *et al.* Experimental investigation on the combustion and emissions characteristics of 2-methylfuran gasoline blend fuel in spark-ignition engine. **Applied Energy,** v. 132, p. 317-324, 2014.

116. BURNETT, L. W. *et al.* Production of 2-Methylfuran by Vapor-Phase Hydrogenation of Furfural. **Industrial & Engineering Chemistry,** v. 40, n. 3, p. 502-505, 1948.

117. TRAN, L. S. *et al.* Combustion chemistry and flame structure of furan group biofuels using molecular-beam mass spectrometry and gas chromatography - Part II: 2-Methylfuran. **Combust Flame,** v. 161, n. 3, p. 766-779, 2014.

118. PANAGIOTOPOULOU, P.; MARTIN, N.; VLACHOS, D. G. Effect of hydrogen donor on liquid phase catalytic transfer hydrogenation of furfural over a Ru/RuO2/C catalyst. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical,** v. 392, p. 223-228, 2014.

119. SRIVASTAVA, S.; JADEJA, G. C.; PARIKH, J. A versatile bi-metallic copper–cobalt catalyst for liquid phase hydrogenation of furfural to 2-methylfuran. **RSC Adv.,** v. 6, n. 2, p. 1649-1658, 2016.

120. SRIVASTAVA, S.; JADEJA, G. C.; PARIKH, J. Synergism studies on alumina-supported copper-nickel catalysts towards furfural and 5-hydroxymethylfurfural hydrogenation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical,** v. 426, p. 244-256, 2017.

121. HRONEC, M.; FULAJTAROVÁ, K.; LIPTAJ, T. Effect of catalyst and solvent on the furan ring rearrangement to cyclopentanone. **Applied Catalysis A: General,** v. 437-438, p. 104-111, 2012.

122. YAN, K.; CHEN, A. Efficient hydrogenation of biomass-derived furfural and levulinic acid on the facilely synthesized noble-metal-free Cu–Cr catalyst. **Energy,** v. 58, p. 357-363, 2013.

123. PONEC, V. On the role of promoters in hydrogenations on metals; α,β-unsaturated aldehydes and ketones. **Applied Catalysis A: General,** v. 149, p. 27-48, 1997.

124. IDE, M. S. *et al.* Mechanistic Insights on the Hydrogenation of α,β-Unsaturated Ketones and Aldehydes to Unsaturated Alcohols over Metal Catalysts. **ACS Catalysis,** v. 2, n. 4, p. 671-683, 2012.

125. GRASS, M. E.; RIOUX, R. M.; SOMORJAI, G. A. Dependence of Gas-Phase Crotonaldehyde Hydrogenation Selectivity and Activity on the Size of Pt Nanoparticles (1.7–7.1 nm) Supported on SBA-15. **Catalysis Letters,** v. 128, n. 1, p. 1-8, 2009.

126. MEDLIN, J. W. Understanding and Controlling Reactivity of Unsaturated Oxygenates and Polyols on Metal Catalysts. **ACS Catalysis,** v. 1, n. 10, p. 1284-1297, 2011.

127. NAKAGAWA, Y.; TAMURA, M.; TOMISHIGE, K. Catalytic Reduction of Biomass-Derived Furanic Compounds with Hydrogen. **ACS Catalysis,** v. 3, n. 12, p. 2655-2668, 2013.

128. SITTHISA, S. *et al.* Kinetics and mechanism of hydrogenation of furfural on Cu/SiO2 catalysts. **Journal of Catalysis,** v. 277, n. 1, p. 1-13, 2011.

129. LI, H. *et al.* Microwave irradiation--A green and efficient way to pretreat biomass. **Bioresour Technol,** v. 199, p. 34-41, 2016.

130. PINEIRO, M. *et al.* Microwave irradiation as a sustainable tool for catalytic carbonylation reactions. **Inorganica Chimica Acta,** v. 455, p. 364-377, 2017.

131. MINGOS, D. M. P. The applications of microwaves in chemical syntheses. **Research on Chemical Intermediates,** v. 20, n. 1, p. 85-91, 1994.

132. DE LA HOZ, A.; DIAZ-ORTIZ, A.; MORENO, A. Microwaves in organic synthesis. Thermal and non-thermal microwave effects. **Chem Soc Rev,** v. 34, n. 2, p. 164-78, 2005.

133. KAPPE, C. O.; PIEBER, B.; DALLINGER, D. Microwave effects in organic synthesis: myth or reality? **Angew Chem Int Ed Engl,** v. 52, n. 4, p. 1088-94, 2013.

134. ANUMOL, E. A. *et al.* New Insights into Selective Heterogeneous Nucleation of Metal Nanoparticles on Oxides by Microwave-Assisted Reduction: Rapid Synthesis of High-Activity Supported Catalysts. **ACS Nano,** v. 5, n. 10, p. 8049-8061, 2011.

135. GAWANDE, M. B. *et al.* Microwave-assisted chemistry: synthetic applications for rapid assembly of nanomaterials and organics. **Acc Chem Res,** v. 47, n. 4, p. 1338-48, 2014.

136. HELLER, E.; LAUTENSCHLÄGER, W.; HOLZGRABE, U. Microwave-enhanced hydrogenations at medium pressure using a newly constructed reactor. **Tetrahedron Letters,** v. 46, n. 8, p. 1247-1249, 2005.

137. ZHANG, X.; O. HAYWARD, D.; MICHAEL P. MINGOS, D. Apparent equilibrium shifts and hot-spot formation for catalytic reactions induced by microwave dielectric heating. **Chemical Communications**, n. 11, p. 975-976, 1999.

138. WASHINGTON II, A. L.; STROUSE, G. F. Microwave Synthesis of CdSe and CdTe Nanocrystals in Nonabsorbing Alkanes. **Journal of the American Chemical Society,** v. 130, n. 28, p. 8916-8922, 2008.

139. ROMANO, P. N. *et al.* Microwave-AssistedSelective Hydrogenation of Furfural to Furfuryl Alcohol Employing aGreen and Noble Metal-Free Copper Catalyst. **ChemSusChem,** v. 9, p. 3387-3392, 2016.

140. TU, W.; LIU, H. Rapid synthesis of nanoscale colloidal metal clusters by microwave irradiation. **Journal of Materials Chemistry,** v. 10, p. 2207-2211, 2000.

141. SPONCHIA, G. *et al.* Mesoporous silica nanoparticles with tunable pore size for tailored gold nanoparticles. **Journal of Nanoparticle Research,** v. 16, n. 2, 2014.

142. ANTONETTI, C. *et al.* Novel microwave synthesis of ruthenium nanoparticles supported on carbon nanotubes active in the selective hydrogenation of p-chloronitrobenzene to p-chloroaniline. **Applied Catalysis A: General,** v. 421-422, p. 99-107, 2012.

143. ZENG, H. S. *et al.* Effect of Methanation of Active Carbon Support on the Barium-Promoted Ruthenium Catalyst for Ammonia Synthesis. **Catalysis Letters,** v. 76, n. 3, p. 193-199, 2001.

144. DENG, W. *et al.* Conversion of Cellulose into Sorbitol over Carbon Nanotube-Supported Ruthenium Catalyst. **Catalysis Letters,** v. 133, n. 1-2, p. 167-174, 2009.

145. SALAZAR, J. B. *et al.* Selective production of 1,2-propanediol by hydrogenolysis of glycerol over bimetallic Ru–Cu nanoparticles supported on TiO2. **Applied Catalysis A: General,** v. 482, p. 137-144, 2014.

146. ATHAWALE, A. A. *et al.* Synthesis of CTAB–IPA reduced copper nanoparticles. **Materials Chemistry and Physics,** v. 91, n. 2-3, p. 507-512, 2005.

147. DANG, T. M. D. *et al.* Synthesis and optical properties of copper nanoparticles prepared by a chemical reduction method. **Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology,** v. 2, n. 1, p. 015009, 2011.

148. DENG, D. *et al.* Copper nanoparticles: aqueous phase synthesis and conductive films fabrication at low sintering temperature. **ACS Appl Mater Interfaces,** v. 5, n. 9, p. 3839-46, 2013.

149. WATANABE, K. The toxicological assessment of cyclopentyl methyl ether (CPME) as a green solvent. **Molecules,** v. 18, n. 3, p. 3183-94, 2013.

150. CAMPOS MOLINA, M. J. *et al.* Cyclopentyl methyl ether: a green co-solvent for the selective dehydration of lignocellulosic pentoses to furfural. **Bioresour Technol,** v. 126, p. 321-7, 2012.

151. WATANABE, K.; YAMAGIWA, N.; TORISAWA, Y. Cyclopentyl Methyl Ether as a New and Alternative Process Solvent. **Organic Process Research & Development,** v. 11, n. 2, p. 251-258, 2007.

152. ANTONUCCI, V. *et al.* Toxicological Assessment of 2-Methyltetrahydrofuran and Cyclopentyl Methyl Ether in Support of Their Use in Pharmaceutical Chemical Process Development. **Organic Process Research & Development,** v. 15, n. 4, p. 939-941, 2011.

153. GOZLAN, C. *et al.* Catalytic reductive cleavage of methyl α-d-glucoside acetals to ethers using hydrogen as a clean reductant. **RSC Adv.,** v. 4, n. 92, p. 50653-50661, 2014.

154. HFAIEDH, A. *et al.* Eco-friendly solvents for palladium-catalyzed desulfitative C-H bond arylation of heteroarenes. **ChemSusChem,** v. 8, n. 10, p. 1794-804, 2015.

155. SAKAMOTO, S. Contribution of Cyclopentyl Methyl Ether (CPME) to Green Chemistry. **Chim. Oggi,** v. 31, n. 6, p. 24-27, 2013.

156. REYES, P. *et al.* SELECTIVE HYDROGENATION OF FURFURAL ON Ir/TiO2 CATALYSTS. **Quimica Nova,** v. 33, n. 4, p. 777-780, 2010.

157. LINDSTRÖM, B.; PETTERSSON, L. J. Deactivation of copper-based catalysts for fuel cell applications. **Catalysis Letters,** v. 74, n. 1, p. 27-30, 2001.

158. RAJKHOWA, T.; MARIN, G. B.; THYBAUT, J. W. Quantifying the dominant factors in Cu catalyst deactivation during glycerol hydrogenolysis. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 2017.

159. PRADHAN, A. C.; PARIDA, K. M.; NANDA, B. Enhanced photocatalytic and adsorptive degradation of organic dyes by mesoporous Cu/Al2O3-MCM-41: intra-particle mesoporosity, electron transfer and OH radical generation under visible light. **Dalton Trans,** v. 40, n. 28, p. 7348-56, 2011.

160. TAYEBEE, R. *et al.* A novel inorganic-organic nanohybrid material H4SiW12O40/pyridino-MCM-41 as efficient catalyst for the preparation of 1-amidoalkyl-2-naphthols under solvent-free conditions. **Dalton Trans,** v. 44, n. 20, p. 9596-609, 2015.

161. YANG, Y. *et al.* The oxidizing pretreatment-mediated autoreduction behaviour of cobalt nanoparticles supported on ordered mesoporous carbon for Fischer–Tropsch synthesis. **Catalysis Science & Technology,** v. 4, n. 3, p. 717, 2014.

162. XIONG, H. *et al.* Autoreduction and Catalytic Performance of a Cobalt Fischer-Tropsch Synthesis Catalyst Supported on Nitrogen-Doped Carbon Spheres. **ChemCatChem,** v. 2, n. 5, p. 514-518, 2010.

163. CHEN, W. *et al.* Facile Autoreduction of Iron Oxide/Carbon Nanotube Encapsulates. **Journal of the American Chemical Society,** v. 128, n. 10, p. 3136-3137, 2006.

164. DELANNOY, L. *et al.* Selective hydrogenation of butadiene over TiO2 supported copper, gold and gold-copper catalysts prepared by deposition-precipitation. **Phys Chem Chem Phys,** v. 16, n. 48, p. 26514-27, 2014.

165. ÁGUILA, G. *et al.* Effect of copper species and the presence of reaction products on the activity of methane oxidation on supported CuO catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental,** v. 77, n. 3-4, p. 325-338, 2008.

166. LIU, Z.; AMIRIDIS, M. D.; CHEN, Y. Characterization of CuO Supported on Tetragonal ZrO2 Catalysts for N2O Decomposition to N2. **The Journal of Physical Chemistry B,** v. 109, n. 3, p. 1251-1255, 2005.

167. DELK, F. S.; VĀVERE, A. Anomalous metal-support interactions in CuTiO2 catalysts. **Journal of Catalysis,** v. 85, n. 2, p. 380-388, 1984.

168. WANG, B. *et al.* Remarkable crystal phase effect of Cu/TiO2catalysts on the selective hydrogenation of dimethyl oxalate. **RSC Adv.,** v. 5, n. 37, p. 29040-29047, 2015.

169. LYKHACH, Y. *et al.* Counting electrons on supported nanoparticles. **Nat Mater,** v. 15, n. 3, p. 284-8, 2016.

170. CAMPBELL, C. T. Catalyst-support interactions: Electronic perturbations. **Nat Chem,** v. 4, n. 8, p. 597-8, 2012.

171. BAGHERI, S.; MUHD JULKAPLI, N.; BEE ABD HAMID, S. Titanium dioxide as a catalyst support in heterogeneous catalysis. **ScientificWorldJournal,** v. 2014, p. 727496, 2014.