



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Faculdade de Engenharia Química

CARLOS ALBERTO SEPÚLVEDA LANZIANO

ESTUDO DE CATALISADORES DE NÍQUEL SUPORTADO EM TITÂNIA NA REAÇÃO
DE HIDROGENAÇÃO DE ÁCIDO LEVULÍNICO PARA γ -VALEROLACTONA EM
FASE AQUOSA

CAMPINAS
2018

CARLOS ALBERTO SEPÚLVEDA LANZIANO

ESTUDO DE CATALISADORES DE NÍQUEL SUPORTADO EM TITÂNIA NA REAÇÃO
DE HIDROGENAÇÃO DE ÁCIDO LEVULÍNICO PARA γ -VALEROLACTONA EM
FASE AQUOSA

*Tese apresentada à Faculdade de Engenharia
Química da Universidade Estadual de
Campinas como parte dos requisitos exigidos
para a obtenção do título de Doutor em
ENGENHARIA QUÍMICA*

Orientador: PROF. DR. REGINALDO GUIRARDELLO (UNICAMP/FEQ)
Coorientadora: DRA. CRISTIANE BARBIERI RODELLA (CNPEM/LNLS)

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE
DEFENDIDA PELO ALUNO CARLOS ALBERTO SEPÚLVEDA
LANZIANO, E ORIENTADA PELO PROF. DR. REGINALDO
GUIRARDELLO (UNICAMP/FEQ)

CAMPINAS
2018

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): CAPES, 33003017034P8

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

Se63e Sepulveda Lanziano, Carlos Alberto, 1987-
Estudo de catalisadores de níquel suportado em titânia na reação de hidrogenação de ácido levulínico para γ -valerolactona em fase aquosa / Carlos Alberto Sepúlveda Lanziano. – Campinas, SP : [s.n.], 2018.

Orientador: Reginaldo Guirardello.
Coorientador: Cristiane Rodella.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Hidrogenação. 2. Níquel. 3. Cinética. 4. Biomassa. 5. Catalisadores. I. Guirardello, Reginaldo. II. Rodella, Cristiane. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Study of titania-supported nickel catalysts for the hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone in aqueous phase

Palavras-chave em inglês:

Hydrogenation

Nickel

Kinetic

Biomass

Catalysts

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Doutor em Engenharia Química

Banca examinadora:

Reginaldo Guirardello [Orientador]

Elizabete Jordão

Raphael Soeiro Suppino

Adriana Barbosa Santos

Ricardo Reis Soares

Data de defesa: 17-08-2018

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Tese defendida por Carlos Alberto Sepúlveda Lanziano e aprovada em 17 de Agosto de 2018 pela Comissão Examinadora constituída pelos Doutores:

Prof. Dr. Reginaldo Guirardello (UNICAMP)

Prof. Dra. Elizabete Jordão (UNICAMP)

Prof. Dr. Raphael Soeiro Suppino (UNICAMP)

Prof. Dra. Adriana Barbosa Santos (UNESP)

Prof. Dr. Ricardo Reis Soares (UFU)

A Ata da Defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

Campinas - São Paulo
Agosto/2018

A meu pai e minha mãe

Agradecimentos

Gostaria de agradecer ao Prof. Reginaldo Guirardello por permitir-me participar de seu grupo e por sua orientação. Pelos mesmos motivos, esse agradecimento é estendido à Dra. Cristiane Rodella por seu contínuo acompanhamento e orientação durante a realização do doutorado. Igualmente ao Dr. Dean Barrett e Dra. Silvia Moya, seus comentários em diversos momentos ajudaram a direcionar o projeto num bom rumo. E como não agradecer a Glauco Leal, durante os múltiplos cafés e discussões sobre futebol, sempre houve tempo para ir discutindo os resultados dos diversos experimentos.

Também gostaria de agradecer ao CNPEM e seus funcionários pelo fornecimento da infraestrutura para a realização do projeto, em especial a Simone Betim e Natalia Moreno. Igualmente, à UNICAMP e FEQ, a seus professores e funcionários. À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de estudos durante o doutorado. E aos professores que participaram nas bancas de qualificação e de defesa por seus comentários para melhorar a qualidade da tese.

Um agradecimento especial a Cindy, por seu amor, acompanhamento, paciência e ânimo, sem isso tivesse sido difícil a elaboração da tese.

Resumo

A procura por fontes alternativas e substitutos de produtos químicos de origem fóssil fomenta o estudo de catalisadores heterogêneos que contribuam à viabilização da produção sustentável de derivados da biomassa, como por exemplo a γ -valerolactona entre outros. Nesse contexto, teve-se como objetivo preparar e caracterizar catalisadores de níquel suportado em titânia e avaliar o seu desempenho na reação de hidrogenação de ácido levulínico para γ -valerolactona em água com hidrogênio molecular. Os métodos utilizados durante o estudo incluíram a síntese de titânia via método sol-gel e deposição do níquel via método de deposição-precipitação por eliminação do agente complexante. A ativação do catalisador foi sob fluxo de hidrogênio, na qual a temperatura de ativação e a etapa de calcinação do catalisador foram estudadas com experimentos que avaliaram a estabilidade do níquel em condição de reação. Os materiais foram caracterizados por difração de raios-X, *ex-situ* e *in-situ*, oxidação e redução a temperatura programada, espectroscopia de raios-X por dispersão em energia e fisissorção de nitrogênio. Realizaram-se testes catalíticos com os catalisadores em reator em batelada e com um catalisador com teor mássico de níquel de 35 % avaliou-se o efeito da temperatura de reação (150 °C, 175 °C e 200 °C), pressão de hidrogênio (1,03 MPa, 2,07 MPa e 3,1 MPa a 30 °C) e concentração de ácido levulínico (169 mol m^{-3} , 290 mol m^{-3} e 410 mol m^{-3}) na taxa de reação. As substâncias em solução foram analisadas por cromatografia gasosa. Diferentes modelos de taxa de reação derivadas da abordagem LHHW foram avaliados para descrever a cinética de reação. Os resultados indicaram que realizar a ativação do catalisador a temperatura de 400 °C sem etapa previa de calcinação melhora a estabilidade do níquel metálico na condição de reação. Essa condição de ativação não afetou a estrutura cristalina da titânia e os catalisadores ativados preservaram as propriedades texturais do suporte. Os graus de redução dos catalisadores preparados estiveram entre 65 % a 75 %. Com esses materiais foram atingidas conversões do ácido levulínico de 100 % (200 °C, 290 mol m^{-3}) e seletividades de 96,5 %. A reação ocorreu via ácido 4-hidroxipentanóico, que permaneceu em solução, em equilíbrio com a γ -valerolactona. Em todas as condições testadas, maiores pressões de hidrogênio levaram a maiores taxas de reação, enquanto que o efeito da concentração do ácido levulínico foi menos significativo. As produtividades máximas com o catalisador de teor mássico de 35 % foram de $0,050 \text{ mol}_{\text{gvl}} \text{ g}_m^{-1} \text{ h}^{-1}$ e $0,053 \text{ mol}_{\text{gvl}} \text{ g}_m^{-1} \text{ h}^{-1}$ na condição de 200 °C e pressões de hidrogênio de 2,3 MPa e 5,4 MPa, respectivamente. A cinética de reação foi representada pelo modelo derivado de considerar a reação na superfície como a etapa determinante e adsorção não dissociativa do hidrogênio, que compete na adsorção com o ácido levulínico e a γ -valerolactona. Com esse modelo determinou-se uma energia de ativação de $(47,0 \pm 1,2) \text{ kJ mol}^{-1}$ para a etapa de hidrogenação do ácido levulínico para ácido 4-hidroxipentanóico. Desta forma, concluí-se que os catalisadores preparados são estáveis, ativos e altamente seletivos a γ -valerolactona e que a taxa de hidrogenação é explicada por uma cinética de adsorção competitiva, entre o ácido levulínico, o hidrogênio e a γ -valerolactona, na qual a etapa determinante é a formação do ácido 4-hidroxipentanóico.

Palavras chave: γ -valerolactona, ácido levulínico, hidrogenação, catalise heterogênea, níquel, titânia, estudo cinético, conversão de biomassa.

Abstract

The search for alternative sources and substitutes of chemicals derived from fossil-based feedstocks promotes studies of heterogeneous catalysts to boost the feasibility of the sustainable production of biomass derivatives, such as γ -valerolactone among others. In this context, the objective of this study was to prepare and characterize titania-supported nickel catalysts and evaluate their performance in the reaction of hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone in water using molecular hydrogen. The used methods includes the synthesis of titania via sol-gel method and nickel deposition by deposition-precipitation via removal of the complexing agent. The nickel was activated in flow of hydrogen, the temperature of reduction and the calcination step were evaluated with experiments at condition of reaction to study the stability of the catalyst. The solids were characterized by X-ray Diffraction, ex-situ and in-situ, Temperature Programmed Reduction and Oxidation, Energy-dispersive X-ray Spectroscopy and Nitrogen Physisorption. Catalytic tests were carried out in a batch reactor, a catalyst ($w_{\text{Ni}} = 35\%$) was used to evaluate the effect of the temperature of reaction (150 °C, 175 °C and 200 °C), pressure of hydrogen (1.03 MPa, 2.07 MPa and 3.1 MPa) and levulinic acid concentration (169 mol m⁻³, 290 mol m⁻³ and 410 mol m⁻³) on the reaction rate. The substances in solution were analyzed by gas chromatography. The LHHW approach was used to describe the kinetics of the reaction. The results showed that activating the catalyst at 400 °C without calcination step improves the nickel stability at condition of reaction. In that condition, the crystalline structure of the titania was not affected and the catalysts preserved the textural properties of the support. The reduction degree of the catalysts were between 65 % and 75 %. The catalyst was able to convert levulinic acid completely (200 °C, 290 mol m⁻³) with 96.5 % of selectivity to γ -valerolactone. The path of reaction was via 4-hydroxypentanoic acid, which remained in solution at equilibrium with the γ -valerolactone. In all tested conditions, higher hydrogen pressure increases the reaction rate. The levulinic acid concentration effect was less significant. The maximum productivities were 0.050 mol_{gvl} g_m⁻¹ h⁻¹ and 0.053 mol_{gvl} g_m⁻¹ h⁻¹ at 200 °C and hydrogen pressures of 2.3 MPa and 5.4 MPa, respectively. The kinetics of reaction was represented by a model obtained considering the reaction over the surface was the determinant step, the non-dissociative adsorption of hydrogen and the competitive adsorption among hydrogen, levulinic acid and γ -valerolactone. With that model, the activation energy of the levulinic acid to 4-hydroxypentanoic acid step was (47.0 ± 1.2) kJ mol⁻¹. Therefore, It was concluded that the catalysts prepared were stables, actives and selectives to γ -valerolactone and that the determinant step is the hydrogenation reaction of the levulinic acid to 4-hydroxypentanoic acid.

Keywords: γ -valerolactone, levulinic acid, hydrogenation, heterogeneous catalysis, nickel, titania, kinetic study, biomass conversion.

Lista de Figuras

Figura 1 -	Fórmula estrutural da γ -valerolactona.	28
Figura 2 -	Fórmula estrutural do ácido levulínico.	29
Figura 3 -	Rotas de formação do ácido levulínico a partir de celulose e hemicelulose .	30
Figura 4 -	Fórmula estrutural do ácido levulínico e levulinato de alquila	32
Figura 5 -	Rotas da formação de γ -valerolactona por hidrogenação de ácido levulínico	34
Figura 6 -	Representação poliédrica das estruturas principais da titânia, rutilo, brucita e anatásio	40
Figura 7 -	Rota de formação da γ -valerolactona através do ácido 4-hidroxipentanóico .	41
Figura 8 -	Constante da lei de Henry em função da Temperatura para H_2 em água . .	43
Figura 9 -	Planejamento experimental CCF	53
Figura 10 -	A. Difrátogramas de raios-X dos catalisadores preparados sob diferentes processos de calcinação e/ou redução. B. Sobreposição dos picos em torno de $51,8^\circ$ de níquel de todas as amostras caracterizadas por XRD para comparação	63
Figura 11 -	Derivada da massa com a temperatura sob atmosfera de oxigênio dos materiais com fração mássica de níquel de 35 %	63
Figura 12 -	Difrátogramas de raios-X dos materiais após 0 h, 0,5 h, 1 h, 2 h e 3 h de teste em condições hidrotérmicas	66
Figura 13 -	Tamanho médio de cristalito de níquel dos materiais 35Ni-TiO ₂ -300-320, 35Ni-TiO ₂ -320, 35Ni-TiO ₂ -300-400 e 35Ni-TiO ₂ -400, <i>fresh</i> e após 0, 0.5, 1, 2 e 3 h de experimento em condições hidrotérmicas	67
Figura 14 -	Derivada da massa com o tempo em função da temperatura obtida da análise por TPO dos materiais de 35Ni-TiO ₂ ativados em condições diferentes antes do experimento (<i>fresh</i>) e após 0 h, 0,5 h, 1 h, 2 h e 3 h de experimento em condições hidrotérmicas	68

Figura 15 - Consumo de oxigênio na análise por TPO como função do tempo de experimento em condições de reação dos materiais 35Ni-TiO ₂ -300-320, 35Ni-TiO ₂ -320, 35Ni-TiO ₂ -300-400 e 35Ni-TiO ₂ -400	69
Figura 16 - Perfis da análise por redução a temperatura programada (TPR) das amostras 5Ni-TiO ₂ , 23Ni-TiO ₂ e 35Ni-TiO ₂	71
Figura 17 - Perfis da análise por oxidação a temperatura programada das amostras 5Ni-TiO ₂ -400, 23Ni-TiO ₂ -400 e 35Ni-TiO ₂ -400	72
Figura 18 - Difratoformas de raios-X de diferentes amostras de Ni-TiO ₂ com diferente teor mássico de níquel	73
Figura 19 - Difratoformas de raios-X <i>in situ</i> das amostras de Ni-TiO ₂ , com diferentes teores mássicos de Níquel durante o processo de ativação: A. 5Ni-TiO ₂ -400; B. 23Ni-TiO ₂ -400 e C. 35Ni-TiO ₂ -400	74
Figura 20 - Difração de raios-X <i>in situ</i> das amostras de Ni-TiO ₂ , com diferentes teores mássicos de Ni, durante o processo de ativação: A. 5Ni-TiO ₂ -400; B. 23Ni-TiO ₂ -400 e C. 35Ni-TiO ₂ -400	75
Figura 21 - Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ a -196°C e curva da distribuição de poros determinadas pelo método BJH	76
Figura 22 - Rendimento a γ -valerolactona com catalisadores Ni-TiO ₂ -400 com diferentes teores mássicos de níquel	77
Figura 23 - Cromatograma exemplo de uma alíquota	78
Figura 24 - Balanço de quantidades de carbonos das alíquotas analisadas em relação à quantidade inicial	80
Figura 25 - Conversão e rendimento a γ -valerolactona em função do tempo de reação nos testes catalíticos realizados a 150 °C, 175 °C e 200 °C	82
Figura 26 - Rendimento e seletividade a γ -valerolactona em função da conversão do ácido levulínico para as reações realizadas a 150 °C, 175 °C e 200 °C	83
Figura 27 - Efeitos em dois níveis da temperatura de reação, pressão de hidrogênio e concentração do ácido levulínico na taxa inicial de reação	86
Figura 28 - Curvatura dos efeitos da concentração inicial de ácido levulínico, pressão de hidrogênio e temperatura de reação na taxa inicial de reação	87
Figura 29 - Reação de hidrogenação de ácido levulínico para γ -valerolactona via ácido 4-hidroxipentanóico	89

Figura 30 - Tipos de sítios considerados. Sítio 1: sítio metálico ou ácido (l_1) de adsorção do ácido levulínico e outras moléculas, sítio 2: sítio metálico (l_2) de adsorção do hidrogênio e sítio 3: sítio ácido (l_3)	91
Figura 31 - Regiões de confiança dos parâmetros otimizados do Modelo 11	109
Figura 32 - Ajuste do Modelo 11 aos dados experimentais obtidos a 150 °C, 175 °C e 200 °C	110
Figura 33 - Ajuste do Modelo 11 aos dados experimentais obtidos a 150 °C, 175 °C e 200 °C	111
Figura 34 - Gradientes de temperatura e concentração para reações exotérmicas e endotérmicas	146
Figura 35 - Efeito da variação da massa de catalisador na taxa de formação da γ -valerolactona.	151
Figura 36 - Espectro UV-Vis da solução remanescente	154
Figura 37 - Espectro EDS do material 35Ni-TiO ₂ -400.	156
Figura 38 - A. Cromatograma de γ -valerolactona. B. α – angelica lactona. C. 1,4-pentanodiol.	159
Figura 39 - Cromatograma de A. ácido levulínico. B. da alíquota amostrada em 3 h da reação a 200 °C, $c_{AL,0} = 410 \text{ mol m}^{-3}$ e $p_{H_2} = 5,36 \text{ MPa}$ a 30 °C	160
Figura 40 - Ajuste do modelo 7 aos dados experimentais obtidos a 150 °C	162
Figura 41 - Ajuste do modelo 12 aos dados experimentais obtidos a 150 °C	163
Figura 42 - Ajuste do modelo 13 aos dados experimentais obtidos a 150 °C	164
Figura 43 - Ajuste do modelo 11 aos dados experimentais obtidos a 150 °C, 175 °C e 200 °C	165

Lista de Tabelas

Tabela 1 -	Propriedades físicas da γ -valerolactona	28
Tabela 2 -	Propriedades físicas do ácido levulínico	29
Tabela 3 -	Hidrogenação de ácido levulínico a γ -valerolactona usando catalisadores baseados em metais nobres	36
Tabela 4 -	Hidrogenação de ácido levulínico a γ -valerolactona com hidrogênio molecular usando catalisadores baseados em metais não-nobres	38
Tabela 5 -	Constantes cinéticas da reação de hidrogenação de ácido levulínico para γ -valerolactona sobre catalisadores de Ru/C.	42
Tabela 6 -	Quantidades de carbonato básico de níquel utilizado para depositar em 2,00 g de suporte.	48
Tabela 7 -	Condições de calcinação e/ou redução da amostra 35Ni-TiO ₂	49
Tabela 8 -	Descrição dos fatores e níveis considerados no planejamento de experimentos	52
Tabela 9 -	Planejamento de experimentos com três fatores: pressão inicial de hidrogênio (30 °C), concentração inicial de ácido levulínico e temperatura de reação	53
Tabela 10 -	Composição das soluções utilizadas como padrões para a quantificação dos compostos por cromatografia gasosa	54
Tabela 11 -	Efeito da condição de redução no tamanho médio de cristalito e no grau de redução das amostras de Ni-TiO ₂ com fração mássica de níquel de 35 % após diferentes tratamentos de calcinação e/ou redução	64
Tabela 12 -	Consumo de oxigênio e grau de redução dos materiais 10Ni-TiO ₂ -400, 23Ni-TiO ₂ -400 e 35Ni-TiO ₂ -400, determinados na análise por TPO	72
Tabela 13 -	Propriedades texturais e tamanho médio de cristalito das amostras de Ni-TiO ₂ com diferentes teores mássicos de níquel após ativação (erro=5%)	76
Tabela 14 -	Temperatura de ebulição de substâncias relacionadas com a reação de hidrogenação do ácido levulínico em água	79

Tabela 15 - Taxa inicial de reação em função da pressão de hidrogênio, concentração de ácido levulínico e temperatura de reação	84
Tabela 16 - Resultados da regressão linear da taxa inicial de reação considerando os efeitos em dois níveis para um modelo linear completo e um modelo linear reduzido	85
Tabela 17 - Energia de adsorção (eV) do hidrogênio e ácido levulínico sobre níquel metálico e óxido de níquel	90
Tabela 18 - Modelos considerados	103
Tabela 19 - Discriminação segundo teste de Bartlet entre os modelos ajustados com os dados experimentais obtidos a 150 °C, 175 °C e 200 °C	106
Tabela 20 - Valores otimizados e intervalos de confiança dos parâmetros do Modelo 11 com os dados experimentais obtidos em experimentos a 150 °C, 175 °C e 200 °C	108
Tabela 21 - Hidrogenação de ácido levulínico a γ -valerolactona com hidrogênio molecular usando catalisadores baseados em metais não-nobres	113
Tabela 22 - Resultados dos testes catalíticos com os catalisadores 18Ni-TiO ₂ , 21Ni-TiO ₂ e 35Ni-TiO ₂ e Ru/C	144
Tabela 23 - Tamanho médio de cristalito de níquel dos catalisadores dos catalisadores com teor de níquel de 21 % e 35 % no suporte TiO ₂	144
Tabela 24 - Viscosidade da água em condições similares às utilizadas nos testes catalíticos	149
Tabela 25 - Cálculo do critério de Weisz e Prater	152
Tabela 26 - Valores de intensidade do pico de absorção em 365 nm relativo ao complexo Ni-NH ₃	155
Tabela 27 - Teor mássico de níquel no catalisador 35Ni-TiO ₂ -400 segundo quantificação por EDS	156
Tabela 28 - Resultados do teste significância dos parâmetros do Modelo 11, com nível de significância de 0,05	161

Lista de Siglas e Abreviações

AL	Ácido levulínico
Amberlist™-70	Catalisador comercial com características ácidas.
BET	Método para determinação da área superficial de materiais porosos proposto por Brunauer, Emmett e Teller.
BJH	Método para determinação da área superficial de materiais mesoporosos proposto por Barrett, Joyner e Halenda.
FWHM	Largura a meia altura.
GVL	γ -valerolactona
HPA	Ácido 4-hidroxipentanóico
LHHW	Abordagem Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson para a modelagem da cinética de reações na superfície de sólidos. 74
ML	Levulinato de metila
MPV	Reação de Meerwein-Ponndorf-Verley.
OMC	Carvão mesoporoso ordenado, do inglês <i>mesoporous ordered carbon</i> .
PD	1,4-Pentanodiol
TPO	Oxidação a temperatura programada.
TPR	Redução a temperatura programada.
XPD	Difração de raios-X em pó.

Lista de Símbolos

Gregos

- χ Distribuição qui-quadrado
- ε Erro experimental
- λ Comprimento de onda
- φ_i Fração volumétrica de i
- σ Desvio padrão
- θ_i Fração de sítios ativos ocupados pela espécie i
- θ ângulo de Bragg

Latinos

- A_i Área do sinal FID na análise por cromatografia gasosa do composto i
- $B_{1/2}$ Parâmetro da Equação de Scherrer. Neste trabalho igual a largura a meia altura do pico de difração.
- c_i Concentração em quantidade de substância i
- d Tamanho médio de cristalito.
- d_p Diâmetro de partícula
- E_i Energia de ativação da reação i .
- e Erro do modelo.
- f_i Fator de resposta do composto i na análise por cromatografia gasosa
- F Distribuição de Fisher.
- H_{xp} Constante da Lei de Henry.
- k_i Constante da taxa de reação da reação i
- K_i Constante de equilíbrio da reação i ou constante de equilíbrio da adsorção de i
- k Parâmetro da Equação de Scherrer. Neste trabalho foi usado um valor de 0,9.
- L_i Quantidade de sítios ativos do tipo i no catalisador.
- l_i Quantidade de sítios ativos do tipo i livres.

- N Quantidade de alíquotas amostrada por reação.
- N_r Quantidade de reações.
- p_i pressão de i .
- R Constante molar dos gases.
- S_i Seletividade da reação à substância i
- S Função objetivo.
- T Temperatura.
- t Tempo.
- w_i Fração mássica de i .
- X Conversão do ácido levulínico na reação
- Y_i Rendimento na reação à substância i

Sumário

Lista de Siglas e Abreviações	14
Lista de Símbolos	15
1 Introdução	21
1.1 Objetivos da tese	24
1.2 Divisão do documento	24
2 Revisão Bibliográfica	27
2.1 A γ -valerolactona	27
2.2 Produção da matéria-prima	28
2.3 Produção de γ -valerolactona	31
2.3.1 Hidrogenação de ácido levulínico com hidrogênio molecular	33
2.4 Estudos catalíticos na reação de hidrogenação de ácido levulínico	34
2.4.1 Metais	35
2.4.2 Suportes	39
2.5 Estudos cinéticos na reação de hidrogenação de ácido levulínico para γ -valerolactona	40
3 Materiais e Métodos	46
3.1 Preparação do catalisador	46
3.1.1 Materiais	46
3.1.2 Preparação do suporte	46
3.1.3 Deposição do níquel	47
3.1.4 Redução do níquel	48
3.2 Testes de estabilidade do catalisador na condição de reação	48
3.3 Caracterizações	49

3.3.1	Fisissorção de nitrogênio	49
3.3.2	Oxidação à temperatura programada (TPO)	49
3.3.3	Redução à temperatura programada (TPR)	50
3.3.4	Espectroscopia no UV-Vis	50
3.3.5	Espectroscopia de raios-X por dispersão em energia	50
3.3.6	Difração de raios-X	51
3.3.7	Difração de raios-X <i>in-situ</i>	51
3.4	Testes catalíticos	51
3.4.1	Identificação e quantificação dos compostos em solução	52
3.4.2	Taxa inicial de reação	55
3.5	Determinação dos modelos da cinética de reação	55
3.5.1	Concentração do hidrogênio em solução	55
3.5.2	Concentração das espécies em solução	56
3.5.3	Efeito da temperatura na taxa de reação	56
3.5.4	Ajuste dos parâmetros do modelo	57
3.5.5	Significância dos parâmetros de um modelo específico	58
3.5.6	Discriminação de modelos	59
3.5.7	Intervalo e região de confiança dos parâmetros	60
3.5.8	Intervalo de confiança das médias das variáveis preditas	60
3.5.9	Implementação computacional	61
4	Resultados Experimentais	62
4.1	Efeito do processo de calcinação e redução	62
4.1.1	Efeito do processo de calcinação e redução na estabilidade do níquel em condições de reação	65
4.2	Efeito do teor mássico de níquel	70
4.2.1	Difração de raios-X (DRX)	72
4.2.2	Fisissorção de N ₂ a -196°C	74
4.2.3	Efeito da quantidade de níquel no catalisador na atividade catalítica	76
4.3	Identificação e quantificação das substâncias em solução	77
4.3.1	Rota de formação da γ -valerolactona	78
4.3.2	Balanco de carbonos	80

4.4	Desempenho do catalisador 35Ni-TiO ₂ -400 na hidrogenação do ácido levulínico para γ -valerolactona	81
4.4.1	Efeito da condição de reação sobre a taxa inicial de reação	83
5	Desenvolvimento dos modelos de cinética de reação	89
5.1	Definição dos modelos da cinética de reação	89
5.1.1	Derivação da taxa de formação do ácido 4-hidroxipentanóico	92
5.1.2	Derivação da taxa de formação da γ -valerolactona, (r_A)	99
6	Resultado do ajuste dos modelos da cinética de reação	105
6.1	Discriminação entre modelos	105
6.1.1	Resultados do Modelo 11	108
6.2	Comparação com outros estudos	111
7	Conclusões	114
7.1	Sugestões para próximos trabalhos	115
	Apêndices	141
	Apêndice A Testes catalíticos preliminares	142
A.1	Metodologia	142
A.1.1	Testes de atividade catalítica	142
A.2	Caracterização do catalisador	143
A.3	Resultados	143
A.3.1	Testes de atividade catalítica	143
	Apêndice B Efeitos da transferência de massa	146
B.1	Introdução	146
B.2	Metodologia	150
B.3	Resultados	150
	Apêndice C Quantificação do níquel depositado	153
C.1	Níquel remanescente em solução	153
C.1.1	Curva de calibração	153
C.1.2	Quantificação	153

C.2	Resultados	155
C.3	Determinação do níquel suportado por espectroscopia de raios-X por dispersão em energia	155
Apêndice D Método de cromatografia gasosa e cromatogramas exemplo dos padrões e das alíquotas		157
Apêndice E Gráficos do ajuste dos parâmetros de modelos		161

1 Introdução

O desenvolvimento econômico e industrial atingido pela humanidade durante os últimos dois séculos esteve em grande parte alavancado pelo uso dos derivados fósseis, como fonte de energia e como matéria-prima para a fabricação de diversos produtos químicos, por exemplo, agroquímicos, plásticos, solventes e tintas. No entanto, essa matriz apresenta a desvantagem de ser não-renovável e de produzir impactos altamente nocivos ao meio ambiente [1–4]. Desse modo, um dos grandes desafios do século XXI é a busca de fontes alternativas renováveis, tanto da energia como dos produtos químicos de origem fóssil [5, 6]. Entre as fontes renováveis de energia se destacam a hídrica, eólica, solar, maremotriz, geotérmica e a biomassa. Algumas destas tecnologias estão melhor desenvolvidas e possuem aplicações a grande escala, como por exemplo, as usinas hidroelétricas e geotérmicas, os parques eólicos e mais recentemente os parques solares [7]. As tecnologias baseadas no aproveitamento do movimento dos mares são menos utilizadas, mas projetassem como uma alternativa para o futuro [7, 8]. Por outro lado, a biomassa já foi amplamente utilizada como fonte de energia, antes da sua substituição pelo carvão natural e pelos derivados do petróleo, essa substituição foi devida aos requerimentos energéticos, que a biomassa não fornecia [7]. No entanto, atualmente, os avanços científicos e tecnológicos permitem considerar o aproveitamento da biomassa desde outras perspectivas e possibilitam seu uso não unicamente como fonte de energia, senão também como matéria-prima para a obtenção de produtos químicos, que podem substituir aos de origem fóssil [9].

A Embrapa define o termo biorrefinaria como uma instalação que integra processos de conversão de biomassa em biocombustíveis, insumos químicos, materiais, alimentos, rações e energia [10]. A produção de bioetanol e biodiesel são exemplos clássicos de biorrefinarias, classificadas como de primeira geração devido que são baseadas na conversão de açúcares ou óleos vegetais obtidos de formas clássicas de biomassa agrícola [11, 12]. As biorrefinarias de segunda geração consistem no aproveitamento da biomassa lignocelulósica, como são a madeira, resíduos agrícolas e graxas [11]; um exemplo é o bioetanol obtido desde o bagaço da cana de açúcar. A biorrefinaria de segunda geração transforma somente uma fração baixa da biomassa em um único produto de alto valor, enquanto que a outra fração é convertida em produto de

menor interesse, como são a vinhaça e a lignina [13]. Por outro lado, as biorrefinarias de terceira geração alvejam um esquema de refinaria similar ao desenvolvido na indústria do petróleo, de maior complexidade, na qual sejam obtidos diversos produtos de alto valor agregado [12, 14], como por exemplo, ácido fórmico [15], ácido acrílico [16], propileno [17], ácido levulínico [18] ou *p*-Xileno [19].

Huber, Iborra e Corma [20] definiram três rotas principais para a transformação da biomassa lignocelulósica. A primeira, a obtenção de gás de síntese ($\text{CO} + \text{H}_2$) pela gaseificação da biomassa. O gás de síntese pode ser utilizado na produção de hidrocarbonetos, álcoois ou hidrogênio [11]. A segunda rota busca a obtenção de bio-óleos, já seja através da pirólise ou da liquefação da biomassa. Em ambos os casos, o bio-óleo obtido deve ser submetido a processamentos adicionais para a obtenção de produtos que possam ser utilizados como combustíveis [11]. Uma das características dessas duas primeiras rotas de transformação da biomassa é que requerem temperaturas elevadas, superiores a 500°C [20]. A terceira rota procura a obtenção das denominadas moléculas plataforma utilizando processos em temperatura menores a 300°C . Nessa categoria encontra-se a obtenção de monômeros da biomassa, já seja via hidrólise enzimática, ácida ou básica. Também encontra-se a obtenção direta, a partir da biomassa lignocelulósica, de 5-hidroximetil-furfural, furfural, ácido levulínico, sorbitol e monômeros da lignina [20, 21]. Esse conjunto de derivados da biomassa podem ser utilizados como plataforma para a obtenção de combustíveis, plásticos, polímeros, solventes, entre outros [22]. A viabilidade dos processos da transformação da biomassa está em grande parte relacionada à diminuição dos custos do processamento, de forma que seja possível concorrer com os produtos de origem fóssil que visa substituir. Mas também dependerá da sustentabilidade do processo, que está diretamente ligada ao conceito de biorrefinaria e química verde. Esse último termo é definido segundo a IUPAC como o desenho de produtos e processos químicos que reduzam ou eliminem o uso ou geração de substâncias perigosas para humanos, animais, plantas e o ambiente [23].

A γ -valerolactona é um dos produtos químicos derivados da biomassa lignocelulósica apontado com alta aplicabilidade na indústria. Vários estudos têm mostrado seu potencial para ser utilizado como solvente, combustível, precursor de combustíveis e intermediário para outros produtos químicos [6, 24–27]. Uma das rotas para a produção de γ -valerolactona é a hidrogenação do ácido levulínico, uma das moléculas plataforma obtidas do processamento da biomassa lignocelulósica [18]. Em julho de 2015 a empresa GF Biochemicals (Itália) iniciou o funcionamento de uma planta de processamento de biomassa para obtenção de ácido levulí-

nico com capacidade de 10 000 t/ano e projeta aumentar a capacidade para o ano 2019 a 25 000-50 000 t/ano [28]. Luterbacher, Alonso e Dumesic [21] estimam que o ácido levulínico poderá ser utilizado como matéria-prima para produção de γ -valerolactona (e outros produtos) uma vez o preço no mercado do ácido levulínico seja inferior a 1 USD/Kg.

Os primeiros estudos catalíticos na reação de hidrogenação de ácido levulínico para γ -valerolactona foram realizados principalmente com catalisadores baseados em metais nobres (Ru, Pd, Au, Pt) [29–36]. Esses metais continuam sendo amplamente estudados, em especial o rutênio, que tem mostrado elevada atividade catalítica [37–62]. No entanto, o custo dos metais nobres é um dos principais motivos que incentivam o estudo de catalisadores baseados em metais básicos, como por exemplo níquel [63–76], cobre [67, 75, 77–81] e cobalto [82, 83]. Junto às pesquisas dos metais que favorecem a formação da γ -valerolactona, tem sido realizado estudos desses metais sobre diferentes suportes, como são carvão [32–34, 36, 66, 76, 84], titânia [30, 38, 69, 85–87], alumina [41, 71, 82, 83, 88, 89], zircônia [42, 79, 85] e sílica [29, 64, 78, 83, 85]. O suporte visa facilitar a remoção do catalisador, aumentar a fase ativa exposta, melhorar a estabilidade e/ou participar do ciclo catalítico [30, 32, 36, 65, 88]. Isso último devido que a reação de hidrogenação de ácido levulínico para γ -valerolactona tem mostrado ser favorecida por suportes com características ácidas [54, 58, 65].

Outro fator a considerar no desenvolvimento de processos é a seleção do solvente. Desde o ponto de vista da química verde existem um conjunto de substâncias recomendadas [90], nas quais água é destacada, esta tem sido identificada como um solvente vantajoso para reações orgânicas [90, 91], devido a sua alta disponibilidade e baixo custo; além de não possuir riscos de toxicidade, explosividade e que a priori seu uso não afeta o ambiente. No caso da reação de hidrogenação do ácido levulínico para γ -valerolactona a água é o solvente mais utilizado [30, 32–34, 38, 41, 42, 47, 52, 53, 58, 62, 69, 77–81, 84, 85, 88, 89], principalmente quando utilizados metais nobres. No caso de metais não-nobres, além da água [69, 77, 79–81], destacam-se estudos sem uso de solvente [64–66, 71, 73, 75, 83], geralmente realizados em fase vapor, com o uso de dioxano [70, 74, 76, 82] e álcoois [63, 68, 72].

Neste contexto e motivado pelo desejo de contribuir ao desenvolvimento de processos sustentáveis de transformação de biomassa foi definido o escopo da tese. Definiu-se o níquel como o metal a ser estudado devido à evidencia na literatura que já o apresentava como um dos metais não-nobres com melhores características catalíticas para ser utilizado na reação de hidrogenação de ácido levulínico para γ -valerolactona [63–68] e da ausência de estudos relacionados

com modelos da cinética de reação de catalisadores baseados em metais não-nobres. Definiu-se a água como solvente devido às recomendações que a mostram como um solvente profícuo e porque foi identificado que existiam poucos estudos que avaliassem o níquel utilizando água como solvente [63, 66] em geral e em fase líquida, em particular. Essa fase de reação foi definida na tentativa de diminuir o custo energético associado com a realização da reação em fase vapor, devido à temperatura de ebulição do ácido levulínico (245 °C). Entendeu-se também que o uso de suportes com características ácidas favoreceriam à formação da γ -valerolactona, desta forma, a titânia foi selecionada como suporte.

1.1 Objetivos da tese

Pelo exposto, estabeleceu-se como objetivo geral o estudo da estabilidade e atividade catalítica de catalisadores de níquel (Ni) suportado em óxido de titânio (titânia, TiO_2) para a obtenção de γ -valerolactona a partir do ácido levulínico em água em fase líquida. Como os objetivos específicos foram estabelecidos:

- A síntese e caracterização de catalisadores de níquel suportado em diversas proporções em óxido de titânio; visando a preparação de um material ativo e resistente às condições reacionais (pressão, agitação, temperatura e fase aquosa);
- A avaliação desses materiais na reação de hidrogenação de ácido levulínico para γ -valerolactona e
- A determinação dos parâmetros cinéticos através da abordagem Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW).

1.2 Divisão do documento

A tese é apresentada em um conjunto de 7 capítulos e 5 apêndices. O Capítulo 1, o atual, corresponde à introdução, apresenta o contexto do trabalho, a motivação e seus objetivos. No Capítulo 2 é apresentada a revisão da literatura relacionada com a produção da γ -valerolactona. Esse capítulo discute sobre a produção da matéria-prima, as rotas de formação da γ -valerolactona e os resultados obtidos com diversos catalisadores relatados na literatura.

O Capítulo 3 descreve a metodologia utilizada para o desenvolvimento do projeto. Relacionado com o primeiro objetivo específico, é descrito o procedimento de preparação do titânia anatásio utilizada como suporte, segundo metodologia já utilizada no grupo da Dra. Cristiane Rodella (LNLS/CNPEM) [92, 93]. Também é descrita a metodologia de deposição-precipitação do precursor do níquel na superfície do suporte por evaporação do agente complexante [94]. A quantificação do níquel depositado foi avaliada de forma indireta pela estimativa do níquel remanescente em solução, a descrição da metodologia é dada na seção C.1. Posteriormente é detalhada a metodologia utilizada para realizar a ativação do catalisador. Esse procedimento de ativação foi selecionado segundo experimentos com diversos catalisadores na condição de reação, a metodologia seguida é descrita na Seção 3.2. Também, apresentam-se a técnicas utilizadas para a caracterização dos catalisadores, na Seção 3.3.

Relacionados com o segundo objetivo específico, na Seção 3.4 é apresentada a descrição da metodologia utilizada para a avaliação da atividade catalítica dos catalisadores de níquel, junto com a descrição do planejamento experimental do tipo composto central centrado nas faces (CCF) utilizado na avaliação dos efeitos na cinética de reação da concentração do ácido levulínico (169 mol m^{-3} a 410 mol m^{-3}), pressão de hidrogênio (1,03 MPa a 3,1 MPa) e temperatura (150°C a 200°C). A quantificação do ácido levulínico e a γ -valerolactona foi realizada por cromatografia gasosa, a descrição do protocolo utilizado é dada na seção 3.4.1. Os resultados obtidos da execução do planejamento de experimentos foram utilizados durante o ajuste e discriminação dos modelos cinéticos, isso relacionado com o terceiro objetivo específico. Os métodos usados são especificados na Seção 3.5 e o desenvolvimento dos diversos modelos cinéticos derivados da abordagem LHHW é detalhado no Capítulo 5.

Os resultados obtidos dos experimentos de preparação, caracterização e avaliação da atividade catalítica dos catalisadores são apresentados no Capítulo 4 e Apêndice C. Na seção C.1.2 são mostrados os resultados da avaliação do procedimento de deposição do níquel metálico na superfície do catalisador. Na Seção 4.1 apresentam-se o efeito do processo de ativação no catalisador (Seção 4.1) e na sua estabilidade na condição de reação (Seção 4.1.1). Esses resultados explicam a escolha do procedimento de ativação dos catalisadores que foram utilizados nos testes catalíticos. O efeito da quantidade de níquel suportado nas características estruturais do catalisador é apresentado na Seção 4.2, junto com o efeito na atividade catalítica. O resultados referentes à identificação das substâncias em solução e a determinação da rota de reação são apresentados na seção 4.3. Esse capítulo finaliza com a apresentação do desempenho cata-

lítico do catalisador avaliado em níveis diferentes de concentração de ácido levulínico, pressão de hidrogênio e temperatura.

O Capítulo 6 apresenta os resultados do ajustes dos modelos cinéticos aos dados experimentais. Nesse capítulo são apresentados os resultados da discriminação entre os diferentes modelos que foram considerados e por consequência a seleção do modelo que melhor representou os dados experimentais. Finalmente, o Capítulo 7 enumera as conclusões feitas do presente estudo e apresenta recomendações para estudos posteriores.

2 Revisão Bibliográfica

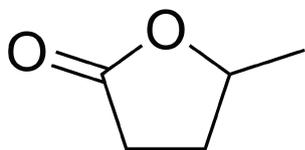
O presente capítulo trata sobre a revisão da literatura referente a obtenção da γ -valerolactona a partir do ácido levulínico, especificamente à rota de formação da γ -valerolactona e os catalisadores que tem sido utilizados. O estudo foi focado na hidrogenação em meio aquoso do ácido levulínico para γ -valerolactona utilizando hidrogênio molecular, no entanto, a revisão comenta sobre outros processos que estão relacionados, como são as rotas de obtenção do ácido levulínico, outras fontes de hidrogênio e outras rotas de formação da γ -valerolactona.

2.1 A γ -valerolactona

Um esquema da estrutura molecular da γ -valerolactona é apresentada na Figura 1. A γ -valerolactona é uma lactona com fórmula $C_5H_8O_2$, derivada da esterificação do ácido 4-hidroxipentanóico ou também chamado ácido γ -hidroxivalérico. A Tabela 1 apresenta algumas de suas propriedades físicas. Essas características físicas, junto com a estabilidade em condições moderadas de temperatura (200 °C), baixa toxicidade e baixa volatilidade, a apresentam como um solvente derivado da biomassa vantajoso para ser aplicado em escala industrial [25, 85, 95–102]. Um exemplo deste tipo de aplicação é o trabalho de Alonso et al. [6], nesse estudo são apresentados os resultados de um esquema de biorrefinaria, na qual uma mistura de γ -valerolactona e água foi utilizada como solvente para o fracionamento de biomassa lignocelulósica em celulose, furfural e lignina. Um outro exemplo é o trabalho de Motagamwala et al. [99], esse estudo mostra a vantagem de utilizar uma mistura de γ -valerolactona, água e um co-solvente no processamento da biomassa. Nesse sistema, a quantidade de fases formadas depende da composição e temperatura da mistura. Desta forma, na temperatura de reação (160 °C) existe uma única fase, enquanto que a temperatura ambiente a separação é facilitada devido a formação de duas fases.

Outra área de possíveis usos da γ -valerolactona é a de combustíveis, como aditivo ou como matéria-prima para a produção de outros biocombustíveis [27, 31, 85, 95, 103–105]. Também existem estudos que sugerem o uso da γ -valerolactona como matéria-prima para a produção de polímeros [25, 106–112], como náilon [108–111], acrilatos [106] e poliuretanos

Figura 1 – Fórmula estrutural da γ -valerolactona.



Fonte: Autor

Tabela 1 – Propriedades físicas da γ -valerolactona

Propriedade	Valor
Massa molecular / g mol ⁻¹	100,16
Índice de refração / °C	1,43
Densidade / °C	1,05
Flash point / °C	96
Ponto de fusão / °C	-36
Ponto de ebulição / °C	207
Solubilidade em água / %	100

Fonte: Alonso, Wettstein e Dumesic [25]

[112].

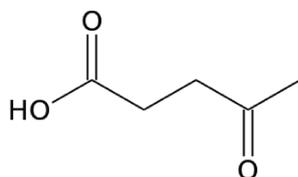
O ácido levulínico é a principal substância utilizada como matéria-prima para a produção da γ -valerolactona [29, 30, 32–34, 36, 38, 41, 42, 45, 47, 52, 53, 58, 61–86, 88, 89, 113–115], esse composto foi utilizado no presente estudo. Outras substâncias utilizadas como matéria-prima são os ésteres derivados do ácido levulínico, especificamente, o levulinato de metila, etila e butila [53, 116–134]. Também existem estudos que tratam sobre a obtenção do γ -valerolactona a partir do furfural, álcool furfurílico ou açúcares [135–139].

A próxima seção trata sobre a obtenção do ácido levulínico, a Seção 2.3 discute sobre diferentes rotas para a produção da γ -valerolactona e a Seção 2.3.1 aborda a rota utilizada neste trabalho.

2.2 Produção da matéria-prima

O ácido levulínico é uma das substâncias sinalizadas como molécula plataforma para o desenvolvimento de uma indústria de biorrefinaria. A Tabela 2 apresenta alguma de suas propriedades físicas. Devido à presença de dois grupos funcionais, carbonila e carboxila (Figura 2), o ácido levulínico pode ser convertido em diversos produtos. Por exemplo, além da γ -valerolactona, o ácido levulínico é proposto como matéria-prima para a obtenção do ácido difenólico, ácido δ -aminolevulínico, 2-metil-tetraidrofurano e ácido succínico [140]. O ácido difenólico é um substituto para o bisfenol A [140]. O ácido δ -aminolevulínico é proposto para ser utilizado como herbicida [141]. O 2-metil-tetraidrofurano é projetado como aditivo para combustíveis. E o ácido succínico é matéria-prima para a produção de 1,4 butanodiol, tetraidrofurano e γ -butirolactona [140], com utilidade na fabricação de polímeros, solventes e fármacos, respectivamente.

Figura 2 – Fórmula estrutural do ácido levulínico.



Fonte: Autor

Tabela 2 – Propriedades físicas do ácido levulínico

Propriedade	Valor
Massa molecular / g mol ⁻¹	116,2
Índice de refração / °C	1,48
Densidade / °C	1,14
Flash point / °C	137
Ponto de fusão / °C	33
Ponto de ebulição / °C	245
Solubilidade em água ¹ / g L ⁻¹	675

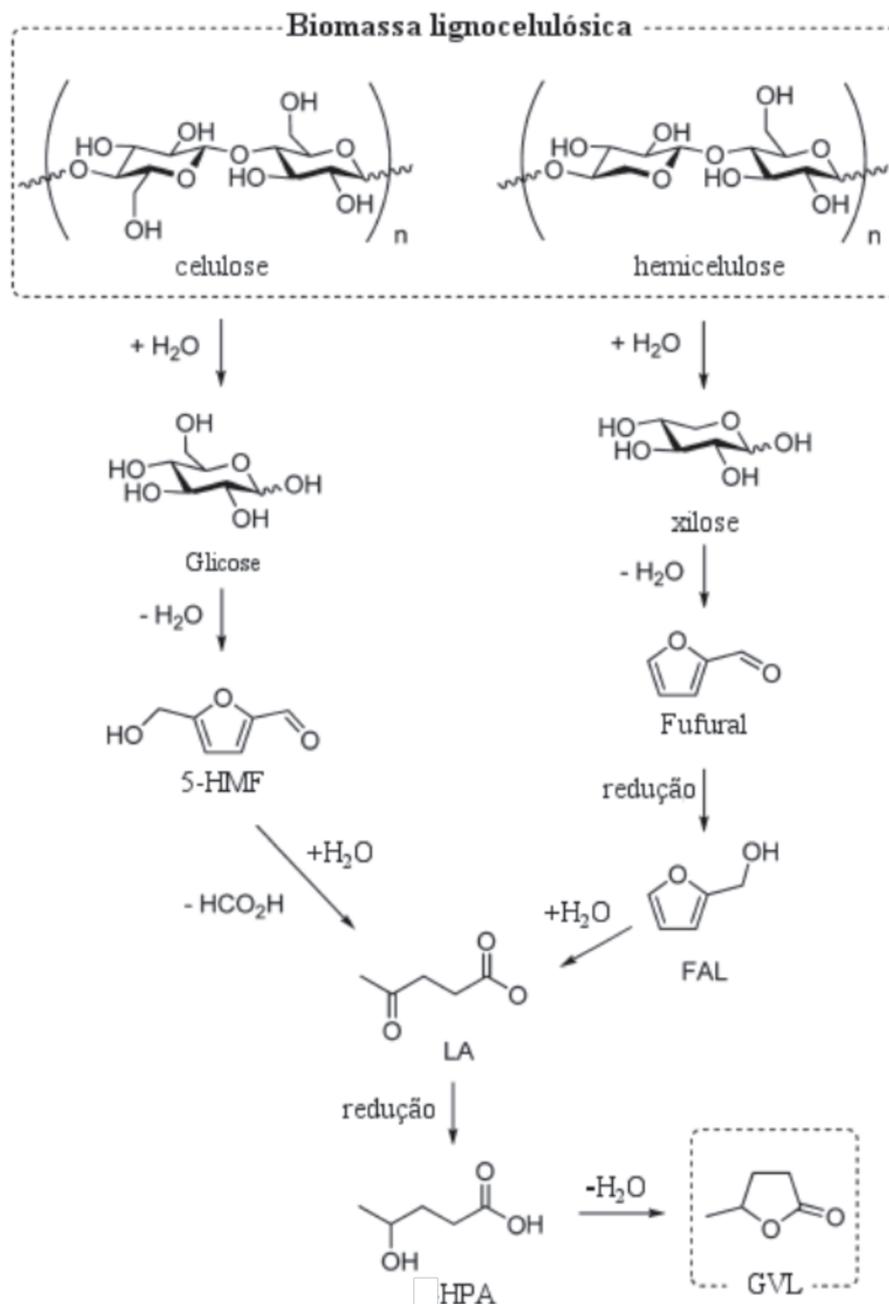
¹A 25 °C. Fonte: *Levulinic Safety Data Sheet* [142]

O principal método de produção do ácido levulínico de alta pureza é a conversão a partir anidrido maleico ou a hidrólise de álcool furfurílico [143], porém, o custo da matéria-prima e a complexidade do processo elevam o valor do ácido levulínico no mercado, entre 3,5 a 8 USD/kg [21, 143, 144]. Em consequência, vem-se avaliando nos últimos anos o desenvolvimento de processos para a produção do ácido levulínico com menor custo, por exemplo através da biomassa lignocelulósica [145]. Estima-se em 1 USD/kg o preço necessário do ácido levulínico no mercado para possibilitar seu uso como matéria-prima na produção de γ -valerolactona, entre outros produtos químicos [21].

Grande parte das pesquisas sobre a produção de ácido levulínico concentram-se no uso de ácidos minerais (H₂SO₄ e HCl) como catalisador para a obtenção a partir de açúcares, celulose ou diretamente da biomassa lignocelulósica [143, 146]. Contudo, a catálise homogênea apresenta desvantagens de condições altamente corrosivas e difícil recuperação do catalisador. Essas desvantagens incentivam a pesquisa no uso de catalisadores heterogêneos [147].

A biomassa lignocelulósica está composta por celulose (45 % aprox.), hemicelulose (30 % aprox.) e lignina [148]. Tanto a celulose como a hemicelulose podem ser convertidas em ácido levulínico. A Figura 3 mostra um esquema das possíveis rotas para a obtenção do ácido levulínico a partir da celulose e da hemicelulose [148]. O processo de transformação da celulose para ácido levulínico passa pela depolimerização da celulose em glicose (6 carbonos), isomerização da glicose para frutose, desidratação tanto da glicose como da frutose para 5-hidroximetil furfural (HMF) e finalmente a hidratação do HMF, que quebra a molécula em ácido levulínico (5 carbonos) e ácido fórmico (1 carbono). Por outro lado, a hemicelulose é formada principalmente de açúcares de cinco carbonos (pentoses), dos quais a xilose é um dos produtos principais gerados na sua hidrólise. Na sequência, tem-se a etapa de desidratação da xilose a furfural, pos-

Figura 3 – Rotas de formação do ácido levulínico a partir de celulose e hemicelulose



Fonte: Adaptado de Liguori, Moreno-Marrodan e Barbaro [148]

teriormente a hidrogenação do furfural para álcool furfurílico e finalmente a desidratação deste para ácido levulínico.

O processo é principalmente realizado em fase aquosa, com concentrações da biomassa lignocelulósica entre $1\% \text{ g g}^{-1}$ a $10\% \text{ g g}^{-1}$, temperaturas entre $150\text{ }^\circ\text{C}$ a $225\text{ }^\circ\text{C}$ e em média produz soluções com concentrações de ácido levulínico entre $0,5\% \text{ g g}^{-1}$ e $2,8\% \text{ g g}^{-1}$ [149]. No entanto, o processo de obtenção do ácido levulínico em meio aquoso apresenta a des-

vantagem de produzir substâncias húmicas¹, que diminuem o rendimento do ácido levulínico e/ou desativam o catalisador [151–153]. Uma outra rota que visa diminuir a produção dessas substâncias consiste em realizar a conversão da biomassa em meio alcoólico para produzir levulinatos de alquila, em vez de ácido levulínico [154]. Devido à redução na formação das substâncias húmicas, os levulinatos são obtidos em rendimentos maiores em comparação com o ácido levulínico em meio aquoso.

GFBiochemicals é a primeira empresa em comercializar ácido levulínico com origem na biomassa. No ano 2015 iniciou o funcionamento da usina de produção de ácido levulínico (Caserta, Italia) com capacidade de 10 000 t/ano, GFBiochemicals projeta aumentar a capacidade para o ano 2019 entre 25 000 e 50 000 t/ano [28, 155].

2.3 Produção de γ -valerolactona

A principal forma apresentada na literatura para a obtenção da γ -valerolactona é a hidrogenação do ácido levulínico em meio aquoso com hidrogênio molecular [30, 32–34, 36, 38, 41, 42, 45, 47, 52, 53, 58, 61–67, 69, 70, 73–86, 88, 89, 114, 115, 156]. O uso de ácido levulínico é justificado dado que, como comentado na seção anterior, esse substrato pode ser obtido utilizando catálise ácida a partir da biomassa em meio aquoso [143]. Uma outra rota visa a produção da γ -valerolactona em meio alcoólico, através da hidrogenação de levulinatos de alquila [116, 122, 157, 158]. Como dito na seção anterior, os levulinatos de alquila são formados quando a conversão da biomassa é realizada em meio alcoólico [154].

Uma variação desses dois processos é a substituição da fonte do hidrogênio. Por exemplo, pode ser utilizado ácido fórmico e/ou formiatos no lugar do hidrogênio molecular [30, 71, 72, 113, 117, 159, 160]. Com essa rota, o custo da fonte de hidrogênio é diminuído e simultaneamente existe um reaproveitamento da biomassa, pois o ácido fórmico ou formiatos são coprodutos na formação do ácido levulínico ou levulinatos². Teoricamente estes são formados na mesma quantidade molar que o ácido levulínico ou os levulinatos de alquila, mas no caso do meio aquoso, o ácido fórmico é formado em maiores quantidades molares, possivelmente devido a reações laterais de alguns dos intermediários [26].

¹São um conjunto de compostos poliméricos de alta massa molecular normalmente encontrado nos solos. Segundo suas propriedades de dissolução na água são classificadas em huminas (insolúvel), ácidos húmicos (solúvel só em condições ácidas) e ácidos fúlvicos (solúvel em qualquer pH) [150]

²Quando a rota de formação passa por intermediários de 6 carbonos, glicose ou frutose. O ácido fórmico é formado quando usado meio aquoso enquanto os formiatos são formados em meio alcoólico.

A rota de formação da γ -valerolactona usando ácido fórmico ainda não foi estabelecida. Em alguns casos acontece via transferência catalítica de hidretos (Fábos, Mika e Horváth [2014]³, apud Tukacs et al. [61]). Enquanto outros estudos indicam que a formação passa inicialmente pela decomposição do ácido fórmico em H_2 e CO_2 e posteriormente pela hidrogenação do ácido levulínico, de forma similar a quando é usado hidrogênio molecular [30, 113, 160].

Os álcoois são outra fonte de hidrogênio que tem sido sugerida, baseado no fato que o ácido levulínico e os levulinatos contém um grupo carbonila (Carbono 4), ver Figura 4. Por causa disso, mediante a reação de Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV) a carbonila do ácido levulínico/levulinato pode ser reduzida a um álcool. No caso do ácido levulínico é formado o ácido 4-hidroxipentanóico, o qual esterifica para formar a γ -valerolactona.

Figura 4 – Fórmula estrutural do ácido levulínico (esquerda) e levulinato de alquila (direita)



Fonte: Autor

O uso da reação MPV na formação da γ -valerolactona tem apresentado maiores seletividades quando usados levulinatos, de etila ou metila, que quando usado ácido levulínico [116, 120, 122]. Desde sua apresentação pela primeira vez por Chia e Dumesic [116], essa rota tem ganhado grande interesse [53, 120–123, 126, 128, 130–134]. Incentivados pelo fato mencionado, que os levulinatos de alquila podem ser obtidos mediante a alcoólise de carboidratos em rendimentos maiores que o ácido levulínico [162–166] e porque catalisadores baseados em metais básicos têm mostrado alto desempenho [53, 126, 132–134].

Outros estudos estão focados na reação de formação de γ -valerolactona usando diferentes solventes, na tentativa de aumentar seu rendimento [52] ou solucionar alguns inconvenientes, como por exemplo a lixiviação de parte da fase ativa do catalisador [119]. A avaliação do efeito do solvente no sistema alvo não esteve no escopo do presente estudo, no entanto é importante ressaltar a forte influência que esse fator pode ter nas reações em solução. O solvente pode afetar o processo por meio de modificações na transferência de massa e/ou solubilidade dos reagentes e produtos. Assim como pode influenciar as etapas de adsorção-dessorção e as

³FÁBOS, V., MIKA, L. T. e HORVÁTH, I. T. Selective Conversion of Levulinic and Formic Acids to γ -Valerolactone with the Shvo Catalyst. *Organometallics*, vol. 33, n. 1, pp. 181–187, jan. de 2014. DOI: 10.1021/om400938h.

reações na superfície do catalisador [167, 168]. Além destes efeitos físico-químicos, a seleção do solvente carrega fatores adicionais para serem considerados, por exemplo, o efeito na saúde e ao ambiente [169], junto com fatores na complexidade do processo, devido às etapas adicionais para sua recuperação.

Para o caso específico da reação de hidrogenação de ácido levulínico sobre catalisadores de rutênio, estudos sugerem que a água favorece a formação da γ -valerolactona, quando comparada com outros solventes [170] e quando comparada à reação em fase gasosa com outros metais [55, 57]. Os trabalhos de Michel et al. [57] tratam em forma geral o porquê com catalisadores de rutênio a água favorece as reações de hidrogenação do grupo carbonila [55] e de maneira específica a hidrogenação de ácido levulínico [57], enquanto esse comportamento não é seguido pelos outros metais do mesmo grupo. Além disso, sugerem que a água poderia apresentar um efeito similar se for usado cobalto e níquel [57].

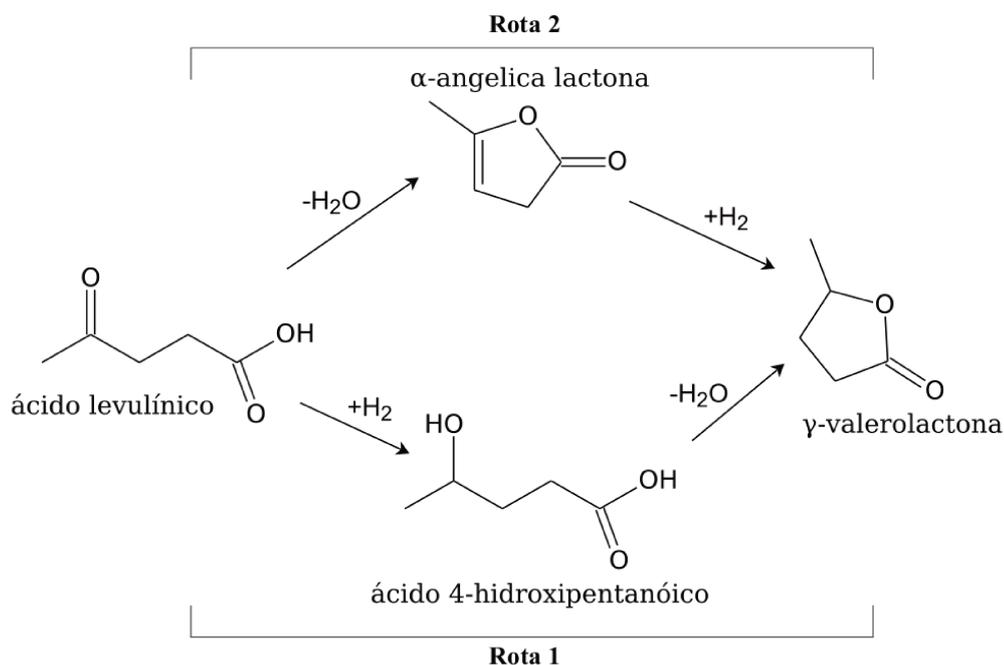
Os trabalhos de Wright e Palkovits [26], Tang et al. [85], Liguori, Moreno-Marrodan e Barbaro [148] e Zhang [171] são revisões recentes sobre os avanços no desenvolvimento dos processos de produção de γ -valerolactona.

2.3.1 Hidrogenação de ácido levulínico com hidrogênio molecular

A reação de hidrogenação do ácido levulínico tem sido realizada tanto em fase líquida como em fase vapor [36, 64, 122, 170, 172]. No entanto, devido à elevada temperatura de ebulição do ácido levulínico (245°C) a realização da reação em fase vapor demanda um alto consumo energético. Isso desfavorece a aplicação industrial do processo. Duas rotas têm sido apresentadas para explicar a formação da γ -valerolactona, estas são representadas na Figura 5 [26].

Na primeira rota, inicialmente ocorre a reação de hidrogenação para formar o ácido 4-hidroxipentanóico e posteriormente a esterificação/ciclização que forma a γ -valerolactona. Por outro lado, na segunda rota a etapa de ciclização/esterificação ocorre primeiro para formar (α , β)-angêlica lactonas e finalmente ocorre a etapa de hidrogenação, que gera a γ -valerolactona [26].

Ainda não é claro o grau de participação de cada rota, em determinadas condições estas poderiam acontecer concomitantemente. Contudo, em fase líquida a primeira rota parece ser favorecida, quer dizer via ácido 4-hidroxipentanóico [32, 170, 173]. Enquanto que em fase vapor, a formação de γ -valerolactona acontece principalmente através da segunda rota, ou seja via angelica lactonas [36, 69, 79, 170].

Figura 5 – Rotas da formação de γ -valerolactona por hidrogenação de ácido levulínico

Rota 1. Formação via hidrogenação/esterificação. Rota 2. Formação via esterificação/hidrogenação. Fonte: Adaptada desde Wright e Palkovits [26].

2.4 Estudos catalíticos na reação de hidrogenação de ácido levulínico

Segundo comentado na seção anterior, a reação de formação de γ -valerolactona a partir do ácido levulínico pode ser considerada uma combinação de dois tipos de reação: uma reação de hidrogenação e uma reação de esterificação. As etapas de hidrogenação são favorecidas por sítios metálicos, já as etapas de esterificação são favorecidas por maiores temperaturas e pela acidez do meio reacional [40, 56, 84]. Consequentemente, grande parte dos esforços têm sido focados no estudo de diferentes metais, nobres e não-nobres, em conjunto com sólidos ácidos, ora como co-catalisadores ora como suportes não inertes, ou seja, catalisadores bifuncionais [32, 66, 86, 170, 174].

Na revisão a seguir, inicialmente será apresentada a informação referente aos metais utilizados na reação de hidrogenação de ácido levulínico para γ -valerolactona e depois será mostrada a relacionada com os suportes usados.

2.4.1 Metais

Alguns dos estudos apresentados indicam seletividades a γ -valerolactona em água de 100 %, mas como mostrado por Abdelrahman, Heyden e Bond [56], a reação de esterificação do ácido 4-hidroxipentanóico é uma reação reversível limitada pelo equilíbrio ($\text{HPA} \rightleftharpoons \text{HVL} + \text{H}_2\text{O}$). Portanto não é possível atingir seletividades do 100 % em fase aquosa, no entanto as tabelas mostradas a seguir preservam os valores informados nesses estudos.

Na Tabela 3 são mostrados resultados representativos obtidos na hidrogenação do ácido levulínico utilizando metais nobres. Como mostrado nessa tabela, a maior parte dos estudos com metais nobres têm sido realizados com rutênio e em menor proporção com catalisadores baseados em ouro [41, 62, 86], paládio [62, 86] e irídio [156]. Os catalisadores baseados em rutênio e irídio têm mostrado os melhores resultados de atividade catalítica [30, 32, 61]. A água é o principal solvente utilizado nos estudos com metais nobres, geralmente em fase líquida. A maior parte dos estudos foram realizados em condições de temperatura entre 70 °C a 180 °C e pressões de hidrogênio entre 0,5 MPa e 6 MPa, no entanto existem trabalhos nos quais a temperatura foi inferior a 70 °C [38, 47] e estudos com temperaturas superiores a 180 °C [29, 36, 41, 87]. Outros solventes utilizados foram dioxano [36, 52, 86] e isopropanol [45, 87]. Alguns dos trabalhos não utilizaram solvente [61, 114, 175].

Em termos de produtividade⁴ o melhor resultado obtido é com catálise homogênea, utilizando um complexo de rutênio, $207 \text{ mol}_{\text{gvl}} \text{ g}_m^{-1} \text{ h}^{-1}$ [61, item 13], mas em condições pouco moderadas de pressão e temperatura (10 MPa e 160 °C). Nesse mesmo estudo, quando a reação foi realizada em condições de menor temperatura, o rendimento para γ -valerolactona diminuiu significativamente e consequentemente a produtividade, $4,5 \text{ mol}_{\text{gvl}} \text{ g}_m^{-1} \text{ h}^{-1}$ a 100 °C [61, itens 14 e 15]. Um bom resultado em condições mais brandas de reação foi com complexos de irídio, que permitiram um rendimento de $12,2 \text{ mol}_{\text{gvl}} \text{ g}_m^{-1} \text{ h}^{-1}$ a 120 °C e 1 MPa [30, Item 10].

Já com catálise heterogênea em condições leves de temperatura e pressão (70 °C e 0,5 MPa) a produtividade foi $5,5 \text{ mol}_{\text{gvl}} \text{ g}_m^{-1} \text{ h}^{-1}$ quando usado Ru/C e Amberlist™-70 como co-catalisador [32, item 7]. Um outro resultado interessante foi reportado recentemente (2018) por Li et al. [38, item 35] no qual foi obtida uma produtividade de $7,7 \text{ mol}_{\text{gvl}} \text{ g}_m^{-1} \text{ h}^{-1}$ a 30 °C e 1 MPa com um catalisador de rutênio suportado em titânia. Existem resultados com maiores

⁴A produtividade é definida como a quantidade de γ -valerolactona produzida (mol_{gvl}) por quantidade de metal usado (g_m) por unidade de tempo (h). Em relação a taxa de reação a produtividade pode ser considerada como a taxa média de reação entre o início da reação e a máxima conversão. $\text{Produtividade} = \left(\int_0^{t_{X,\max}} r_{\text{GVL}} dt \right) / t_{X,\max}$.

Tabela 3 – Hidrogenação de ácido levulínico a γ -valerolactona usando catalisadores baseados em metais nobres

	Catalisador	T °C	P MPa	Tipo ^a	Solvente	Tempo h	X %	S %	Produtividade mol _{glv} g _m ⁻¹ h ⁻¹	Referência
1	Ru/SiO ₂	200	10,0	C	CO ₂ -sup	–	99	99	0,835	[29]
2	RuCl ₃ /PPh ₃ /py	150	–	B	Água	12	–	–	0,767	[113]
3	Ru-P/SiO ₂ - Ru/TiO ₂	170	–	B	Água	3	93	95	3,9	[30]
4	Ru/TiO ₂	170	4,0	B	Água	2	97	93	35,6	[30]
5	Ru/C	265	2,5	C	Dioxano	–	100	99	0,009	[36]
6	Ru/C	130	1,2	B	Água	2,7	100	87	0,001	[33]
7	Ru/C	70	0,5	B	Água	3	98	100	0,006	[32]
8	RuSn/C	180	3,5	C	Água	–	–	99	0,144	[34]
9	Pd/SiO ₂	180	9,0	B	Água	6	97	100	0,014	[78]
10	Ir-Complexo	120	1,0	B	Água	4	–	98	12,2	[156]
11	Ru-TPPTS	140	5,0	B	Água	5	100	97	0,001	[88]
12	Ru/Al ₂ O ₃	140	5,0	B	Água	5	100	98	0,001	[88]
13	Ru-DPPB	160	10,0	B	–	0,6	99	100	207,0	[61]
14	Ru-DPPB	120	10,0	B	–	1,8	–	–	25,0	[61]
15	Ru-DPPB	100	10,0	B	–	1,8	–	–	4,5	[61]
16	PdAu/Ti10HMS	160	15,0	B	Água	1	99	100	3,2	[62]
17	Ru/TiO ₂	130	5,3	B	Água	0,5	100	100	43,1	[170]
18	Ru/SiO ₂	130	5,3	B	Água	0,5	100	100	43,1	[170]
19	Ru/ZrO ₂	130	5,3	B	Água	0,5	100	100	43,1	[170]
20	Ru@DOWEX	70	0,6	C	Água	–	97	99	1,13	[58]
21	Ru@DOWEX	70	1,0	B	Água	4	98	99	1,02	[58]
22	Ru _{0,9} Ni _{0,1} /OMC	150	4,3	B	–	2	99	98	22,9	[175]
23	Ru _{0,9} Ni _{0,1} /OMC	150	4,3	B	Água	2	97	87	19,8	[175]
24	Ru/SMS	70	0,5	B	Água	4	99	96	0,473	[53]
25	Ru/Mg-LaO	140	1,2	B	Água	4	50	45	0,194	[52]
26	Ru/Mg-LaO	140	1,2	B	Dioxano	4	99	99	0,845	[52]
27	Au-Pd/TiO ₂	200	4,0	B	Dioxano	5	–	–	51,7	[86]
28	Ru/LaF ₃	130	6,0	B	–	0,5	99	100	38,9	[114]
29	Ru/C	90	4,5	C	Água	–	92	91	5,7	[84]
30	r-Ru-NH ₂ - γ -Al ₂ O ₃	70	4,0	B	Água	1	100	100	8,1	[89]
31	(Ru/rGO)-S	50	2,0	B	Água	4	100	98	4,2	[47]
32	Pd/CeO ₂	90	0,5	B	2-PrOH	1,5	100	100	0,230	[45]
33	Ru/ZrO ₂	130	2,4	B	Água	2	100	100	1,7	[42]
34	Au/Al ₂ O ₃	300	0,1	C	Água	–	100	100	0,300	[41]
35	Ru/TiO ₂	30	1,0	B	Água	–	97	99	7,7	[38]
36	Ru/TiO ₂	200	3,5	C	2-PrOH	–	95	99	0,019	[87]

^a Tipo de reator: B: Batelada, C: Contínuo. ^b Foi usado um co-catalisador. ^c Não foi utilizado hidrogênio molecular, este foi formado *in-situ* pela dissociação do ácido fórmico. Fonte: indicada na coluna referência.

produtividades, mas em condições de operação mais severas, por exemplo os estudos de Tan et al. [170, itens 17-19], Kang et al. [114, item 26], Yang et al. [175, itens 22 e 23] e Luo et al. [86, item 27].

O desenvolvimento de catalisadores utilizando metais não-nobres é uma alternativa que visa, principalmente, diminuir o custo do catalisador. O estudo desses metais aumentou recentemente, tanto na reação usando hidrogênio molecular ou ácido fórmico [68–76, 79, 81–83, 115], como na reação de MPV [53, 116–123, 126, 128, 130–134]. Em parte, os metais não-

nobres são usados em ligas metálicas com metais nobres para aumentar a estabilidade destes materiais, que tem apresentado desativação por lixiviação da fase ativa. Por exemplo, Wettstein et al. [176] apresentam os resultados de uma liga metálica de Ru-Sn suportado em carvão, que embora diminua a taxa de reação em comparação com o catalisador Ru/C evitou a desativação devida à lixiviação do metal. Um caso similar é reportado por Yang et al. [175] usando uma liga de Ru-Ni/OMC.

Uma revisão de estudos utilizando unicamente metais não-nobres é mostrada na Tabela 4. Esses trabalhos são focados em metais como níquel, cobre, cobalto e ferro [63–77, 79–83, 115]. Entre estes, o níquel e cobalto têm apresentado os melhores resultados [66, 68, 70, 82]. Os trabalhos relacionados com o uso de metais não-nobres publicados durante os últimos dois anos utilizaram principalmente níquel [71–76, 81, 83]. Uma grande parte dos estudos utilizaram água como solvente [67, 69, 79–82, 115], mas em comparação com os estudos com metais nobres, os sistemas sem uso de solvente são utilizados em maior proporção [64–66, 71, 73, 75, 83]. Isto é devido que uma parte importante desses estudos foram realizados em fase vapor em reator contínuo, em forma geral esse tipo de sistema não requer o uso de solvente. Devido a isto, aproximadamente metade dos trabalhos com metais não-nobres foram realizados em temperaturas maiores a 245 °C e pressão atmosférica (0,1 MPa). Por outro lado, os estudos realizados em fase líquida foram feitos principalmente em reator em batelada, com diversos solventes (água, dioxano, álcoois), em temperaturas entre 120 °C a 200 °C e pressões entre 0,8 MPa e 3,4 MPa.

Os valores de conversão, rendimento ou seletividade dos catalisadores à base de metais não-nobres podem ser equivalentes aos baseados em metais nobres, por exemplo os itens 2, 8, 14 e 16 da Tabela 4 mostram rendimentos maiores que 98 %. No entanto, em termos de produtividade os resultados com esses catalisadores são inferiores. A maior produtividade foi 3,59 mol_{g_vl}⁻¹ g_m⁻¹ h⁻¹ (item 8) reportada por Shimizu, Kanno e Kon [66]. Em ordem de grandeza, esse resultado é similar à produtividade dos catalisadores com metais nobres, mas foi obtida em condições mais severas, 250 °C e 5 MPa.

Dos diferentes estudos consultados é possível analisar que a seletividade a γ -valerolactona apresenta uma correlação com a temperatura de reação. Nos experimentos realizados a temperaturas menores a 200 °C as seletividades a γ -valerolactona estiveram em torno de 97 %. Enquanto que os testes realizadas em temperaturas maiores a 245 °C apresentaram menores seletividades a γ -valerolactona, com uma média ao redor de 93 %. Não quer isto dizer que os resultados em fase vapor não atinjam seletividades maiores, por exemplo os trabalhos de Kumar

Tabela 4 – Hidrogenação de ácido levulínico a γ -valerolactona com hidrogênio molecular usando catalisadores baseados em metais não-nobres

	Catalisador	T °C	P MPa	Tipo ^a	Solvente	Tempo h	X %	S %	Produtividade mol _{gvl} g _m ⁻¹ h ⁻¹	Referência
1	Cu-Cr	200	7,0	B	Água	10	99	92	0,011	[77]
2	Ni Raney	100	1,5	B	2-PrOH	3,5	99	98	0,006	[63]
3	Ni/H-ZSM-5	250	0,1	C	–	–	100	92	0,030	[65]
4	Ni/SiO ₂	250	0,1	C	–	–	100	87	0,028	[64]
5	Ni-MoOx/C	140	0,8	B	–	5	100	97	0,323	[66]
6	Ni-MoOx/C	140	0,8	B	Água	5	2	100	0,007	[66]
7	Ni-MoOx/C	140	0,8	B	Tolueno	5	24	88	0,070	[66]
8	Ni-MoOx/C	250	5	B	–	24	99	100	3,59	[66]
9	Ni-Cu/Al ₂ O ₃	250	6,5	B	Água	3,7	100	96	0,035	[67]
10	Cu/Al ₂ O ₃	265	0,1	C	Água	–	98	87	0,025	[80]
11	Cu/ZrO ₂	265	0,1	C	Água	–	81	83	0,020	[79]
12 ^b	Ni/MgO	150	1	B	2-PrOH	2	79	88	0,315	[68]
13	Ni/TiO ₂	270	0,1	C	Água	–	100	99,5	0,029	[69]
14	Co/Al ₂ O ₃	180	5	B	Dioxano	3	100	99	0,374	[82]
15	Co/Al ₂ O ₃	180	5	B	Água	3	6	99	0,022	[82]
16	Ni/MgAlO _{2,5}	160	3,0	B	Dioxano	1	100	99,7	0,215	[70]
17 ^c	Ni/Al ₂ O ₃	250	0,1	C	–	–	100	94	0,008	[71]
18 ^c	Ni/MgO	250	0,1	C	–	–	100	100	0,008	[71]
19 ^b	Fe-Ni/MMT	200	3,4	B	2-PrOH	1	99	98	0,131	[72]
20 ^b	Fe-Ni/MMT	200	3,4	B	n-prOH	1	99	61	0,083	[72]
21	Ni/Zr-Al ₂ O ₃ /NF	250	0,1	C	–	–	99	98	0,169	[73]
22	β -Mo ₂ C	180	3	B	Água	6	72	94	0,005	[115]
23	β -Mo ₂ C	180	3	B	Água	24	100	90	0,002	[115]
24	Ni-NiO	120	2	B	Dioxano	4	100	100	0,018	[74]
25	Cu-Ni/NiO ₂	250	0,1	C	–	–	99	100	0,082	[75]
26	Ni-Mo/C	100	11,1	B	Dioxano	2	95	100	0,082	[76]
27	Ni-Mo/C	200	14	B	Água	2	94	84	0,068	[76]
28	Ni-Bohemite	200	3,0	B	Água	10	100	100	0,012	[81]
29	Co/SiO ₂	250	0,1	C	–	–	69	58	0,057	[83]
30	Ni/Al ₂ O ₃	250	0,1	C	–	–	100	84	0,119	[83]
31	Ni/SiO ₂	250	0,1	C	–	–	100	89	0,127	[83]

^a Tipo de reator: B: Batelada, C: Contínuo. ^b Fonte de hidrogênio em parte por transferência catalítica de hidretos (CTH) devido ao solvente. ^c Não foi utilizado hidrogênio molecular, este foi formado *in-situ* pela dissociação do ácido fórmico. Fonte: Indicada na coluna referência.

et al. [69] e Yoshida et al. [75] apresentam seletividades superiores a 99 %, senão que ao considerar os diversos estudos, a tendência é apresentar seletividades menores. Isso está relacionado com a reatividade da γ -valerolactona na condição de maior temperatura. No caso dos experimentos realizados a temperaturas maiores a 245 °C, os co-produtos identificados foram angêlica lactonas [67, 69, 79, 80] e ácido pentanóico [65, 75, 79, 80]. As angelica lactonas são os intermediários sinalizados quando a reação é realizada em fase vapor, enquanto que a formação do ácido pentanóico é atribuída a hidrogenação da γ -valerolactona [65]. No caso dos experimentos realizados em temperaturas menores a 200 °C, as outras substâncias identificadas têm sido ácido 4-hidroxipentanóico [33, 47, 53, 84], 1,4 pentanodiol [76, 115] e um dos estudos foi identificado

ácido pentanóico e MTHF [77]. A formação do 1,4 pentanodiol está associada à reatividade do intermediário ácido 4-hidroxipentanóico em água [76].

Em geral, como visto da comparação das Tabelas 3 e 4, quando usados metais não-nobres foram necessários maiores tempos de reação e/ou maiores quantidades de catalisador para conseguir rendimentos similares aos catalisadores com metais nobres. Além disso, os metais não-nobres geralmente necessitaram maior temperatura para mostrar uma atividade catalítica similar aos catalisadores com metais nobres.

2.4.2 Suportes

O carvão (C) é um dos suportes mais utilizados, devido que o rutênio tem apresentado altas produtividades à γ -valerolactona e existem diversos catalisadores comerciais de rutênio suportado em carvão [32, 33, 36, 84].

Por outro lado, os óxidos comumente utilizados como suporte são titânia, alumina e zircônia [32, 66, 69, 79, 170, 174]. Estes óxidos apresentam características ácidas. Outros óxidos investigados em menor proporção, são magnésia e o óxido misto de magnésio e lantânio, Mg–LaO [52, 68, 70]. Geralmente, estes materiais são comerciais sem processamentos adicionais, caracterizados em relação à acidez, tipicamente por TPD-NH₃ e relacionados aos resultados obtidos na reação de hidrogenação. Em alguns casos a caracterização da acidez é mais profunda, são diferenciadas as características ácidas de Lewis e Brønsted [69], para o qual é usado comumente análise por FTIR de piridina [177].

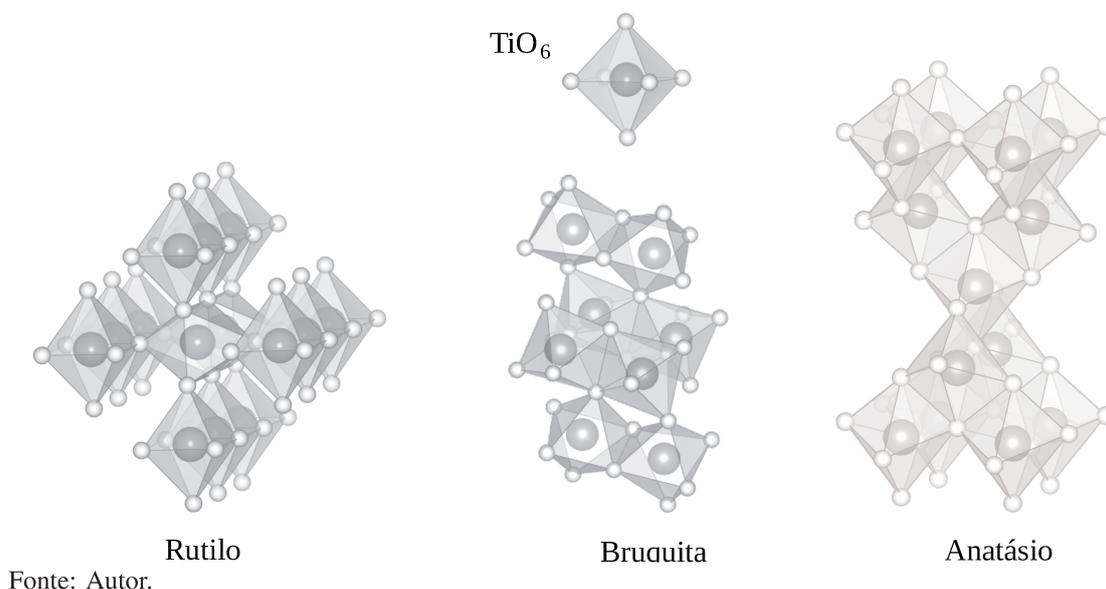
A titânia é de ampla aplicação em produtos de uso cotidiano. Como exemplo, pode ser encontrada em tintas, plásticos, produtos para consumo humano e cosméticos [178]. Também é aplicada em fotocatalise, células solares para a produção de hidrogênio e energia elétrica, sensores de gases, cerâmicas, dispositivos elétricos e catálise heterogênea [178–180]. Por tais aplicações é o material mais estudado entre os óxidos metálicos [178], mas não necessariamente na área da catálise.

A titânia tem três estruturas cristalinas principais, anatásio, rutilo e bruquita. A transformação da fase bruquita e anatásio para a fase mais estável rutilo ocorre em temperatura superior a 600°C [180]. Essas três estruturas possuem a mesma unidade estrutural fundamental (TiO₆), mas se diferenciam pela forma de rearranjo. A Figura 6 mostra as representações poliédricas dessas estruturas.

As aplicações da titânia na catálise empregam a fase anatásio e rutilo. Entre estas,

a estrutura anatásio tem sido a mais favorecida, devido principalmente a elevada área superficial [179, 180]. Por exemplo, a fase rutilo apresenta áreas superficiais em torno de $30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, enquanto a fase anatásio pode apresentar áreas entre 100 a $300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [54]. O presente estudo utilizou titânia em fase anatásio como suporte. Análise por FTIR indicam que a titânia anatásio desidratada possui sítios ácidos de Lewis, mas em contacto com água são formados sítios ácido de Brønsted [181].

Figura 6 – Representação poliédrica das estruturas principais da titânia, rutilo, bruquita e anatásio



2.5 Estudos cinéticos na reação de hidrogenação de ácido levulínico para γ -valerolactona

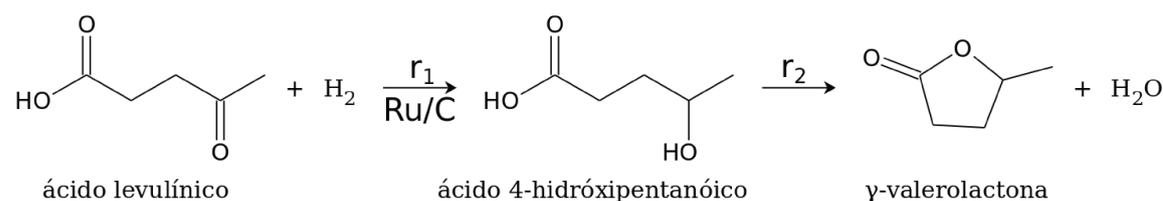
Estudos sobre a cinética da reação de hidrogenação do ácido levulínico para γ -valerolactona tem sido realizados com catalisadores de rutênio (Ru/C) [56, 84], níquel (Ni-NiO) [74] e cobre (Cu-ZrO₂) [182].

Abdelrahman, Heyden e Bond [56] apresentaram os resultados do estudo cinético de catalisadores de 5%Ru/C em temperatura entre 50°C a 150°C , pressões de H₂ entre $0,4 \text{ MPa}$ a $4,2 \text{ MPa}$ e concentração de ácido levulínico de 25 mol m^{-3} a 1550 mol m^{-3} . A rota de formação da γ -valerolactona identificada foi via ácido 4-hidroxipentanóico, como mostrado na Figura 7.

Os resultados foram ajustados segundo um modelo empírico, usando as equações mostradas na Tabela 5. Para tanto foi considerado que a reação de hidrogenação do ácido levu-

línico para o ácido 4-hidroxipentanóico ocorre na superfície do catalisador e que, a reação de esterificação do ácido 4-hidroxipentanóico para γ -valerolactona ocorre na fase líquida. A reação de esterificação foi considerada catalisada pela acidez da dissociação do ácido levulínico e do ácido 4-hidroxipentanóico. Nesse trabalho, a taxa de reação foi independente da concentração do ácido levulínico. A energia de ativação da reação na superfície do catalisador foi estimada em 48 kJ mol^{-1} , enquanto que a energia de ativação da reação na fase líquida foi 70 kJ mol^{-1} .

Figura 7 – Rota de formação da γ -valerolactona através do ácido 4-hidroxipentanóico



Fonte: Autor.

Piskun et al. [84] estudaram um catalisador de 3%Ru/C em temperaturas entre 90°C e 130°C , concentrações de ácido levulínico entre 300 mol m^{-3} to 1500 mol m^{-3} e pressões de hidrogênio 3 MPa to 6 MPa. A rota de formação usada foi similar à considerada por Abdelrahman, Heyden e Bond [56] via o ácido 4-hidroxipentanóico, mostrada na Figura 7. Nesse estudo, os resultados foram ajustados segundo um modelo derivado da abordagem LHHW, caracterizado pela adsorção dissociativa do hidrogênio e pela adsorção competitiva com o ácido levulínico e a γ -valerolactona. A reação de esterificação do ácido 4-hidroxipentanóico foi considerada em fase líquida, de forma similar ao estudo de Abdelrahman, Heyden e Bond [56], no entanto esta foi considerada como uma reação reversível. Para ambos trabalhos, as equações da taxa de reação e os valores dos parâmetros determinados são mostradas na Tabela 5.

Tanto no trabalho de Abdelrahman, Heyden e Bond [56] como de Piskun et al. [84], a concentração do hidrogênio na fase líquida (c_{H_2}) foi considerada igual ao valor em equilíbrio determinado segundo Lei de Henry ($c_{\text{H}_2} = H(T) \cdot p_{\text{H}_2}$). O efeito da temperatura na constante da lei de Henry foi considerado segundo uma equação do tipo Van't Hoff, Equação 1, na qual C é uma constante e $H(T_{\text{ref}})$ o valor da constante da Lei de Henry na temperatura de referência (T_{ref}) [183]. Em ambos os casos foi utilizada a temperatura de referência de 25°C , com valor da contante C igual a 500 K [56, 84, Informação de suporte].

$$H(T) = H(T_{\text{ref}}) \exp \left(C \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{ref}}} \right] \right) \quad (1)$$

Tabela 5 – Constantes cinéticas da reação de hidrogenação de ácido levulínico para γ -valerolactona sobre catalisadores de Ru/C

	Referência [56]	Referência [84]
r_{sup}	$k_1 c_{\text{H}_2}^{1/2}$	$k_1 \frac{c_{\text{H}_2} c_{\text{LA}}}{(1 + K_{\text{LA}} c_{\text{LA}} + K_{\text{GVL}} c_{\text{GVL}})^2}$
$E_{A,1}/(\text{kJ mol}^{-1})$	48	54.9
$k_1^{90^\circ\text{C}}$	$2,42 \times 10^{-5} \text{ mol}^{0,5} \text{ m}^{1,5} \text{ g}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$3,6 \times 10^{-4} \text{ m}^6 \text{ g}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$K_{\text{LA}}/(\text{m}^3 \text{ mol}^{-1})$	-	$1,32 \times 10^{-3}$
$K_{\text{GVL}}/(\text{m}^3 \text{ mol}^{-1})$	-	$0,84 \times 10^{-3}$
r_{hom}	$k_2 c_{\text{HPA}} c_{\text{H}^+}$	$k_2 c_{\text{HPA}} c_{\text{H}^+} - k_{-2} c_{\text{GVL}} c_{\text{H}^+}$
$E_{A,2}/(\text{kJ mol}^{-1})$	70	66.9
$E_{A,-2}/(\text{kJ mol}^{-1})$	-	70.6
$k_2^{90^\circ\text{C}}/(\text{m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$	$1,68 \times 10^{-3}$	$0,41 \times 10^{-3}$
$k_{-2}^{90^\circ\text{C}}/(\text{m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$	-	$0,042 \times 10^{-3}$

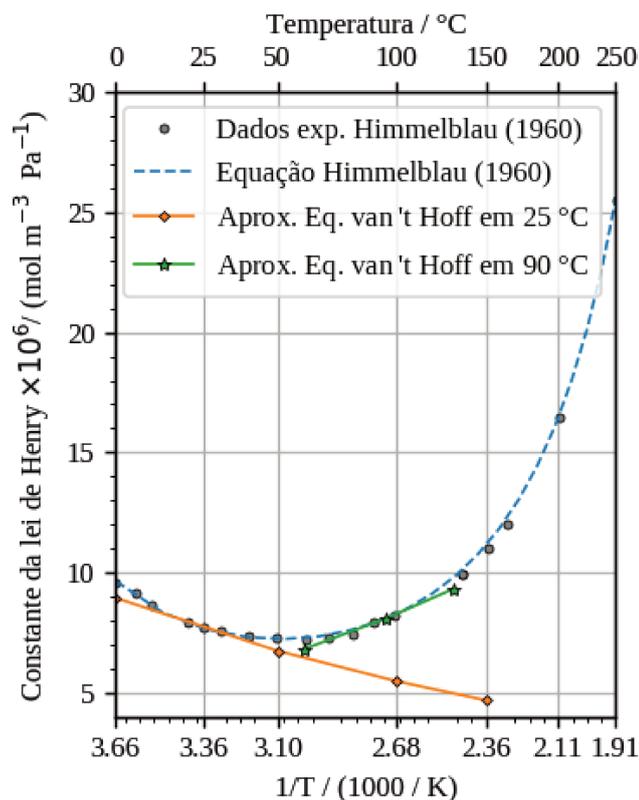
Fonte: Abdelrahman, Heyden e Bond [56] e Piskun et al. [84].

No entanto, importante ressaltar que a metodologia para estimar a concentração do hidrogênio em água em alguns trabalhos na literatura não é a mais adequada [183] e isso produz estimativas inadequadas da energia de ativação. A aproximação do efeito da temperatura na constante da Lei de Henry a uma equação do tipo Van't Hoff é adequada em intervalos pequenos ao redor da temperatura de referência. E mesmo utilizada em um intervalo pequeno não é sempre válida [183]. Os valores geralmente utilizados para hidrogênio em água são $C = 500 \text{ K}$ e $H(25^\circ\text{C}) = 7,7 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-3} \text{ Pa}^{-1}$ [184].

A Figura 8 compara os valores preditos pela equação do tipo Van't Hoff na temperatura de referência de 25°C com os dados experimentais apresentados em Himmelblau [185], no intervalo de temperatura geralmente utilizados nas reações de hidrogenação do ácido levulínico. Como mostrada na figura, os valores preditos com a Equação Van't Hoff são válidos em torno de 25°C , mas a tendência apresentada em temperaturas superiores a 60°C é completamente contrária aos dados experimentais. Por outro lado, os parâmetros reportados por Himmelblau [185] para uma Equação Geral de Solubilidade, utilizada no presente estudo, estima adequadamente os valores experimentais determinados da constante de Lei de Henry. Devido ao cálculo inadequado da concentração de hidrogênio, durante o ajuste do modelo aos dados experimentais o parâmetro relacionado com a energia de ativação é sobre-estimado.

Valores mais adequados para a Equação do tipo Van't Hoff entre 60°C e 130°C são $C = -600 \text{ K}$ e $H(90^\circ\text{C}) = 7,9 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-3} \text{ Pa}^{-1}$, como mostrado na Figura 8. Para uma taxa de reação com um formato dado pela Equação 2, na qual n é a ordem de reação em relação do

Figura 8 – Constante da lei de Henry em função da Temperatura para H₂ em água



Fonte: Autor. A referência utilizada na elaboração é informada na legenda da figura.

hidrogênio, a energia de ativação pode ser corrigida segundo a Equação 3, nessa equação, E_A^C é a energia de ativação estimada utilizando o valor de C para a aproximação da Lei de Henry segundo a Equação 1 e R corresponde a constante universal dos gases perfeitos.

$$r = k \frac{c_{H_2}^n}{\sum_i c_i} \quad i \neq H_2 \tag{2}$$

$$E_A^{C_1} = E_A^{C_2} - nR (C_2 - C_1) \tag{3}$$

As taxas de reação definidas nos trabalhos de Abdelrahman, Heyden e Bond [56] e Piskun et al. [84] são da forma dada pela Equação 2. No estudo de Abdelrahman, Heyden e Bond [56] a ordem da taxa de reação em relação ao hidrogênio foi 1/2, enquanto que no trabalho de Piskun et al. [84] foi 1. Desta forma, os valores de energia de ativação apresentados nesses dois estudos podem ser corrigidos como 43 kJ mol⁻¹ e 45 kJ mol⁻¹, respectivamente.

Song et al. [74] apresentaram os resultados obtidos com catalisadores compostos por níquel metálico e óxido de níquel, Ni⁰ – NiO, na reação de hidrogenação do ácido levulínico.

Os catalisadores foram obtidos por meio da redução do óxido de níquel em temperaturas entre 200 °C a 500 °C. Nesses materiais, o grau de redução do níquel variou em função da temperatura de redução entre 0 a 100 %. Segundo análise por XPS a fração mássica de Ni⁰ do catalisador reduzido a 250 °C foi de 70 %, enquanto que o material reduzido a 400 °C foi completamente níquel metálico. Ambos materiais apresentaram áreas superficiais similares. O material misto Ni⁰ – NiO apresentou a maior taxa de formação de γ -valerolactona.

Song et al. [74] determinaram as energias de ativação por meio da linearização da Equação de Arrhenius definida segundo as taxas iniciais de formação da γ -valerolactona com testes catalíticos em dioxano em diferentes temperaturas. Para o material Ni⁰ – NiO reduzido a 250 °C foi estabelecida uma energia de ativação de $(70,1 \pm 4,6)$ kJ mol⁻¹, determinada com testes catalíticos em temperaturas entre 90 °C e 120 °C. Enquanto que para o catalisador conformado por unicamente níquel metálico (reduzido a 400 °C) a energia de ativação foi (33 ± 2) kJ mol⁻¹. No entanto, esse catalisador apresentou taxas de reação menores. Os autores atribuíram a maior atividade catalítica do catalisador reduzido a 250 °C à presença de um mecanismo colaborativo entre as espécies de NiO e Ni⁰. Nesse mecanismo, o ácido levulínico adsorveria preferencialmente na superfície do óxido de níquel, enquanto o hidrogênio adsorveria dissociativamente na superfície do níquel metálico, e a reação ocorreria na interface entre os dois tipos de sítios. Nesse trabalho, a taxa de formação da γ -valerolactona foi independente da concentração inicial do ácido levulínico.

No estudo de Song et al. [74] não foi informado nenhum outro produto de reação, mas dadas as condições reacionais pode ser considerado que a reação ocorre via ácido 4-hidroxipentanóico. Nesse caso, considerando o solvente utilizado, a reação inversa de formação de ácido 4-hidroxipentanóico a partir da γ -valerolactona é consideravelmente diminuída e portanto os rendimentos à γ -valerolactona podem ser superiores aos obtidos em fase aquosa. Ou seja, a reação de esterificação de ácido 4-hidroxipentanóico para γ -valerolactona pode ser aproximada como irreversível. Por outro lado, nesse estudo a energia de ativação foi determinada com a linearização da equação de Arrhenius a partir das taxas iniciais de formação da γ -valerolactona. No entanto, como mostrado por Piskun et al. [84] e Abdelrahman, Heyden e Bond [56] na faixa de temperaturas utilizadas, entre 90 °C to 120 °C, a taxa de formação de γ -valerolactona não é necessariamente igual à taxa da hidrogenação do ácido levulínico para ácido 4-hidroxipentanóico, devido que nessas condições a presença de ácido 4-hidroxipentanóico é considerável. Ou seja, nessas condições, a etapa determinante é a reação de esterificação do ácido 4-hidroxipentanóico.

Portanto, a energia de ativação informada de $(70 \pm 4) \text{ kJ mol}^{-1}$ poderia corresponder à etapa de esterificação do ácido 4-hidroxipentanóico para γ -valerolactona e não à etapa de hidrogenação do ácido levulínico para ácido 4-hidroxipentanóico, para a qual a energia de ativação seria menor. Esse valor é coerente com os obtidos por Abdelrahman, Heyden e Bond $(70,0 \pm 0,4) \text{ kJ mol}^{-1}$ [56] e Piskun et al. $(66,9 \pm 2,3) \text{ kJ mol}^{-1}$ [84] para a energia de ativação da etapa de esterificação do ácido 4-hidroxipentanóico em água.

O trabalho de Ishikawa et al. [182] consistiu no estudo de catalisadores de Cu-ZrO_2 preparados por duas rotas diferentes, a primeira uma rota solvotérmica e a segunda pela precipitação de um gel via adição de ácido oxálico. O catalisador preparado pela redução do sólido obtido da segunda rota apresentou a maior atividade catalítica. Para esse catalisador, os autores determinaram que parte do cobre entra na rede cristalina do ZrO_2 enquanto que outra parte do cobre permanece como uma fase separada na superfície da zircônia, este interage fortemente com o cobre na rede cristalina. A ordem de reação em relação ao ácido levulínico foi praticamente zero ($c_{\text{LA}} = [215 \text{ mol m}^{-3} \text{ a } 1300 \text{ mol m}^{-3}]$) e em relação ao hidrogênio foi 1,1 ($p_{\text{H}_2} = [2,5 \text{ MPa a } 4,5 \text{ MPa}]$). Os autores concluíram que o Cu^0 na superfície do catalisador é o responsável pela dissociação do hidrogênio e que nas condições experimentais a dissociação do hidrogênio é a etapa determinante. A energia de ativação foi estimada em 68 kJ mol^{-1} , determinada da inclinação do gráfico de Arrhenius ($T = [180 \text{ }^\circ\text{C to } 210 \text{ }^\circ\text{C}]$).

3 Materiais e Métodos

Este capítulo apresenta as descrições das metodologias utilizadas para a preparação e caracterização dos materiais, realização dos testes catalíticos, quantificação dos compostos e análise dos dados experimentais. Também apresenta a metodologia utilizada para realizar o ajuste dos modelos de cinética de reação.

3.1 Preparação do catalisador

3.1.1 Materiais

O carbonato básico de níquel, $\text{NiCO}_3 \cdot 2 \text{Ni(OH)}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, ácido levulínico (>97%), γ -valerolactona (99%), hidróxido de amônio (fração mássica de 30%), isopropóxido de titânio (>97%) foram obtidos da Sigma-Aldrich. Tetracloreto de titânio (99,9%) e isopropanol (>99,8%) foram obtidos da Merk. Foi utilizada água deionizada com o equipamento MilliQ.

3.1.2 Preparação do suporte

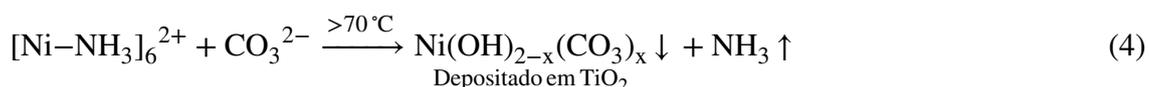
Inicialmente, uma titânia em fase rutilo foi preparada pelo método de hidrólise térmica do TiCl_4 . Porém, esse método não apresentou homogeneidade quanto à morfologia e fase requerida (rutilo). Além disso, apresentou dificuldades na repetibilidade das sínteses. Assim não se prosseguiu com ela, embora oito meses de trabalho tenham sido dedicados a essa síntese e sua melhoria.

A titânia em fase anatásio foi preparada pelo método sol-gel [92, 93]. Para tanto, 12 mL de isopropóxido de titânio foram diluídos em 12 mL de isopropanol a temperatura ambiente e adicionados 6 mL de água, sob agitação constante. Essa condição foi mantida durante 1 h. Posteriormente, o material foi deixado em repouso por 24 h. Após esse período, o material foi seco a 100 °C em estufa durante 6 h e calcinado a 450 °C em mufla, por 16 h. O sólido obtido foi macerado e armazenado. O suporte é referenciado como TiO_2 .

3.1.3 Deposição do níquel

A deposição do níquel na titânia foi realizada pelo método de deposição-precipitação (DP) por eliminação do agente complexante (amônia) [94]. Inicialmente a temperatura ambiente em um balão de duas bocas, foi preparada uma solução aquosa com fração mássica de hidróxido de amônio de 15%, na qual foi adicionado carbonato de amônio para obter uma concentração de carbonato de $0,5 \text{ mol dm}^{-1}$. Após homogeneização da solução foi adicionado o carbonato básico de níquel, na quantidade necessária segundo a proporção de níquel/suporte e da quantidade de suporte utilizada. A adição do precursor de níquel produziu uma solução de coloração azul, devida ao complexo níquel - amina, $\text{Ni}-(\text{NH}_3)_n$, de maior solubilidade que o carbonato básico de níquel. Após homogeneização da solução foi adicionado o suporte. Durante todo o procedimento a solução foi agitada com agitador magnético.

O balão de duas bocas contendo a solução foi colocado em banho de silicone a temperatura ambiente. Uma das bocas foi conectada a um condensador com recirculação de água a 18°C . O sistema foi aquecido até 80°C para favorecer a formação da amônia, Equação 4. Já a segunda boca do balão foi utilizada como entrada de nitrogênio para favorecer a remoção da amônia. Essa condição foi mantida por 3 h. Durante todo o procedimento a solução e o banho foram agitados.



Após o tempo de deposição, a solução foi resfriada naturalmente e o sólido recuperado por centrifugação. A fase líquida remanescente foi armazenada para posterior quantificação do níquel não depositado. O sólido recuperado foi lavado com abundante água até atingir pH próximo de 7, secado a 80°C durante a noite e armazenado para posterior redução. A Tabela 6 apresenta a massa necessária do precursor metálico para preparar materiais com frações mássicas de níquel igual a 5 %, 23 % e 35 %. A solução inicial foi formada com 40 mL de hidróxido de amônio e 40 mL de água. A quantidade de carbonato de amônio adicionado foi igual a 3,60 g. A quantidade de massa de precursor utilizado leva em conta um rendimento do processo de deposição de 98 %, valor determinado segundo múltiplas deposições realizadas.

Os materiais obtidos foram nomeados utilizando a fração mássica de níquel suportado. Por exemplo, o material preparado com um teor mássico de níquel de 35 % foi nomeado 35Ni-TiO₂.

Tabela 6 – Quantidades de carbonato básico de níquel utilizado para depositar em 2,00 g de suporte

Teor mássico de níquel %	Massa de precursor (erro $\pm 0,0005$) g
5	0,222
23	1,248
35	2,304

Fonte: Autor.

A quantificação do níquel remanescente em solução foi realizada por espectroscopia UV - Vis. A quantidade de níquel depositado foi calculada indiretamente como a diferença entre o níquel inicialmente adicionado e a quantidade remanescente em solução. Detalhes da metodologia utilizada e os resultados são apresentados no Apêndice C.

3.1.4 Redução do níquel

O precursor de níquel suportado foi reduzido em um reator de leito fixo de quartzo. O material (700 mg) foi seco durante 1 h a 150 °C, sob fluxo de 50 mL/min de hélio. Após o tempo de secagem o material foi resfriado até temperatura próxima a 40 °C. A redução do níquel foi realizada com 50 mL/min de hidrogênio diluído em hélio ($\varphi_{H_2} = 10\%$) a 400 °C durante 5 h, com taxa de aquecimento de 10 °C/min. Após redução e resfriamento natural do reator até temperatura inferior a 40 °C, o catalisador foi passivado durante a noite com a passagem de 50 mL de oxigênio diluído em He ($\varphi_{O_2} = 2\%$). Essas condições de redução foram determinadas segundo testes de estabilidade do catalisador na condição de reação, detalhado na próxima seção.

3.2 Testes de estabilidade do catalisador na condição de reação

O efeito da condição de reação no catalisador foi avaliado para quatro catalisadores com teor mássico de níquel de 35 % reduzidos com procedimentos diferentes, segundo a Tabela 7. Dois dos materiais foram calcinados a 300 °C antes da etapa de redução. A etapa de redução foi avaliada em duas temperaturas, 320 °C e 400 °C.

O sistema para a realização dos testes foi o mesmo utilizado nos testes catalíticos e o procedimento foi similar, este é detalhado na Seção 3.4. Porém a massa de catalisador foi

Tabela 7 – Condições de calcinação e/ou redução da amostra 35Ni-TiO₂

Material	Calcinação ^a	Redução ^b
35Ni-TiO ₂ -320	Não calcinado	320 °C
35Ni-TiO ₂ -300-320	300 °C	320 °C
35Ni-TiO ₂ -400	Não calcinado	400 °C
35Ni-TiO ₂ -300-400	300 °C	400 °C

Fonte: Autor.

^a Calcinação em ar com aquecimento até 300 °C por 4 h, com taxa de 10 °C/min e resfriada à temperatura ambiente

^b Redução do níquel sob fluxo de 50 mL/min de H₂ em He ($\varphi_{H_2}=5\%$), com taxa de 10 °C/min até a temperatura final, 3 h nessa temperatura. Após resfriar a 25 °C, passivação com O₂ em He ($\varphi_{O_2} = 2\%$) por uma noite.

maior (0.700 g), isto com o intuito de conseguir coletar a quantidade necessária de sólido em cada alíquota para realizar as caracterizações (75 mg). Os experimentos foram realizados com 100 mL de água, o ácido levulínico não foi adicionado e o hidrogênio (5,51 MPa) foi fornecido quanto atingida a temperatura do experimento, 200 °C. Esse instante foi considerado o começo do experimento (0 h). Foram amostradas alíquotas em tempos iguais a 0 h, 0,5 h, 1 h, 2 h e 3 h de experimento. O sólido foi separado por centrifugação, seco em estufa a 80 °C e caracterizado por difração de raios-X e oxidação à temperatura programada (TPO).

3.3 Caracterizações

3.3.1 Fisissorção de nitrogênio

As análises de fisissorção de nitrogênio a –193 °C foram realizadas com o equipamento Autosorb 1C (*Quanta Chrome*) no CNPEM/LNLS. A limpeza dos materiais foi realizada a 120 °C durante 8 h. A área superficial foi calculada segundo a método BET, a distribuição dos tamanhos de poros pelo método BJH e o volume total de poros foi calculado segundo o valor em P/P_0 igual a 0,95 [186].

3.3.2 Oxidação à temperatura programada (TPO)

As análises foram realizadas por termogravimetria, com equipamento Pyris 1 TGA (Perkim Elmer) no CNPEM/LNLS. Primeiramente a temperatura da amostra foi estabilizada em 40 °C, du-

rante 0,5 h e aquecida até 800 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/ min sob fluxo de 10 mL/ min de ar sintético.

O grau de redução ($x_{\text{Ni}^0/\text{Ni}}$) do catalisador foi determinado segundo Equação 5. Nessa equação, w_{Ni} é a fração mássica de níquel depositada no catalisador e w_{Ni^0} é a fração mássica de níquel reduzido no catalisador, esta foi determinada segundo a medida por TPO, considerando a Reação 6 e a Equação 7. Na qual, Δm corresponde ao aumento da massa durante a medida por TPO devida ao evento de redução do níquel metálico, m_{cat} corresponde à massa de catalisador utilizada na análise e M_{Ni} e M_{O} são as massas molares do níquel e oxigênio, respectivamente.

$$x_{\text{Ni}^0/\text{Ni}} = \frac{w_{\text{Ni}^0}}{w_{\text{Ni}}} \quad (5)$$



$$w_{\text{Ni}^0} = \frac{\Delta m}{m_{\text{cat}}} \frac{M_{\text{Ni}}}{M_{\text{O}}} \quad (7)$$

3.3.3 Redução à temperatura programada (TPR)

As análises foram realizadas em reator tubular de quartzo, o consumo de hidrogênio foi acompanhado por espectroscopia de massas (ThermoStar, Pfeiffer). A massa de amostra utilizada no experimento foi 50 mg. O material foi seco a 150 °C durante 0,5 h sob fluxo de 50 mL de hélio. Após resfriar à temperatura ambiente, a redução foi realizada com uma mistura de hidrogênio em hélio ($\varphi_{\text{H}_2} = 5\%$) com taxa de aquecimento de 10 °C/ min até 1000 °C.

3.3.4 Espectroscopia no UV-Vis

As análises por espectroscopia UV-Vis foram realizadas com espectrofotômetro 8453 (Agilent), com emprego de cuveta com caminho óptico igual a 1 cm.

3.3.5 Espectroscopia de raios-X por dispersão em energia

A análise de Espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDS) foram realizadas no equipamento LEO ElectronMicroscopy (modelo EDS: 6070, Oxford) no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC/FEQ-UNICAMP).

3.3.6 Difração de raios-X

As caracterizações estruturais por difração de raios-X em condições ambiente foram realizadas na linha XPD do LNLS. As análises das amostras foram realizadas com comprimento de onda de 0,154 966 nm ($E = 8$ keV) e 0,177 12 nm ($E = 7$ keV). Os difratogramas de raios-X foram obtidos com detector Mythen 1K com 2θ variado de 20 a 90°. Todos os dados foram transformados para o comprimento de onda equivalente ao do Cobre, 0,154 18 nm. Quando calculado o tamanho de cristalito foi utilizada a Equação de Scherrer (Equação 8) com valores de $k = 0,9$ e B igual à Largura a meia altura do pico de difração utilizado, FWHM (rad).

$$d = \frac{k\lambda}{B \cos(\theta)} \quad (8)$$

3.3.7 Difração de raios-X *in-situ*

As análises de difração de raios-X *in situ* foram realizadas com as amostras depositadas no forno Canário da linha XPD do LNLS. O forno foi instalado no difratômetro da XPD e a linha ajustada em 8 keV (0,154 966 nm). As amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 400 °C com taxa de 8 °C/min, sob fluxo de 50 mL/min da mistura de H₂ e He, $\phi_{H_2} = 5$ %. Após atingir a temperatura final, as amostras ficaram por 1 h nessa condição. Os difratogramas de raios-X foram coletados continuamente durante todo o tratamento térmico com o detector linear Mythen instalado a 1 m da amostra.

3.4 Testes catalíticos

Os testes catalíticos foram realizados em reator de liga Hastelloy C (PARR, modelo 4566) com copo de teflon e capacidade igual a 240 mL. O reator foi operado em forma batelada. Foram realizados testes catalíticos preliminares para avaliar a atividade catalítica dos materiais e os efeitos da transferência de massa nas condições de reação, os resultados são apresentados nos apêndices A e B, respectivamente.

As condições nas quais foram realizados os testes catalíticos para avaliar o efeito da pressão de hidrogênio, concentração inicial de ácido levulínico e temperatura de reação foram determinadas segundo planejamento composto central, do tipo centrado nas faces (CCF) [187], ver Figura 9. Este tipo de planejamento permite avaliar os efeitos de dois níveis (planejamento

2^k), além disso, com os pontos centrados nas faces e o ponto central ($2k + 1$) permite avaliar curvatura dos efeitos. O erro experimental foi analisado com triplicata no ponto central. Portanto, em total foram realizados 17 testes catalíticos. A Tabela 8 apresenta a descrição dos fatores e os níveis nos quais foram avaliados. A Tabela 9 lista as condições experimentais nas quais foram realizados os experimentos, a ordem de realização dos experimentos foi aleatorizada.

Tabela 8 – Descrição dos fatores e níveis considerados no planejamento de experimentos

Fator	Nível			unidade
	-1	0	+1	
Pressão de hidrogênio	1,03	2,07	3,10	MPa
Conc. de ácido levulínico	169	290	410	mol m ⁻³
Temperatura	150	175	200	°C

Fonte: Autor.

Para a realização dos testes, 100 mL de solução aquosa de ácido levulínico foram colocados no reator junto com 0,300 g de catalisador. Prévio ao aquecimento, o reator foi purgado várias vezes com nitrogênio e hidrogênio, posteriormente foi pressurizado com hidrogênio (Segundo condição Tabela 9) e a entrada de hidrogênio foi fechada. Após disso, o reator foi aquecido por jaqueta elétrica com taxa de 6 °C/min até a temperatura de reação. Durante o aquecimento, a velocidade de agitação foi de 50 rpm. Após atingida a temperatura de reação, a velocidade de agitação foi incrementada para 800 rpm e entrada do hidrogênio foi aberta. Esse instante foi considerado como o início da reação. Após começo da reação foram amostradas alíquotas em tempos iguais a 0,5 h, 1 h, 2 h, 3 h, 4 h e 5 h.

3.4.1 Identificação e quantificação dos compostos em solução

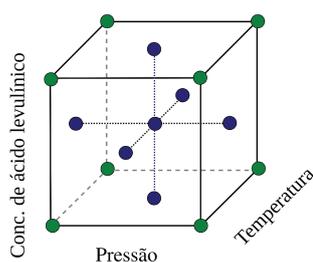
A identificação e quantificação dos compostos em solução foi realizada por cromatografia gasosa (GC). Para tanto foi utilizado o equipamento GC system 7890A (Agilent Technology), com coluna HP-INNOWAX e detetor FID. Detalhes do método utilizado são fornecidos no apêndice D.

A identificação do ácido levulínico e da γ -valerolactona foi realizada segundo o tempo de eluição determinado com a injeção de soluções de ácido levulínico e soluções de γ -valerolactona. Desta forma, foram determinados os tempos de eluição de 3,65 min e 6,00 min, para o ácido levulínico e a γ -valerolactona, respectivamente. O ácido 4-hidroxipentanóico também foi identificado segundo o tempo de eluição, no entanto para este composto o procedimento

Tabela 9 – Planejamento de experimentos com três fatores: pressão inicial de hidrogênio (30 °C), concentração inicial de ácido levulínico e temperatura de reação

Exp.	Pressão de hidrogênio MPa	Conc. inicial de ácido levulínico mol m ⁻³	Temperatura °C
1	2,07	169	175
2	1,03	290	175
3	2,07	290	175
4	2,07	290	175
5	2,07	290	175
6	2,07	410	175
7	3,10	290	175
8	3,10	410	200
9	1,03	410	200
10	1,03	169	200
11	2,07	290	200
12	3,10	169	200
13	1,03	169	150
14	3,10	410	150
15	3,10	169	150
16	1,03	410	150
17	2,07	290	150

Figura 9 – Planejamento experimental CCF



Os experimentos são listados na ordem na qual foram realizados.
Fonte: Autor.

foi diferente. Uma solução aquosa de concentração de γ -valerolactona de 30 mol dm^{-3} foi colocada em refluxo durante 18 h, para favorecer a formação do ácido 4-hidroxipentanóico [188]. A comparação do cromatograma da solução após 18 h em refluxo com o cromatograma da solução de γ -valerolactona mostrou a presença de uma substância com tempo de eluição igual a 6,24 min. Essa substância foi considerada como o ácido 4-hidroxipentanóico. As Figuras dos cromatogramas de todas as substâncias são apresentadas no apêndice E.

Para quantificar o ácido levulínico, γ -valerolactona e ácido 4-hidroxipentanóico foram preparadas soluções aquosas de concentração conhecida de ácido levulínico e γ -valerolactona, segundo Tabela 10. As soluções foram deixadas em repouso a temperatura ambiente durante 4 dias, para favorecer a formação do ácido 4-hidroxipentanóico, catalisada pela condição ácida devida à presença do ácido levulínico Wong et al. [188].

Após o tempo de repouso, 250 μL de cada solução foram adicionados a 1 mL de solução contendo 2 g L^{-1} de levulinato de metilo (ML) e 2 g L^{-1} de 1,5 pentanodiol (PD). O Levulinato de metilo foi utilizado como padrão interno da γ -valerolactona e o 1,5 pentanodiol

como padrão do ácido levulínico (AL) e do ácido 4-hidroxipentanóico (HPA). As concentrações das três substâncias foram determinados segundo Equações 9 a 11. Nessas equações A_i refere-se à área do pico do composto i determinada com o detetor FID. Os fatores de resposta f_{AL} , f_{GVL} e f_{HPA} foram determinados pelo ajuste dos parâmetros das Equações 12 e 14 com os valores determinados da injeção das soluções da Tabela 10.

Tabela 10 – Composição das soluções utilizadas como padrões para a quantificação dos compostos por cromatografia gasosa

Solução	Concentração / mol m ⁻³	
	ácido levulínico	γ -valerolactona
1	430,6	0,0
2	344,5	86,1
3	258,4	172,3
4	172,3	258,4
5	86,1	344,5
6	43,1	387,5
7	0,0	430,6

Fonte: Autor.

$$c_{AL} = f_{AL} \frac{A_{AL}}{A_{PD}} \quad (9)$$

$$c_{GVL} = f_{GVL} \frac{A_{GVL}}{A_{ML}} \quad (10)$$

$$c_{HPA} = f_{HPA} \frac{A_{HPA}}{A_{PD}} \quad (11)$$

$$c_{AL,sol_j}^{inicial} = f_{AL} \left(\frac{A_{AL}}{A_{PD}} \right)_{sol_j} \quad (12)$$

$$c_{GVL,sol_j}^{inicial} = c_{GVL,sol_j} + c_{HPA,sol_j} \quad (13)$$

$$c_{GVL,sol_j}^{inicial} = f_{GVL} \left(\frac{A_{GVL}}{A_{ML}} \right)_{sol_j} + f_{HPA} \left(\frac{A_{HPA}}{A_{PD}} \right)_{sol_j} \quad (14)$$

Os cálculos de conversão (X), rendimento (Y_{GVL}) e seletividade a γ -valerolactona (S_{GVL}) foram determinadas segundo Equações 15 a 17. Nessas equações c_{AL,t_0} , $c_{AL,t}$ e $c_{GVL,t}$ representam a concentração inicial do ácido levulínico (mol m⁻³) e a concentração do ácido levulínico e

γ -valerolactona (mol m^{-3}) no momento da amostragem da alíquota, respectivamente.

$$X_t = \frac{c_{\text{AL},t_0} - c_{\text{AL},t}}{c_{\text{AL},t_0}} \quad (15)$$

$$Y_{\text{GVL},t} = \frac{c_{\text{GVL},t}}{c_{\text{AL},t_0}} \quad (16)$$

$$S_{\text{GVL},t} = \frac{Y_{\text{GVL},t}}{X_t} \quad (17)$$

3.4.2 Taxa inicial de reação

A taxa inicial de reação para cada um dos testes catalíticos foi calculada segundo fórmula de regressão linear com as alíquotas que apresentaram conversão do ácido levulínico inferior a 20 % ou unicamente com a primeira alíquota (0,5 h) quando esta apresentou conversão maior que 20 %.

3.5 Determinação dos modelos da cinética de reação

A abordagem de LHHW foi considerada para a derivação da taxa de reação. Com base nos resultados experimentais obtidos foi selecionado um mecanismo de reação. Para esse mecanismo foi assumido que cada uma das etapas elementares de adsorção, dessorção ou reação na superfície do catalisador pode ser a etapa determinante. As etapas que não são a etapa determinante foram consideradas em equilíbrio. Na determinação dos modelos foi considerado que a adsorção do ácido levulínico e do hidrogênio é competitiva ou não-competitiva. Desta forma foram determinados quinze modelos que poderiam descrever a cinética de reação na superfície do catalisador.

3.5.1 Concentração do hidrogênio em solução

Para a modelagem do sistema foi considerado que a concentração do hidrogênio na solução pode ser determinada com a Lei de Henry, ou seja, foi considerado que a concentração em solução do hidrogênio é diretamente proporcional à pressão parcial do hidrogênio. Também foi considerado que a presença do ácido levulínico e da γ -valerolactona não influenciam a solubilidade do hidrogênio. A Lei de Henry é dada pela Equação 18. Nessa equação, p_{H_2} é a pressão parcial de hidrogênio na condição de reação. A constante de solubilidade da lei de Henry ($H(T)$) é depen-

dente da temperatura. O efeito da temperatura (T, K) na constante de solubilidade do hidrogênio em água foi considerado segundo a Equação Geral dada por Himmelblau [185], definida pela Equação 19, da qual a solução é dada pelas Equações 20 a 24. Os valores das constantes utilizadas foram $A = -0,1233$, $B = -0,1366$, $C = 0,02155$, $D = -0,2368$ e $E = 0,8249$ [185].

$$c_{H_2} = H(T) \times p_{H_2} \quad (18)$$

$$0 = A(\log \hat{H})^2 + B \frac{1}{\hat{T}} + C \frac{\log \hat{H}}{\hat{T}} + D \log \hat{H} + \frac{E}{\hat{H}} - 1 \quad (19)$$

$$\hat{T} = T \times 10^{-3} \quad (20)$$

$$\hat{B} = \frac{C \frac{1}{\hat{T}} + D}{2A} \quad (21)$$

$$\hat{C} = \frac{B \left(\frac{1}{\hat{T}} \right)^2 + \frac{E}{\hat{T}} - 1}{A} \quad (22)$$

$$\log \hat{H} = (\hat{B}^2 - \hat{C})^{1/2} - \hat{B} \quad (23)$$

$$H(T) = 6,895 \frac{55,34}{14,69} \left(\frac{1}{\hat{H}} \right) \times 10^{-1} \quad \text{g mol}^{-1} \text{ MPa}^{-1} \quad (24)$$

3.5.2 Concentração das espécies em solução

As concentrações das espécies em solução foram determinadas pelo balanço de massa definido nas Equações 25 a 27. r_M e r_A representam as taxas de reação na superfície do catalisador, estas são definidas segundo o modelo considerado. Estes modelos serão apresentados no capítulo 5.

$$\frac{dc_{AL}}{dt} = -r_M \frac{m_{cat}}{V} \quad (25)$$

$$\frac{dc_{HPA}}{dt} = (r_M - r_A) \frac{m_{cat}}{V} \quad (26)$$

$$\frac{dc_{GVL}}{dt} = r_A \frac{m_{cat}}{V} \quad (27)$$

$$[c_{AL}, c_{GVL}, c_{HPA}]_0 = [c_{AL,0}, 0, 0] \quad (28)$$

3.5.3 Efeito da temperatura na taxa de reação

O efeito da temperatura nas constantes da taxa de reação foi considerada segundo Equação de Arrhenius definida em referência ao valor da constante da taxa de reação na temperatura inter-

mediária (175 °C).

$$k_i(T) = k_i^{T_{\text{ref}}} \exp \left[-\frac{E_{Ai}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{ref}}} \right) \right] \quad (29)$$

Para diminuir a complexidade do ajuste foi considerado que a variação das constantes de equilíbrio na faixa de temperatura utilizada é negligenciável [84].

3.5.4 Ajuste dos parâmetros do modelo

A estimativa dos parâmetros dos modelos foi realizada por mínimos quadrados simples. Inicialmente, o problema foi definido segundo mínimos quadrados ponderados, com a função objetivo dada pela Equação 30. Para um teste catalítico (j): $\hat{\mathbf{c}}_{i,j}$ e $\mathbf{c}_{i,j}$ são vetores (1×2) que contém as concentrações do ácido levulínico e da γ -valerolactona experimentais e preditas pelo modelo no tempo $t_{i,j}$, respectivamente. \mathbf{k} é um vetor que contém os parâmetros do modelo. N_r é a quantidade de testes catalíticos e N a quantidade de alíquotas amostradas em cada teste catalítico.

$$S(\mathbf{k}) = \sum_{j=1}^{N_r} \sum_{i=1}^N \mathbf{e}_{i,j} \mathbf{Q}_{i,j} \mathbf{e}_{i,j}^T = \sum_{j=1}^{N_r} \sum_{i=1}^N [\hat{\mathbf{c}}_{i,j} - \mathbf{c}_{i,j}] \mathbf{Q}_{i,j} [\hat{\mathbf{c}}_{i,j} - \mathbf{c}_{i,j}]^T \quad (30)$$

Nessa equação, o termo $\mathbf{Q}_{i,j}$ é uma matriz (2×2) de ponderação dos erros. Quando $[\hat{\mathbf{c}}_{i,j} - \mathbf{c}_{i,j}]$ é distribuído normalmente com média zero $\mathbf{Q}_{i,j}$ é definida como a inversa da matriz de covariância do erro experimental [189]. Sob a consideração que a variância das concentrações das espécies em solução não varia de experimento para experimento, a Matriz $\mathbf{Q}_{i,j}$ foi determinada com triplicata no ponto intermediário. A variância do erro experimental do ácido levulínico e a γ -valerolactona foi similar. Portanto, a matriz $\mathbf{Q}_{i,j}$ foi reduzida à forma mostrada na Equação 31. Desta forma, o problema foi reduzido a um problema de mínimos quadrados simples, Equação 32.

$$\mathbf{Q}_{i,j} = \text{COV}(\boldsymbol{\varepsilon}_j) = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sigma_{\text{AL}}^2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sigma_{\text{GVL}}^2} \end{pmatrix}_j \approx \frac{1}{\sigma_{\boldsymbol{\varepsilon}}^2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}_j \quad (31)$$

$$S(\mathbf{k}) = \sum_{j=1}^{N_r} \sum_{i=1}^N [\hat{\mathbf{c}}_{i,j} - \mathbf{c}_{i,j}][\hat{\mathbf{c}}_{i,j} - \mathbf{c}_{i,j}]^T \quad (32)$$

Procedimento para o ajuste do modelo

O ajuste do modelo foi realizado em duas etapas de otimização. Para um conjunto de dados experimentais composto de N_r testes catalíticos, a primeira etapa consistiu em determinar os parâmetros do modelo considerando que as N_r condições iniciais do sistema de equações diferenciais, definido nas Equações 25 e 27, são iguais à composição da solução antes do aquecimento do reator. No entanto, o começo da reação ($t = 0$ h) foi estabelecido como o momento no qual o sistema atinge a temperatura do teste catalítico. Embora foram tomadas precauções para diminuir a taxa de reação no período de aquecimento, uma fração do ácido levulínico é convertida nesse intervalo de tempo. Desta forma, em uma segunda etapa, as condições iniciais do sistema de equações diferenciais foram consideradas como parâmetros adicionais durante a resolução do problema de otimização. Os parâmetros do modelo determinados na primeira etapa e as concentrações da solução antes do aquecimento do reator foram utilizadas como aproximação inicial.

$$S(\mathbf{k}, \mathbf{c}_{t_0}) = \sum_{j=1}^{N_r} \sum_{i=1}^N [\hat{\mathbf{c}}_{i,j} - \mathbf{c}_{i,j}][\hat{\mathbf{c}}_{i,j} - \mathbf{c}_{i,j}]^T \quad (33)$$

3.5.5 Significância dos parâmetros de um modelo específico

A significância dos parâmetros de um modelo foi analisada pelo Teste F para modelos aninhados [190]. Para cada parâmetro de um modelo foi determinado outro modelo sem a inclusão do termo associado ao parâmetro. Esse novo modelo foi ajustado aos dados experimentais. O modelo simples e o modelo completo foram comparados utilizando o Teste F para modelos aninhados. Com esse fim, foi determinada a razão estatística F, definida segundo Equação 34. Para essa equação, $S(\mathbf{k}_{p-n}^*)$ representa o valor da função objetivo do modelo simples avaliada com os correspondentes parâmetros otimizados, $S(\mathbf{k}_p^*)$ é a função objetivo do modelo completo avaliada com os parâmetros otimizados desse modelo, n é a diferença na quantidade de parâmetros entre os dois modelos e ν_p os graus de liberdade do modelo completo. Foi utilizado um nível de significância de 0,05 para o cálculo do valor da distribuição F de Fisher com n graus de liberdade

no numerador e ν_p no denominador, $F_{1-\alpha}^{n,\nu_p}$.

$$F = \frac{[S(\mathbf{k}_{p-n}^*) - S(\mathbf{k}_p^*)]/n}{S(\mathbf{k}_p^*)/\nu_p} \quad (34)$$

Quando o valor F calculado foi inferior ao valor $F_{1-\alpha}^{n,\nu_p}$ considerou-se que o parâmetro desconsiderado na determinação do modelo mais simples é não significativo. Antes de descartar o modelo mais complexo pelo modelo mais simples, o procedimento foi repetido para todos os parâmetros do modelo complexo. O modelo mais complexo foi descartado em favor do modelo que apresentou o menor valor F. Esse procedimento foi repetido para o novo modelo, até que não fosse possível com o nível de significância estabelecido desconsiderar nenhum outro parâmetro.

3.5.6 Discriminação de modelos

Os diferentes modelos em concorrência foram discriminados com o teste de Bartlett para igualdade de variâncias [191]. Para tanto foi considerado que a variância do erro experimental pode ser estimada desde a variância dos resíduos de cada modelo. A hipótese considerada foi que a variância dos resíduos dos modelos são iguais. A hipótese alternativa que ao menos uma das variâncias é diferente. A estatística do teste de Bartlett é dada pela Equação 35. Nessa equação n_m representa a quantidade de modelos em concorrência; ν_i é o grau de liberdade do modelo e $\hat{\sigma}_{\epsilon,i}$ a variância calculada desde os resíduos do modelo (i). A hipótese de variâncias iguais foi rejeitada quando o valor calculado de χ_{dados}^2 foi maior ao valor da distribuição $\chi_{m-1,1-\alpha}^2$ com $m - 1$ graus de liberdade e um nível de significância de 0,05. Após rejeição da hipótese, o procedimento foi repetido sem o modelo com maior variância nos resíduos ($\hat{\sigma}_{\epsilon,i}^2$).

$$\chi_{\text{dados}}^2 = \frac{\ln[\hat{\sigma}_p^2] \sum_i^{n_m} \nu_i - \sum_i^{n_m} [\nu_i \ln \hat{\sigma}_{\epsilon,i}^2]}{1 + \frac{1}{3(n_m - 1)} \left[\sum_i^{n_m} \frac{1}{\nu_i} - \frac{1}{\sum_{i=1}^{n_m} \nu_i} \right]} \quad (35)$$

$$\hat{\sigma}_p^2 = \frac{\sum_i^{n_m} \nu_i \hat{\sigma}_{\epsilon,i}^2}{\sum_i^{n_m} \nu_i} \quad (36)$$

Procedimento para discriminação dos modelos

O procedimento de discriminação entre modelos foi realizado em duas etapas. Na primeira, três conjuntos de dados experimentais foram definidos segundo temperatura do teste catalítico. Cada modelo foi ajustado a cada subconjunto de dados experimentais, por separado. Ou seja, não foi considerada a restrição do efeito da temperatura nos parâmetros do modelo. Desta forma, os modelos são mais flexíveis e requerem um menor tempo computacional para serem ajustados. O teste de Bartlett foi aplicado aos modelos ajustados com cada conjunto de dados experimentais por separado. Os modelos que não permaneceram como modelos adequados em algum dos três subconjuntos foram desconsiderados. Na segunda etapa, os modelos remanescentes da primeira etapa foram ajustados considerando o efeito da temperatura nos parâmetros do modelo.

3.5.7 Intervalo e região de confiança dos parâmetros

A partir do modelo com os p parâmetros otimizados ($S(\mathbf{k}_p^*)$) foi derivado um modelo alternativo com n parâmetros fixados em um valor nas imediações do valor ótimo. Os $p - n$ parâmetros do modelo alternativo foram otimizados, ($S(\mathbf{k}_{p-n}^*)$). Os dois modelos foram comparados segundo o teste F. Os valores dos parâmetros fixados foram variados até que a diferença entre $S(\mathbf{k}_p^*)$ e $S(\mathbf{k}_{p-n}^*)$ não é explicada pela perda do grau de liberdade do modelo, segundo um nível de significância estabelecido, Equação 37. Para o intervalo de confiança ($n = 1$) foi utilizado um nível de significância de 0,05. As regiões de confiança foram determinadas para dois parâmetros fixados simultaneamente.

$$F = \frac{[S(\mathbf{k}_{p-n}^*) - S(\mathbf{k}_p^*)]/n}{S(\mathbf{k}_p^*)/\nu_p} \leq F_{1-\alpha}^{n,\nu} \quad (37)$$

3.5.8 Intervalo de confiança das médias das variáveis preditas

O intervalo de confiança da média das variáveis de resposta preditas foi definido pela Equação 38, na qual $\hat{\sigma}_{c_{j,i}}$ é definido pela Equação 40. Enquanto que o intervalo de confiança das variáveis de resposta no tempo t_i ($\hat{c}_j(t_i)$) foi determinando segundo Equação 39, na qual $\hat{\sigma}_{\hat{c}_{j,i}}$ é definida pela Equação 41.

$$c_j(t_i, \mathbf{k}^*) - t_{\alpha/2}^v \hat{\sigma}_{c_{j,i}} \leq c_j(t_i) \leq c_j(t_i, \mathbf{k}^*) + t_{\alpha/2}^v \hat{\sigma}_{c_{j,i}} \quad (38)$$

$$c_j(t_i, \mathbf{k}^*) - t_{\alpha/2}^v \hat{\sigma}_{\hat{c}_{j,i}} \leq \hat{c}_j(t_i) \leq c_j(t_i, \mathbf{k}^*) + t_{\alpha/2}^v \hat{\sigma}_{\hat{c}_{j,i}} \quad (39)$$

Nessas Equações $\hat{\sigma}_{c_{ji}}$ e $\hat{\sigma}_{\hat{c}_{i,j}}$ são definidos pelas Equações 40 e 40.

$$\hat{\sigma}_{c_{ji}} = \hat{\sigma}_\varepsilon \sqrt{\{\mathbf{CG}(t_i)[\mathbf{A}^*]^{-1}\mathbf{C}^T\mathbf{G}^T(t_i)\}_{j,j}} \quad (40)$$

$$\hat{\sigma}_{\hat{c}_{i,j}} = \hat{\sigma}_\varepsilon \sqrt{1 + \{\mathbf{CG}(t_i)[\mathbf{A}^*]^{-1}\mathbf{C}^T\mathbf{G}^T(t_i)\}_{j,j}} \quad (41)$$

$[\mathbf{A}^*]$ é a matriz \mathbf{A} avaliada nos parâmetros otimizados (\mathbf{k}^*). Para o caso de modelos não lineares \mathbf{A}^* é definida segundo Equação 43. \mathbf{G} é a matriz de sensibilidade do modelo, essa matriz é função do tempo, dos parâmetros e das condições do experimento (\mathbf{u}). O componente (l, m) dessa matriz é definido pela Equação 44, para $\{l = 1, 2 \dots n\}$ e $\{m = 1, 2 \dots p\}$. Com n a quantidade de variáveis ajustadas no modelo e p a quantidade de parâmetros do modelo.

$$\mathbf{A} = \sum_j^{N_r} \left[\sum_i^N \mathbf{G}^T(t_i) \mathbf{C}^T \mathbf{Q}_i \mathbf{C} \mathbf{G}(t_i) \right]_j \quad (42)$$

$$\mathbf{A}^* = \sum_j^{N_r} \left[\sum_i^N \mathbf{G}^T(t_i, \mathbf{k}^*, \mathbf{u}) \mathbf{C}^T \mathbf{Q}_i \mathbf{C} \mathbf{G}(t_i, \mathbf{k}^*, \mathbf{u}) \right]_j \quad (43)$$

$$g_{l,m} = \frac{\partial c_l}{\partial k_m} = f(t, \mathbf{k}^*, \mathbf{u}) \quad (44)$$

3.5.9 Implementação computacional

A solução ao problema de minimização foi implementada em python. Para tanto, foram utilizados os pacotes `scipy` [192], `numpy` [193], `matplotlib` [194] e `lmfit` [195]. Foi utilizado a abordagem sequencial/anhada para resolver o problema de minimização. Para isso, o sistema de equações diferenciais ordinárias foi resolvido com a rotina `odeint` do `scipy`, que utiliza o solver LSODA [196]. Para a minimização da função objetivo foi utilizado o pacote `lmfit`, que utiliza as rotinas de `scipy`. A rotina específica utilizada foi `leastsq`, que é baseada nos algoritmos Levenberg-Marquardt (`lmdif` e `lmdcr`) do MINPACK [197].

4 Resultados Experimentais

Neste Capítulo serão apresentados os resultados das caracterizações dos diferentes catalisadores de níquel suportado em titânia que foram preparados, junto com o estudo do efeito de estabilidade dos catalisadores na condição de reação. O capítulo finaliza com a apresentação e discussão dos resultados que foram obtidos nos testes catalíticos realizados para avaliar o efeito da temperatura de reação, pressão de hidrogênio e concentração de ácido levulínico na formação da γ -valerolactona em fase aquosa.

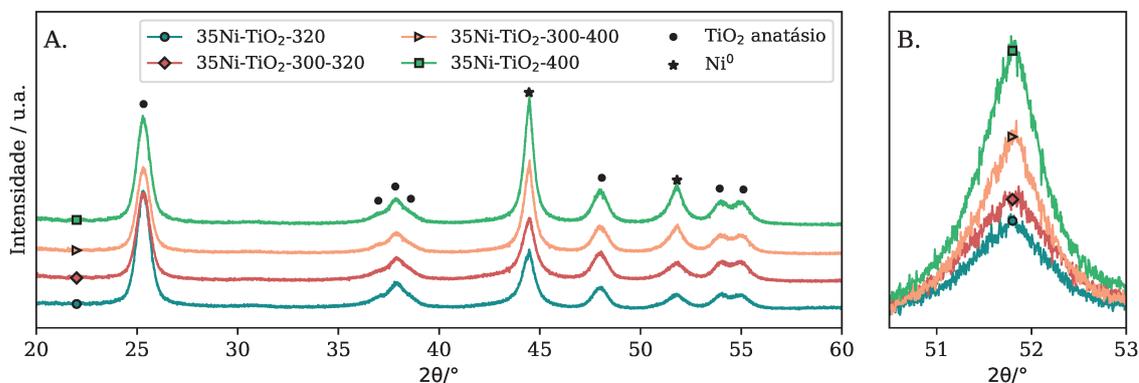
4.1 Efeito do processo de calcinação e redução

Os efeitos das etapas de calcinação e redução nas propriedades estruturais e no grau de redução do níquel foram avaliados pelas técnicas de XRD e TPO. A amostra estudada continha teor mássico de níquel de 35 %, suportado em TiO_2 e foi nomeada 35Ni- TiO_2 . A Tabela 7 na Seção 3.2 sintetiza os tratamentos térmicos testados e a nomenclatura adotada para as amostras. Algumas delas passaram diretamente para o tratamento de redução a 320 °C ou 400 °C, logo após a deposição-precipitação do precursor de níquel e secagem. Enquanto outras foram previamente calcinadas em 300 °C.

Os padrões de difração de raios-X de todas as amostras são semelhantes e mostram os picos característicos da titânia na fase anatásio e de níquel metálico (Figura 10 A). Não foi identificado óxido de níquel cristalino, pois sua presença seria evidente por picos de difração ao redor de 37,4° e 43,4°. No entanto, a intensidade e largura a meia altura dos picos referentes ao níquel, 44,5° e 51,8°, são diferentes. Na Figura 10 B o pico em torno de 51,8° de todas as amostras foram sobrepostos para comparação. Evidentemente, a área do pico aumenta para as amostras tratadas em maior temperatura 400°C e a largura a meia altura diminui nas mesmas condições. Isto indica maior quantidade e cristalinidade de níquel metálico no catalisador.

O processo de redução é imprescindível para a ativação do níquel, ou seja, obtenção do níquel metálico, que é o responsável pela etapa de hidrogenação do ácido levulínico na reação catalítica [167]. Dessa forma, quanto mais níquel metálico presente no catalisador, a princípio,

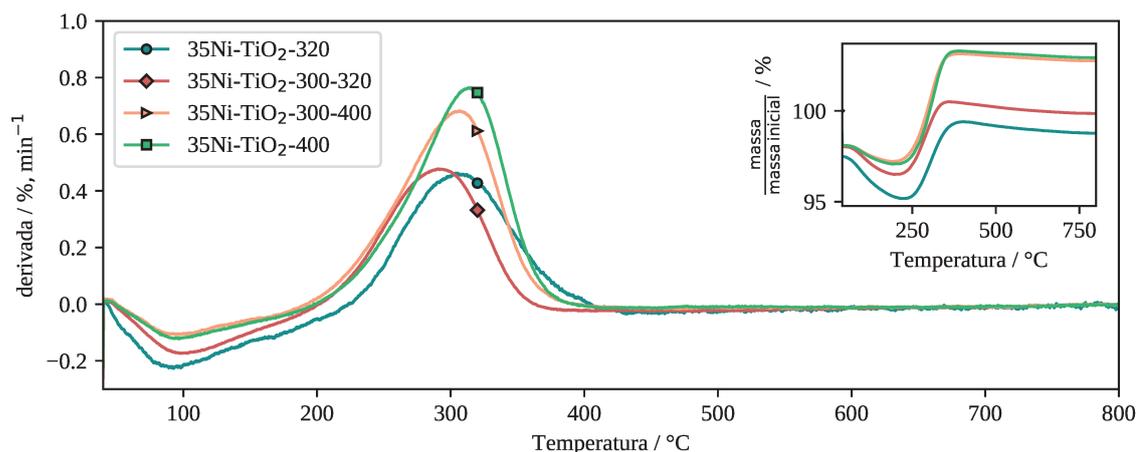
Figura 10 – A. Difratogramas de raios-X dos catalisadores preparados sob diferentes processos de calcinação e/ou redução. B. Sobreposição dos picos em torno de $51,8^\circ$ de níquel de todas as amostras caracterizadas por XRD para comparação



Fonte: Autor.

mais ativo será o catalisador. Sendo assim, avaliou-se de forma indireta o grau de redução do níquel nas amostras, após o processo de redução. Isso foi feito através da análise gravimétrica em fluxo de ar, ou seja, durante o processo de oxidação do níquel em função do aumento de temperatura. As derivadas das curvas gravimétricas obtidas estão apresentadas na Figura 11 e foram normalizadas pela massa de amostra. A curva gravimétrica está apresentada como inserto do lado direito da Figura 11.

Figura 11 – Derivada da massa com a temperatura sob atmosfera de oxigênio dos materiais com fração mássica de níquel de 35 %



O inserto do lado direito é a curva da variação da massa em função da temperatura durante a análise.

Fonte: Autor.

Na Figura 11, o pico negativo desde temperatura ambiente até próximo de 200°C indica perda de massa, atribuída à dessorção da água (umidade) das amostras. Acima de 200°C e até 400°C a massa das amostras aumentou, devido à oxidação do níquel metálico.

A partir dos cálculos apresentados na seção experimental (Seção 3.3.2) foram calculados os valores dos graus de redução das amostras apresentados na Tabela 11. Também nessa tabela são mostrados os valores de tamanho médio de cristalito do níquel calculados segundo equação de Scherrer [198] das medidas por difração de raios X apresentadas na Figura 10.

Tabela 11 – Efeito da condição de redução no tamanho médio de cristalito e no grau de redução das amostras de Ni-TiO₂ com fração mássica de níquel de 35 % após diferentes tratamentos de calcinação e/ou redução

Amostra	Tamanho médio do cristalito/nm (Erro: ± 1nm)	Grau de redução/% (Erro: 1%)
35Ni-TiO ₂ -320	9	46
35Ni-TiO ₂ -300-320	8	42
35Ni-TiO ₂ -400	12	66
35Ni-TiO ₂ -300-400	12	62

Condições conforme Tabela 7. Fonte: Autor.

As quatro amostras apresentaram graus de redução inferior a 1, ou seja, que todos os materiais apresentam uma fração de níquel não reduzido. Essa fração de níquel sem reduzir pode estar presente como uma fase separada, isto é partículas de óxido de níquel, ou como uma camada entre o suporte e o níquel metálico [199]. Embora nas duas amostras reduzidas a 320 °C a fração de níquel na forma de óxido seja superior à do níquel metálico, não foram detectados picos de difração de raios-X de NiO.

Os materiais tratados em uma mesma temperatura de redução, mas sob diferente processo de calcinação, não apresentaram diferenças no tamanho médio de cristalito. Também o grau de redução foi similar. Isto significa que a etapa de calcinação não influenciou no tamanho da partícula de níquel nem na quantidade de níquel metálico no material.

As amostras reduzidas a 400 °C mostraram um valor médio de tamanho de cristalito não muito diferente das amostras que foram reduzidas a 320 °C. Embora similares se considerar o erro experimental, os resultados das duas amostras reduzidas a 400 °C mostraram uma tendência a partículas levemente maiores em maiores temperaturas de redução. Esse leve aumento no tamanho médio do cristalito é consistente com o maior grau de redução apresentado pelos catalisadores reduzidos a 400 °C.

Sendo assim, os resultados obtidos mostraram que a etapa de calcinação não afetou significativamente o tamanho de partícula nem o grau de redução. Além disso, mostrou que realizar o processo de redução a 400 °C resulta em uma maior quantidade de níquel metálico na amostra, enquanto que a área metálica não é afetada, visto que o leve aumento no tamanho de

partícula é explicado pelo aumento da quantidade de níquel reduzido. A seguir é apresentado o estudo do efeito do processo de ativação na estabilidade do níquel em condições de reação.

4.1.1 Efeito do processo de calcinação e redução na estabilidade do níquel em condições de reação

Os materiais preparados sob diferentes condições de tratamento térmico, conforme descrito no tópico anterior, foram testados em condições de reação, sem ácido levulínico, chamados de testes hidrotérmicos. O intuito foi avaliar a estabilidade estrutural e química do catalisador frente às condições de reação em reator batelada, pressão, agitação e meio aquoso. A descrição detalhada da metodologia do teste foi apresentada na Seção 3.2.

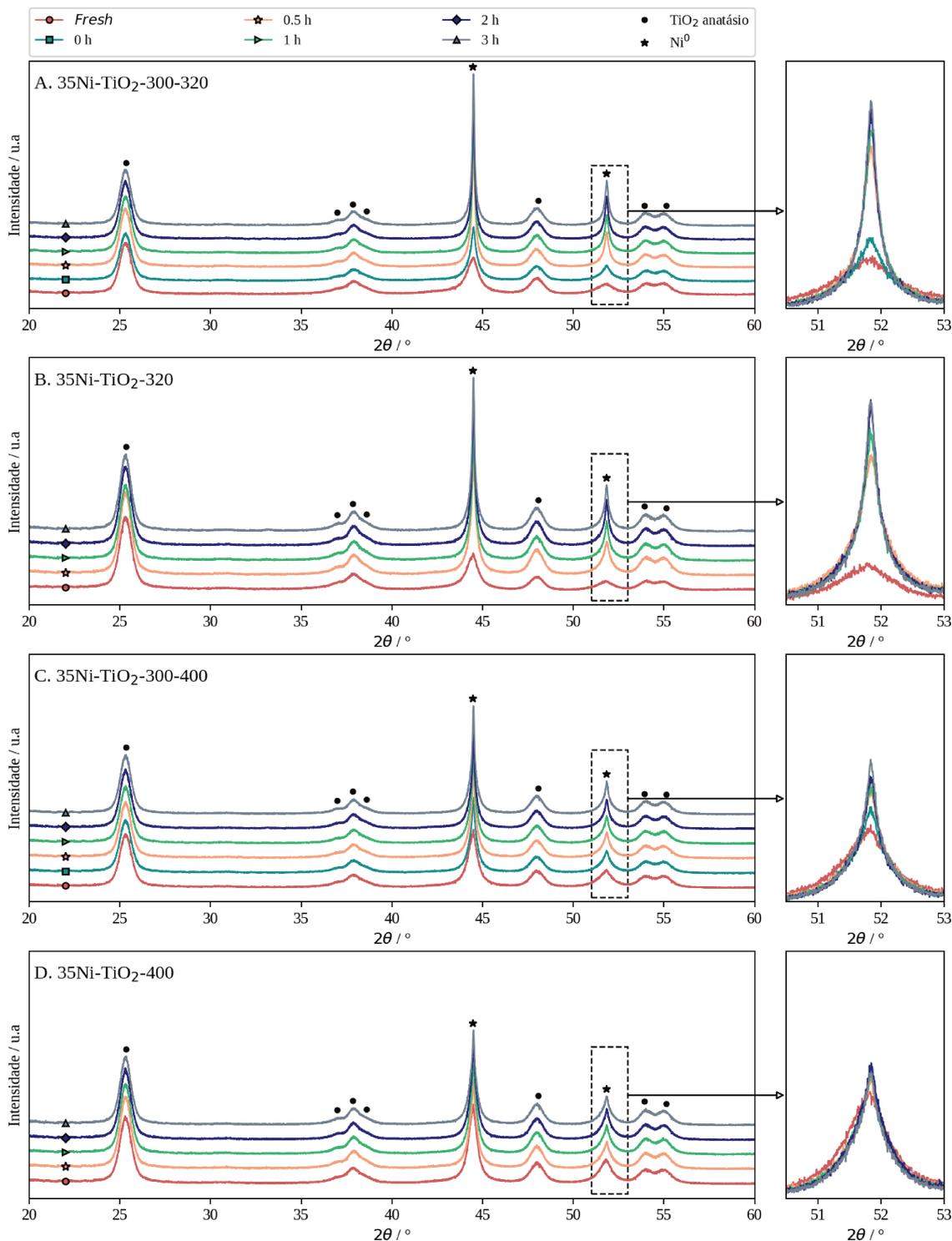
Os testes foram realizados na condição de maior temperatura e pressão empregadas nas reações catalíticas, 200 °C e 3,2 MPa de hidrogênio. O hidrogênio foi adicionado quando o sistema atingiu 200 °C. Esse momento foi considerado o começo do teste e foi referenciado como tempo zero. Alíquotas dos materiais foram retiradas do reator batelada em diferentes tempos 0 h, 0,5 h, 1 h, 2 h e 3 h e foram analisadas por XRD e TPO.

A Figura 12 apresenta os difratogramas de raios-X das amostras após 0 h, 0,5 h, 1 h, 2 h e 3 h do teste hidrotérmico. Para efeito de comparação a figura contém os difratogramas das amostras antes do teste hidrotérmico, denominadas *fresh*. Os materiais 35Ni-TiO₂-300-320, 35Ni-TiO₂-320 e 35Ni-TiO₂-300-400 apresentaram aumento substancial da cristalinidade do níquel com o aumento do tempo de teste hidrotérmico (Figura 12 A; B e C). Isso foi evidenciado pelo aumento na intensidade do pico em torno de 44,5° e 51,8° e diminuição da largura a meia altura do pico. No caso do material 35Ni-TiO₂-400 o aumento foi consideravelmente menor (Figura 12 D).

A Figura 13 apresenta o tamanho médio de cristalito do níquel, calculado segundo Equação de Scherrer do pico em 51,8°. As amostras que foram calcinadas antes da redução mostraram menor estabilidade do níquel, em comparação com os materiais que não foram submetidos a calcinação. Um efeito similar foi produzido pela temperatura de redução, os materiais reduzidos a menor temperatura mostraram menor estabilidade.

O níquel no material 35Ni-TiO₂-400 apresentou aumento relativo do tamanho médio de cristalito de 66 %, em comparação com o valor do material *fresh*. No caso dos outros catalisadores, o aumento relativo foi muito maior, 150 %, 270 % e 340 % para 35Ni-TiO₂-300-320, 35Ni-TiO₂-320, 35Ni-TiO₂-300-320, respectivamente. Esse resultado indicou que o níquel

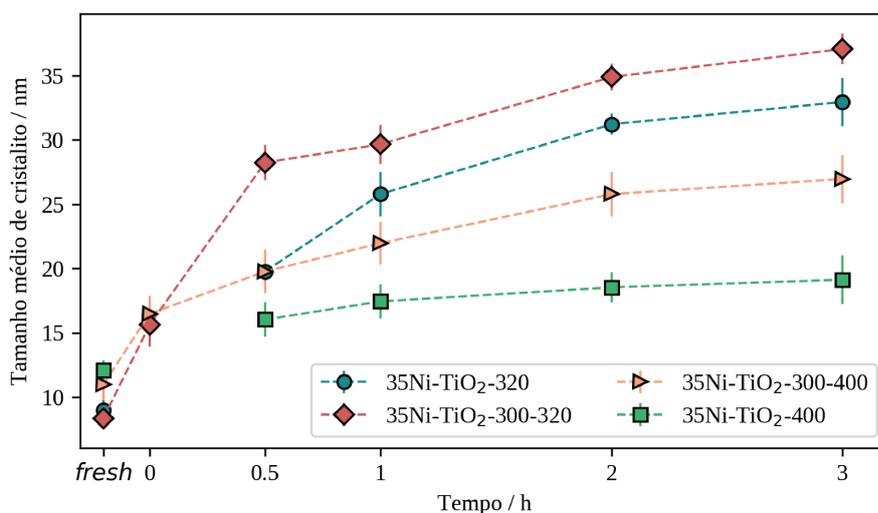
Figura 12 – Difratoogramas de raios-X dos materiais após 0 h, 0,5 h, 1 h, 2 h e 3 h de teste em condições hidrotérmicas



À direita é mostrada a sobreposição do pico de níquel de todas as amostras para comparação. Fonte: Autor.

tem maior mobilidade e sinterizou mais facilmente durante as condições hidrotérmicas para as amostras com calcinação prévia ou no caso de ativação em baixa temperatura 320 °C. Em nenhuma das análises verificou-se a formação de óxido de níquel cristalino, que fosse detectável pelas análises de DRX.

Figura 13 – Tamanho médio de cristalito de níquel dos materiais 35Ni-TiO₂-300-320, 35Ni-TiO₂-320, 35Ni-TiO₂-300-400 e 35Ni-TiO₂-400, *fresh* e após 0, 0.5, 1, 2 e 3 h de experimento em condições hidrotérmicas

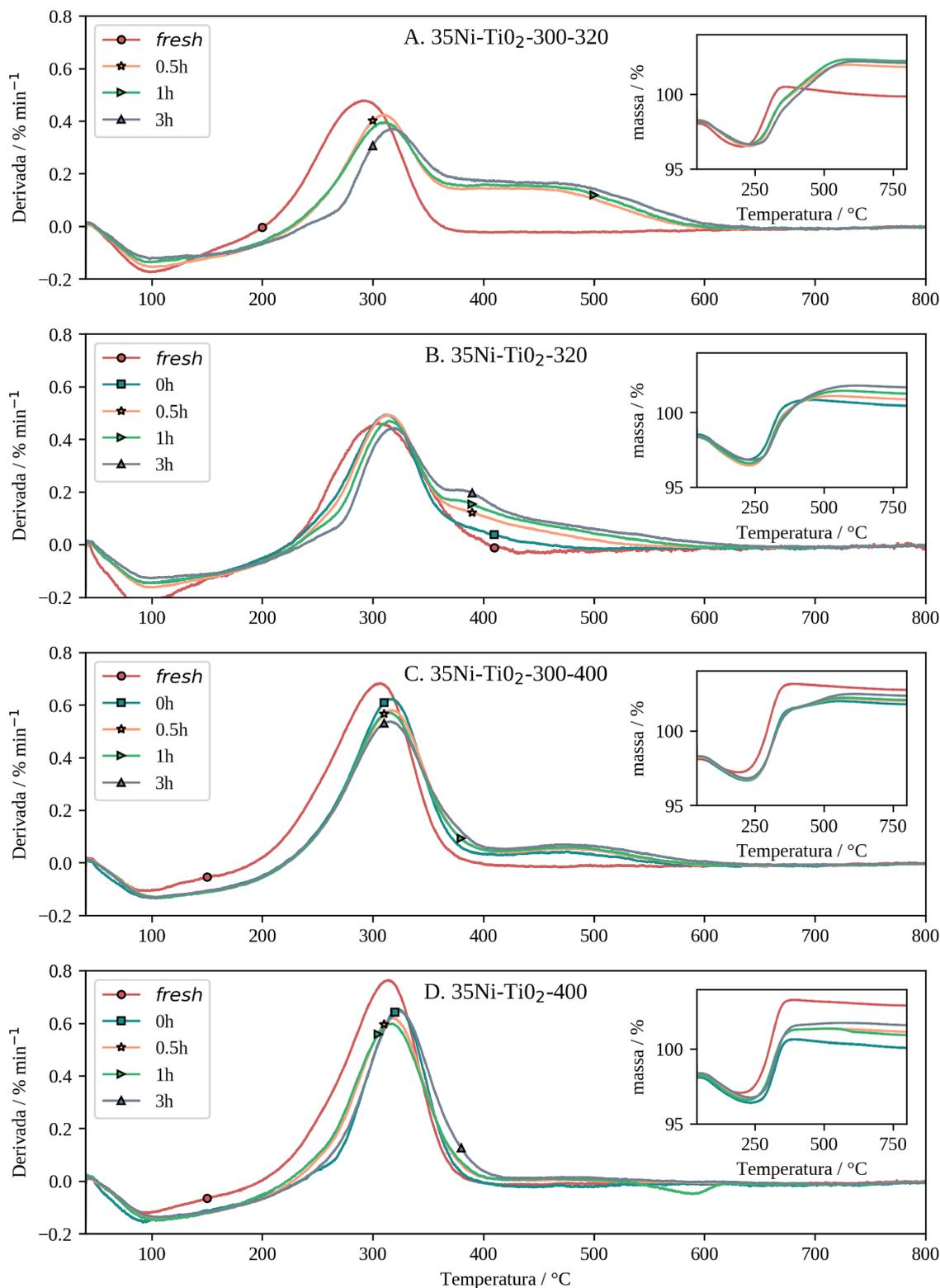


Fonte: Autor.

A Figura 14 apresenta os resultados da análise por TPO das amostras retiradas do reator batelada após 0 h, 0,5 h, 1 h, 2 h e 3 h de experimento. Todas as amostras apresentaram perda de massa em torno de 100 °C, esse evento é atribuído à dessorção da água fisissorvida. Os materiais antes do teste hidrotérmico apresentaram um único evento de ganho de massa, conforme foi mostrado na Figura 11. Para os materiais reduzidos a 320 °C o ganho de massa foi em torno de 280 °C, enquanto que nos materiais reduzidos a 400 °C foi em torno de 300 °C. Esse evento é devido à oxidação do níquel metálico. A diferença na temperatura na qual ocorre o máximo da curva da derivada poderia ser devida às diferenças no tamanho de partícula do níquel.

No caso das amostras retiradas durante o teste hidrotérmico, as do material 35Ni-TiO₂-400 (Figura 14 D) mostraram um único evento em 320 °C, devido ao ganho de massa durante a oxidação do níquel metálico. Os outros materiais, 35Ni-TiO₂-300-320, 35Ni-TiO₂-320 e 35Ni-TiO₂-300-400 (Figura 14 A; B e C) exibiram um evento similar em torno da mesma temperatura, além de um segundo ganho de massa menos intenso e mais extenso em temperatura maior, entre 400 °C a 600 °C.

Figura 14 – Derivada da massa com o tempo em função da temperatura obtida da análise por TPO dos materiais de 35Ni-TiO₂ ativados em condições diferentes antes do experimento (*fresh*) e após 0h, 0,5 h, 1 h, 2 h e 3 h de experimento em condições hidrotérmicas

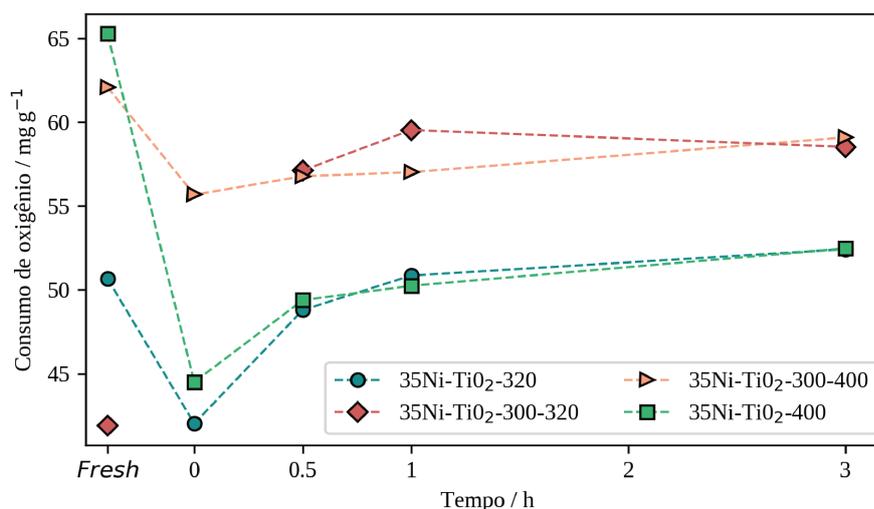


O inserto à direita mostra as curvas gravimétricas em função da temperatura. Fonte: Autor.

A partir dos resultados apresentados na Figura 14 foram determinadas as quantidades totais de oxigênio consumido para cada uma das amostras estudadas. Os resultados estão apresentados na Figura 15. Esse consumo é proporcional à quantidade de níquel metálico nas amostras. No caso dos materiais frescos o consumo de oxigênio é equivalente ao grau de redução, conforme apresentado na Tabela 11.

Como observado na Figura 15, o consumo de oxigênio foi maior no material *fresh* do que nas amostras retiradas no tempo zero do experimento, ou seja, quando o sistema atingiu a temperatura de 200 °C e foi adicionado o hidrogênio no reator batelada. Portanto, os catalisadores diminuíram a característica metálica durante o período de aquecimento devido às condições hidrotérmicas e à ausência de hidrogênio. Para o caso do material 35Ni-TiO₂-300-320, o con-

Figura 15 – Consumo de oxigênio na análise por TPO como função do tempo de experimento em condições de reação dos materiais 35Ni-TiO₂-300-320, 35Ni-TiO₂-320, 35Ni-TiO₂-300-400 e 35Ni-TiO₂-400



Fonte: Autor.

sumo de oxigênio em 0,5 h foi maior que o consumo do material *fresh*. Isto mostra que parte do níquel não-metálico no material recém-preparado foi reduzido pelo hidrogênio na condição de reação. Um resultado similar de redução *in-situ* foi obtido por Song et al. [74] com materiais de Ni⁰ – NiO. Nesse estudo, testes catalíticos foram realizados com uma amostra formada unicamente por óxido de níquel e pressão de hidrogênio de 2 MPa. Em temperaturas maiores a 150 °C parte do óxido de níquel foi reduzido na condição de reação e o catalisador mostrou atividade catalítica.

De forma geral, os resultados de TPO das amostras retiradas de 1 h e 3 h de teste hidrotérmico mostraram que o consumo de oxigênio aumentou levemente. Consequentemente,

pode ser considerado que a quantidade de níquel metálico nos materiais foi estável após 0,5 h de experimento. Porém, conforme determinado pelos dados de XRD apresentados na Figura 12, com exceção da amostra 35Ni-TiO₂-400, nesse mesmo intervalo de tempo o tamanho de cristalito de níquel mostrou um aumento considerável para todas as demais amostras, Figura 13. Isso revela que houve sinterização e cristalização das partículas de níquel metálico. O que pode explicar a origem do segundo evento de aumento de massa em temperatura superior a 320 °C, na análise por TPO desses materiais, Figura 14. Algumas partículas de níquel dispersas na superfície da titânia foram reduzidas em um primeiro momento. Porém, após maior tempo de tratamento hidrotérmico (acima de 0,5 h) o níquel tende a sinterizar formando partículas maiores, o que leva ao consumo de O₂ nos dados de TPO em temperaturas maiores (Figura 14) pela difusão do oxigênio e redução do níquel no interior das partículas.

O material 35Ni-TiO₂-400 após experimento parece ser formado por partículas com tamanhos similares e maiores às do material *fresh*. Isto porque na análise por TPO esse material apresentou um único evento de ganho de massa em temperatura levemente maior a do material recém-preparado.

Estes resultados apontaram mais vantagens para a estratégia de pular a etapa de calcinação e realizar diretamente o processo de redução do níquel após a deposição-precipitação do precursor na titânia. Além disso, estes resultados mostraram que o período de aquecimento do reator em ausência de hidrogênio diminui as características metálicas dos catalisadores. Também que, a maior temperatura maior quantidade de níquel reduzido, porém uma fração do níquel no catalisador permanece em forma não-metálica. Dependendo das condições de reação essa fração de níquel não-metálica é reduzida *in-situ*.

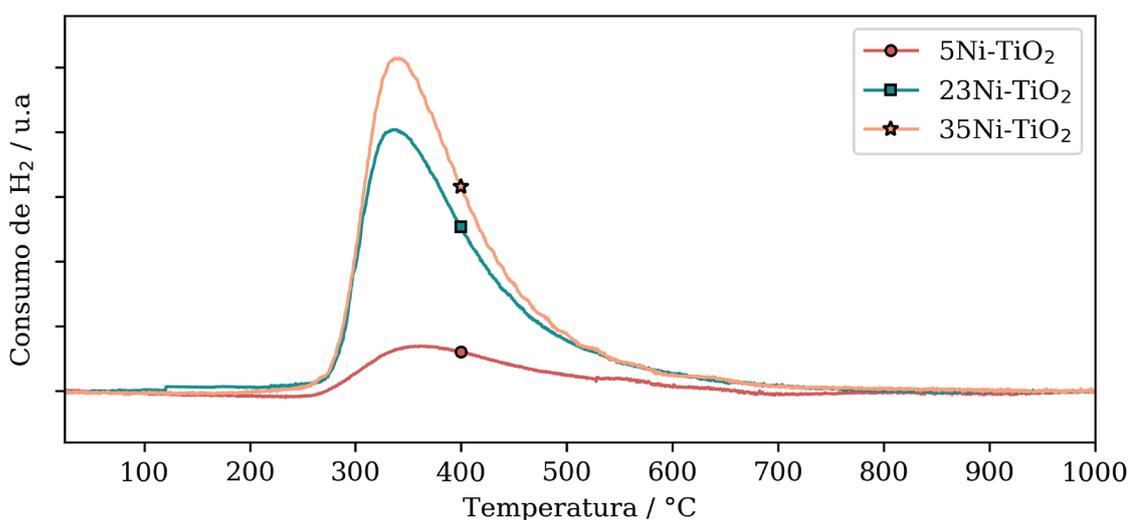
4.2 Efeito do teor mássico de níquel

As análises por UV-Vis da solução remanescentes após deposição do níquel na titânia com teores mássicos de níquel de 5 %, 23 % e 35 % (Apêndice C) determinaram que a quantidade de precursor metálico depositado corresponde ao o teor mássico nominal considerado na preparação do catalisador.

Os perfis do consumo de hidrogênio determinados na medida de TPR dos materiais suportados com diferentes teores mássicos de níquel são apresentados na Figura 16. A análise por TPR mostrou perfis similares de redução para os três materiais de Ni-TiO₂ com diferente

teores mássicos de níquel. Este apresenta um formato assimétrico com taxa máxima de redução ao redor de 350 °C. O consumo de hidrogênio aumentou com o aumento da quantidade de níquel nas amostras.

Figura 16 – Perfis da análise por redução a temperatura programada (TPR) das amostras 5Ni-TiO₂, 23Ni-TiO₂ e 35Ni-TiO₂



Taxa de aquecimento: 10 °C/min. Fluxo: 50 mL de H₂/He ($\varphi_{H_2} = 5\%$). Massa de amostra: 50 mg. Secagem: 150 °C, 50 mL de He. Fonte: Autor.

Cada uma das amostras apresentaram um único pico de redução. Portanto é considerado que a maior parte do níquel depositado na titânia possui características similares. As três amostras apresentaram um pico alargado e assimétrico desde 280 °C até temperaturas superiores que 500 °C. Esse comportamento é devido à interação entre o níquel e a titânia, que requer temperaturas maiores a 500 °C para apresentar redução completa [200]⁵.

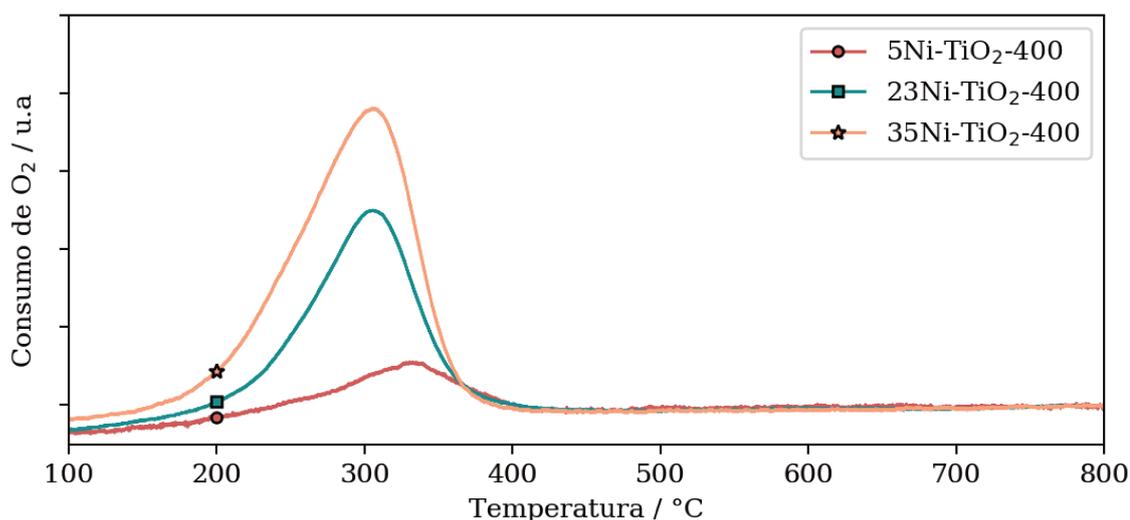
Os materiais com teores mássicos de níquel de 5 %, 23 % e 35 % foram reduzidos a 400 °C por 5 h, segundo metodologia descrita na seção 3.1.4. De forma geral, como mostrado na seção anterior, devido à interação que o níquel tem com o suporte é comum que uma fração permaneça na forma não-reduzida [199], esse comportamento é ainda mais evidente quando suportado em titânia [200]. Deste modo, avaliou-se o grau de redução do níquel por oxidação à temperatura programada para as amostras com diferentes teores do metal.

Na Figura 17 têm-se os perfis do consumo de oxigênio em função da temperatura para as amostras com os três teores de níquel. A quantidade de oxigênio consumida e o grau de redução desses materiais são mostrados na Tabela 12. Os materiais com teor mássico de 23 %

⁵A Análise do consumo de hidrogênio na medida de TPR foi realizada com espectrômetro de massas, que analisou a variação da composição do gás na saída do reator. Embora a área baixa a curva continue sendo proporcional ao consumo de hidrogênio a quantificação do consumo é relativamente mais complexa e não foi realizada.

e 35 % de níquel apresentaram graus de redução similares, em torno de 75 %. Enquanto que o grau de redução do material de 5 % de níquel foi de 64 %.

Figura 17 – Perfis da análise por oxidação a temperatura programada das amostras 5Ni-TiO₂-400, 23Ni-TiO₂-400 e 35Ni-TiO₂-400



Taxa de aquecimento: 10 °C/min. Fluxo: 10 mL/min de ar sintético ($\varphi_{O_2} = 21\%$). Fonte: Autor.

Tabela 12 – Consumo de oxigênio e grau de redução dos materiais 10Ni-TiO₂-400, 23Ni-TiO₂-400 e 35Ni-TiO₂-400, determinados na análise por TPO

Material	oxigênio consumido/ massa de catalisador mg g ⁻¹	Grau de Redução %
5Ni-TiO ₂ -400	9	64
23Ni-TiO ₂ -400	42	73
35Ni-TiO ₂ -400	73	77

Fonte: Autor.

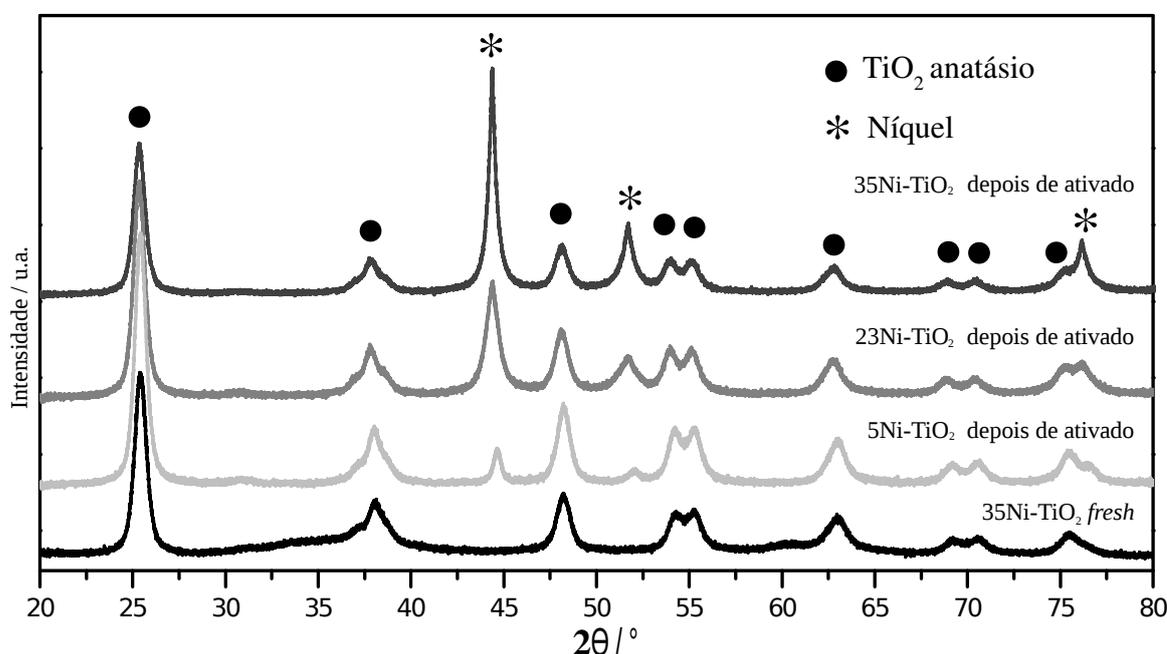
4.2.1 Difração de raios-X (DRX)

As amostras de Ni-TiO₂ com diferentes teores de níquel foram caracterizadas por DRX *in-situ* durante o processo de ativação. Os resultados estão mostrados nas Figuras 18 e 20. Os difratogramas de raios-X mostram que o suporte TiO₂ se apresenta na fase anatásio pura e com tamanho médio de cristalitos em torno de 11 nm.

No difratograma do material *fresh* no intervalo 2θ entre 30° a 38° é observado um pequeno sinal de *background* amorfo. Este é atribuído a componentes do precursor do níquel presentes no suporte antes da ativação. Com o aumento da temperatura o componente amorfo é

removido, como visto na Figura 18 para os materiais após ativação. A formação da fase de níquel metálico é caracterizada pelas reflexões em 45° e 53° (2θ). O processo de ativação não alterou a fase cristalina do suporte (Fig. 19), isso indica que este permanece estável durante a ativação do metal. Seriam necessários estudos adicionais por outras técnicas de caracterização (TEM, XPS) para avaliar a presença de forte interação entre o suporte e o metal (SMSI) e permitam identificar a formação da fase TiO_x , a qual tem sido identificada como potencialmente favorável na hidrogenação do grupo carboxila [201].

Figura 18 – Difratomogramas de raios-X de diferentes amostras de Ni-TiO₂ com diferente teor mássico de níquel



Fonte: Autor

A Figura 20 mostra a evolução do processo de cristalização do níquel durante o procedimento de ativação das amostras com teores mássicos de níquel de 5 %, 23 % e 35 %. A figura limita-se ao pico níquel (111) para facilitar a visualização do processo de cristalização.

Na Figura 20, as curvas em vermelho realçam a temperatura na qual o níquel metálico começa a ficar evidente nas análises de XRD *in situ*. Quanto maior a quantidade de níquel na amostra, menor a temperatura na qual o níquel começa o processo de cristalização, ou melhor dito, menor a temperatura na qual é evidente o processo de cristalização. A mesma tendência é observada na área do pico de difração, quanto maior o teor, maior a área ao longo da redução. Esses resultados estão de acordo com a análise do grau de redução do níquel apresentados na Figura 12 e com os resultados de TPR da Figura 16.

As amostras denominadas de *fresh* na Figura 15 são análogas s aqui caracterizadas

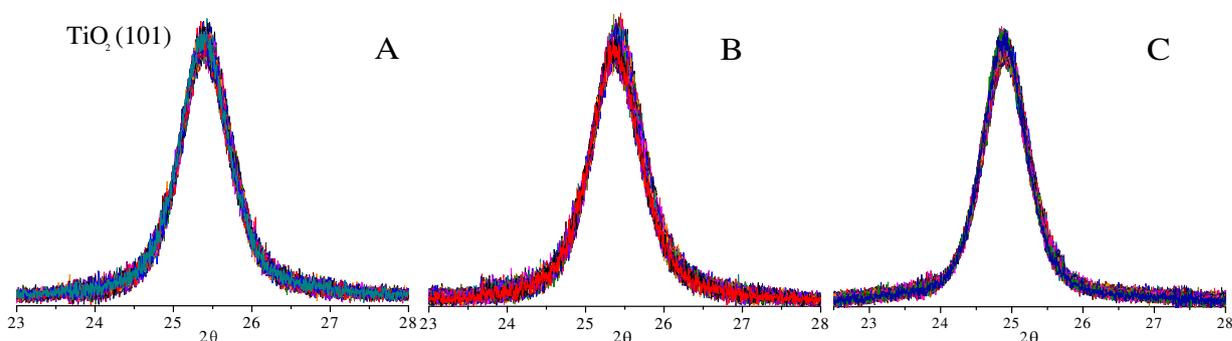
na Figura 20. Quanto maior a interação metal-suporte em baixa concentração sobre o suporte (teor mássico de 5 %), mais difícil de reduzir e cristalizar. O aumento do teor de níquel para 23 % e 35 % deve apresentar níquel interagindo fortemente com o suporte, mas em maior proporção espécies com interação mais fraca, assim mais fáceis de reduzir e aglomerar com o aumento da temperatura.

4.2.2 Fisissorção de N₂ a -196°C

As isotermas de adsorção de nitrogênio são apresentadas na Figura 21A. Tanto a titânia quanto os materiais com diferentes teores de níquel apresentaram isotermas do tipo IV, relativo a materiais mesoporosos e histerese do tipo H2a. Esse tipo de histerese é característica de poros tipo garrafa, que provocam efeito de cavitação durante a dessorção [186].

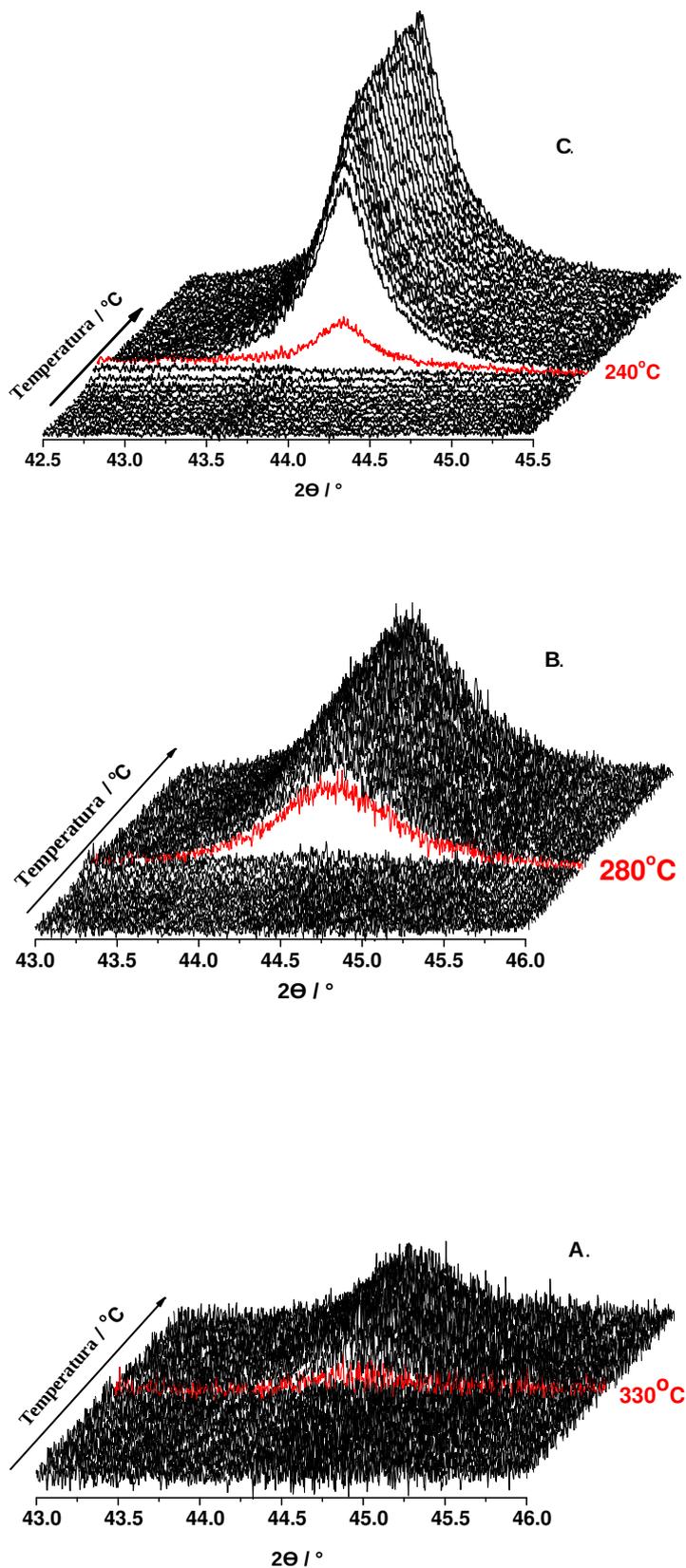
Todos os materiais apresentaram curvas da distribuição de poros semelhantes (Figura 21B). Estas mostram uma ampla distribuição de poros na região de mesoporos. Porém com uma quantidade expressiva de poros em torno de 60 Å. A sobreposição das isotermas e da distribuição dos tamanhos dos poros revelam que os catalisadores mantiveram as características texturais da titânia. Os valores de área superficial, tamanho médio e volume de poros complementam esta análise (Tabela 13) mostrando que basicamente houve o preenchimento uniforme dos poros da titânia, resultando na diminuição de área superficial e volume de poros e no aumento do tamanho de poros com o aumento do teor de níquel nas amostras.

Figura 19 – Difratomogramas de raios-X *in situ* das amostras de Ni-TiO₂, com diferentes teores mássicos de Níquel durante o processo de ativação: A. 5Ni-TiO₂-400; B. 23Ni-TiO₂-400 e C. 35Ni-TiO₂-400



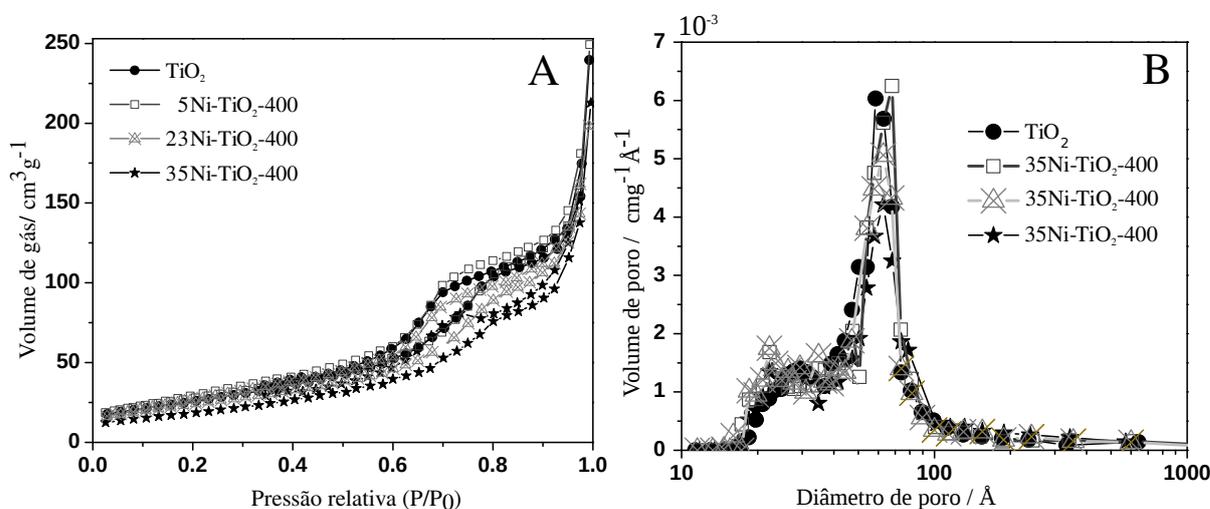
Apresentado unicamente o pico (101) do TiO₂ para facilitar a visualização do processo de cristalização. Os difratogramas foram sobrepostos para evidenciar que a titânia na fase anatásio mantém-se estruturalmente estável durante todo o processo de ativação do níquel. Fonte: Autor

Figura 20 – Difração de raios-X *in situ* das amostras de Ni-TiO₂, com diferentes teores mássicos de Ni, durante o processo de ativação: A. 5Ni-TiO₂-400; B. 23Ni-TiO₂-400 e C. 35Ni-TiO₂-400



Fonte: Autor.

Figura 21 – A. Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ a -196°C e B. Curva da distribuição de poros determinadas pelo método BJH da isoterma de adsorção das amostras Ni-TiO₂ com diferentes teores mássicos de níquel



Fonte: Autor

Tabela 13 – Propriedades texturais e tamanho médio de cristalito das amostras de Ni-TiO₂ com diferentes teores mássicos de níquel após ativação (erro=5%)

Amostra	Área BET/ (m ² g ⁻¹)	Volume de poro/ (cm ³ g ⁻¹)	Diâmetro médio de poro/ (nm)	Tamanho médio de cristalito/ (nm) ^a
TiO ₂ -400	105	0,226	8,4	10
5Ni-TiO ₂ -400	102	0,210	8,3	17
23Ni-TiO ₂ -400	90	0,195	8,7	10
35Ni-TiO ₂ -400	70	0,179	10,2	16

^a Estimado desde os resultados de difração de raios-X in-situ. Fonte: Autor.

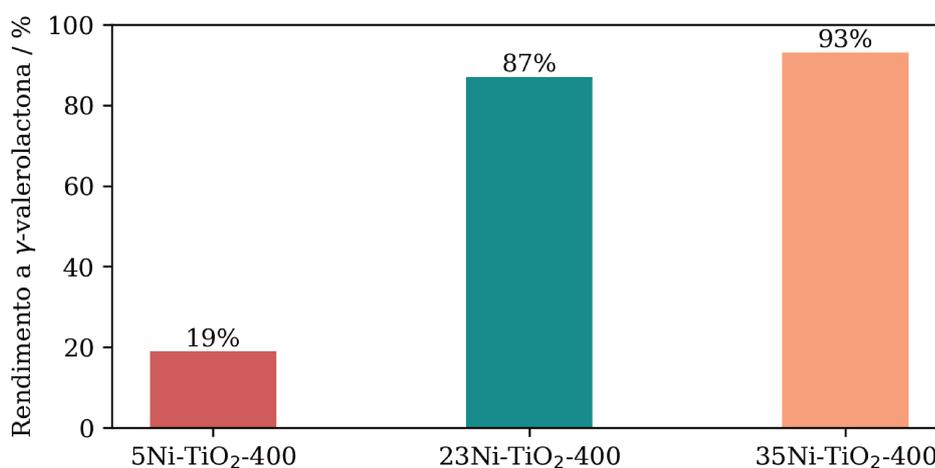
4.2.3 Efeito da quantidade de níquel no catalisador na atividade catalítica

Os catalisadores com teores mássicos de níquel 5 %, 23 % e 35 % foram submetidos a testes de atividade catalítica. A condição da reação foi a mesma aplicada nos testes hidrotérmicos relatados na seção anterior, mas com presença de ácido levulínico. Os parâmetros usados foram 5,51 MPa de hidrogênio (em condição de reação), temperatura de 200 °C, massa de catalisador de 400 mg e concentração inicial de ácido levulínico de 290 mol m⁻³. Devido aos resultados mostrados na seção 4.1.1, sobre a perda da característica metálica do catalisador durante o aquecimento do reator, as reações catalíticas foram realizadas com a pressão de hidrogênio fornecido antes do aquecimento do reator (3,2 MPa, 30 °C).

A Figura 22 apresenta os resultados em termos de rendimento a γ -valerolactona após

2 h. Como esperado, devido à maior quantidade de níquel, o rendimento a γ -valerolactona foi superior com os materiais de 23 % e 35 % de níquel em comparação com o catalisador de 5 %. O material de 35 % mostrou rendimento em torno de 93 %, enquanto que com o material com 23 % foi de 87 %. Já o catalisador de 5 % de níquel apresentou rendimento ao redor de 19 %. De acordo com a Figura 22, os catalisadores contendo 23 % e 35 % de níquel apresentaram de-

Figura 22 – Rendimento a γ -valerolactona com catalisadores Ni-TiO₂-400 com diferentes teores mássicos de níquel



Condição: $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{H}_2}(30\text{ }^{\circ}\text{C}) = 3,17\text{ MPa}$, $m_{\text{AL}} = 3,5\text{ g}$, $V_{\text{água}} = 100\text{ mL}$, $m_{\text{cat}} = 0,400\text{ g}$, $t = 2\text{ h}$. Fonte: Autor

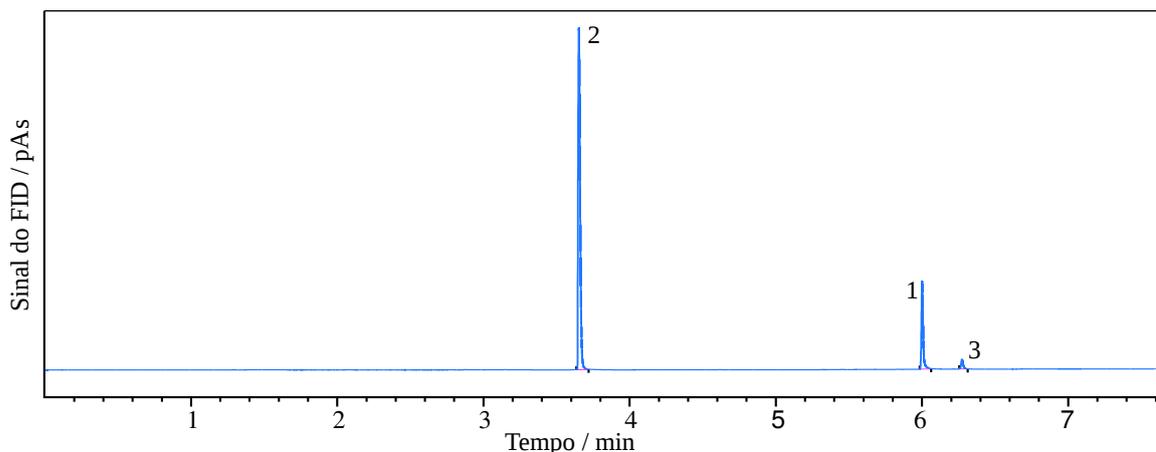
sempenho catalítico similar na hidrogenação do ácido levulínico para γ -valerolactona. Porém, os experimentos para avaliar o efeito da pressão de hidrogênio, temperatura e concentração inicial de ácido levulínico foram realizados apenas com o material 35Ni-TiO₂-400. Esse estudo é apresentado na seção 4.4.

4.3 Identificação e quantificação das substâncias em solução

As análises por cromatografia gasosa das diferentes alíquotas amostradas durante o percurso da reação identificaram unicamente três compostos na solução. A Figura 23 apresenta, a modo de exemplo, um cromatograma obtido com uma das alíquotas amostradas.

Análises de soluções padrão de ácido levulínico e γ -valerolactona indicaram que o pico em 6,00 min corresponde ao ácido levulínico (1), enquanto que o pico em 3,65 min corresponde a γ -valerolactona (2). A terceira substância detectada (3) apresentou tempo de retenção de 6,25 min, superior ao tempo de retenção do ácido levulínico. Em todas as injeções realizadas a área desse produto representou menos de 3.5% da soma das áreas das três substâncias.

Figura 23 – Cromatograma exemplo de uma alíquota



Condição: $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$. $c_{\text{AL},0} = 410\text{ mol m}^{-3}$. $p_{\text{H}_2} = 3,1\text{ MPa}$. $t = 3\text{ h}$. $m_{\text{cat}} = 0,300\text{ g}$. Catalisador: 35Ni-TiO₂-400. 1. Ácido Levulínico. 2. γ -valerolactona, 3. ácido 4-hidroxi-pentanóico. Fonte: Autor.

A análise apresentada a seguir indica que essa substância corresponde ao ácido 4-hidroxi-pentanóico, que corresponde ao intermediário na hidrogenação do ácido levulínico.

4.3.1 Rota de formação da γ -valerolactona

Conforme apresentado no Capítulo 2 (seção 2.3.1, página 33), existem duas rotas de formação da γ -valerolactona a partir da hidrogenação do ácido levulínico [26]. A primeira consiste na hidrogenação do ácido levulínico para o ácido 4-hidroxi-pentanóico e posterior esterificação para formar a γ -valerolactona. A segunda rota começa com a desidratação do ácido levulínico para (α, β) -angélica lactonas e a posterior hidrogenação dessa(s) molécula(s) para formar γ -valerolactona.

Em cromatografia gasosa, o tempo de eluição de uma substância está em grande parte relacionada à sua temperatura de ebulição. Desta forma, para substâncias similares, as de menor ponto de ebulição terão tempos de retenção menores. A Tabela 14 apresenta as temperaturas de ebulição de compostos relacionados com a reação de interesse. Em condição atmosférica, a temperatura de ebulição da α -angélica lactona, γ -valerolactona e ácido levulínico são $186\text{ }^{\circ}\text{C}$, $207\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $245\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectivamente. A injeção de uma solução de α -angélica lactona (Apêndice D) confirmou que esta apresenta tempo de eluição menor à γ -valerolactona ($2,79\text{ min}$ vs $3,65\text{ min}$). O ponto de ebulição da β -angélica lactona é $209\text{ }^{\circ}\text{C}$. Embora essa substância não foi analisada por cromatografia gasosa, o tempo de retenção deve ser inferior ao do ácido levulínico. Portanto, a terceira substância detectada não corresponde às (α, β) -angélica lactonas.

O pico em $6,25\text{ min}$ poderia corresponder a um subproduto de uma reação lateral.

Tabela 14 – Temperatura de ebulição de substâncias relacionadas com a reação de hidrogenação do ácido levulínico em água

Substância	Temperatura de ebulição/°C
Ácido levulínico	245
γ -valerolactona	207
α -angêlica lactona	186
β -angêlica lactona	209
1,4-pentanediol	202
2-metil-tetrahidrofurano	80
ácido valérico	185
ácido 4-hidroxi-pentanóico ^a	242 ^b
	277(\pm 23) ^c

^a Valor predito, com: ^b EPI Suite™ (www.epa.gov) ou ^c ACD/Labs Percepta Platform - PhysChem Module. Fonte: Royal Society of Chemistry [202].

Os compostos geralmente reportados na literatura como coprodutos da hidrogenação de ácido levulínico para γ -valerolactona são o 1,4-pentanediol, 2-metil-tetrahidrofurano e ácido valérico. Esses produtos têm origem na hidrogenação da γ -valerolactona [25].

O 1,4-pentanediol possui temperatura de ebulição de 202 °C. Análise desse composto por cromatografia gasosa determinou um tempo de retenção de 4,73 min (Apêndice D). O 2-metil-tetrahidrofurano e o ácido valérico apresentam temperaturas de ebulição de 80 °C e 185 °C, respectivamente. Portanto, nenhum desses compostos corresponderia à substância que elude em 6,25 min.

No referente ao ácido 4-hidroxi-pentanóico não existem valores experimentais da temperatura de ebulição, mas valores preditos indicam uma temperatura de ebulição de 242 °C ou (277 \pm 23) °C. Esses valores sugerem um tempo de eluição do ácido 4-hidroxi-pentanóico similar ou superior ao do ácido levulínico. Além disso, a reação de desidratação do ácido 4-hidroxi-pentanóico para formar γ -valerolactona é uma reação reversível, Equação 45. Wong et al. [188] mostraram que a γ -valerolactona é estável em água a temperatura ambiente, mas que a reação de hidratação da γ -valerolactona para formar ácido 4-hidroxi-pentanóico pode ocorrer a 100 °C. Portanto, uma solução de γ -valerolactona em água foi colocada em refluxo durante 18 h, para favorecer a formação do ácido 4-hidroxi-pentanóico. A análise por cromatografia gasosa da solução após 18 h de refluxo mostrou a formação de uma substância com tempo de eluição igual ao produto detectado nas alíquotas dos testes catalíticos. Esses resultados indicam que o

analito que elude em 6,25 min corresponde ao ácido 4-hidroxi-pentanóico.



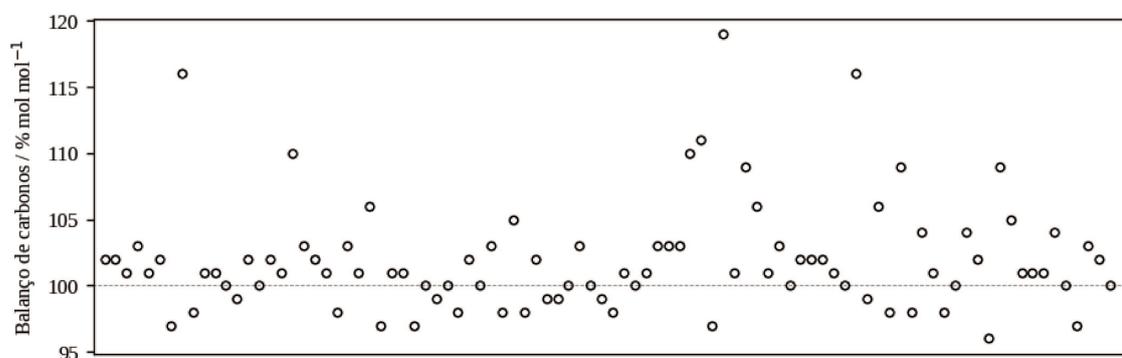
Pelos motivos expostos, junto aos resultados apresentados na revisão da literatura [32, 170, 173] foi considerado que a rota de formação da γ -valerolactona é através do ácido 4-hidroxi-pentanóico.

4.3.2 Balanço de carbonos

Como indicado na metodologia a acidez produzida pela dissociação do ácido levulínico em solução aquosa catalisa a reação de hidratação da γ -valerolactona para ácido 4-hidroxi-pentanóico a temperatura ambiente. A preparação de soluções de ácido levulínico junto com γ -valerolactona deixadas em repouso a temperatura ambiente durante vários dias permitiram determinar a concentração de ácido 4-hidroxi-pentanóico nas alíquotas amostradas nos testes catalíticos.

A soma da quantidade de carbonos nos três compostos quantificados nas alíquotas esteve em torno de 100 % da quantidade inicial presente no ácido levulínico (Figura 24). Algumas das alíquotas apresentaram uma quantidade de carbonos superior à quantidade inicial. Isto foi atribuído à perda do solvente (água) durante a amostragem da alíquota. Ou seja, a perda de água durante a amostragem produz em termos de concentração uma aparente maior quantidade de carbonos nas alíquotas em comparação com a solução inicial e portanto em comparação com a solução dentro do reator.

Figura 24 – Balanço de quantidades de carbonos das alíquotas analisadas em relação à quantidade inicial



Fonte:Autor.

Para eliminar o efeito da perda do solvente e sob a consideração que todos os com-

postos em solução foram quantificados, as concentrações dos compostos em solução foram corrigidas em função do balanço dos átomos de carbono, segundo a Equação 46. No qual, $c_i^{\text{Alíquota}}$ é a concentração do composto i na alíquota (mol m^{-3}) determinada por cromatografia gasosa, c_i a concentração do composto i na solução dentro do reator (mol m^{-3}), $n_{C,i}$ a quantidade de átomos de carbonos na molécula do composto i , cinco (5) para os três compostos.

$$c_i = \frac{n_{C,i} c_i^{\text{Alíquota}}}{\sum_j n_{C,j} c_j^{\text{Alíquota}}} \frac{n_{C,AL}}{n_{C,i}} c_{AL}^{\text{Inicial}} = \frac{c_i^{\text{Alíquota}}}{\sum_j c_j^{\text{Alíquota}}} c_{AL}^{\text{Inicial}} \quad (46)$$

4.4 Desempenho do catalisador 35Ni-TiO₂-400 na hidrogenação do ácido levulínico para γ -valerolactona

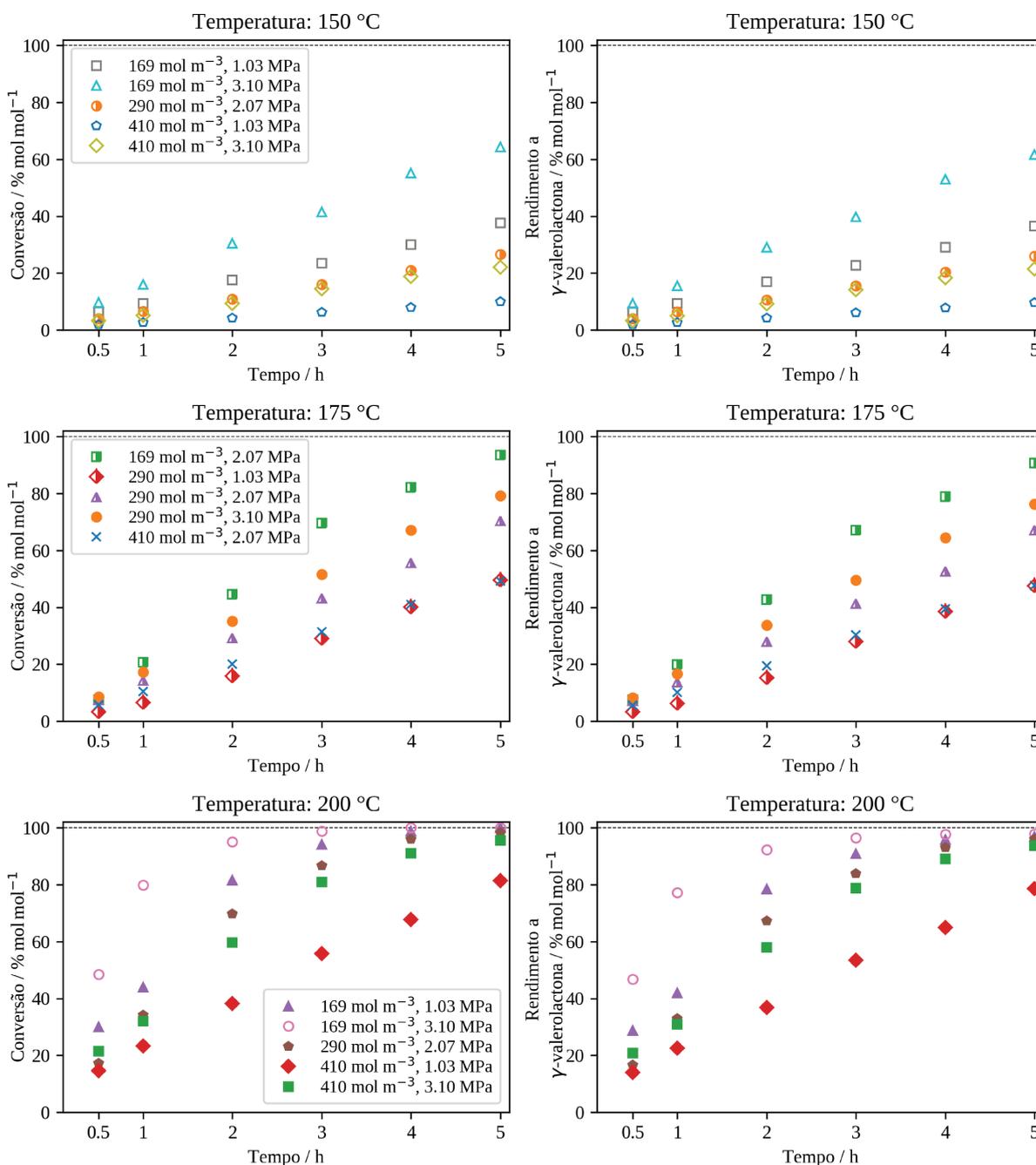
O desempenho do catalisador 35Ni-TiO₂-400 foi avaliado em diferentes condições de reação, nos quais foram considerados os efeitos da pressão de hidrogênio (1,03 MPa, 2,07 MPa e 3,1 MPa, a 30 °C), temperatura de reação (150 °C, 175 °C e 200 °C) e concentração inicial de ácido levulínico (169 mol m⁻³, 290 mol m⁻³ e 410 mol m⁻³).

A Figura 25 apresenta os resultados da conversão do ácido levulínico e do rendimento a γ -valerolactona em função do tempo de reação para as reações realizadas nas diferentes temperaturas. A conversão do ácido levulínico foi completa nos testes catalíticos à temperatura de 200 °C e concentração de ácido levulínico de 290 mol m⁻³, tanto na reação com pressão de H₂ de 1,03 MPa como na reação com 3,1 MPa. Os experimentos nas outras condições requereriam tempos maiores a 5 h para apresentar conversão completa do ácido levulínico.

O rendimento a γ -valerolactona mostrou a mesma tendência da conversão. Nas reações nas quais o ácido levulínico apresentou conversão completa, o rendimento a γ -valerolactona atingiu o valor máximo e não variou em tempos maiores de reação. Isto indica que nas condições dos testes catalíticos utilizadas não ocorrem reações laterais que diminuam o rendimento a γ -valerolactona.

A Figura 26 apresenta os gráficos do rendimento e da seletividade a γ -valerolactona em função da conversão do ácido levulínico para as diferentes alíquotas amostradas. Em todas as alíquotas, as seletividades à γ -valerolactona estiveram entre 95 % e 98 %. Como visto na Figura 26 B, não foi evidente uma relação entre a temperatura de reação e a seletividade a γ -valerolactona. Isto quer dizer, que a distribuição dos produtos da reação nas alíquotas foi pouco

Figura 25 – Conversão e rendimento a γ -valerolactona em função do tempo de reação nos testes catalíticos realizados a 150 °C, 175 °C e 200 °C

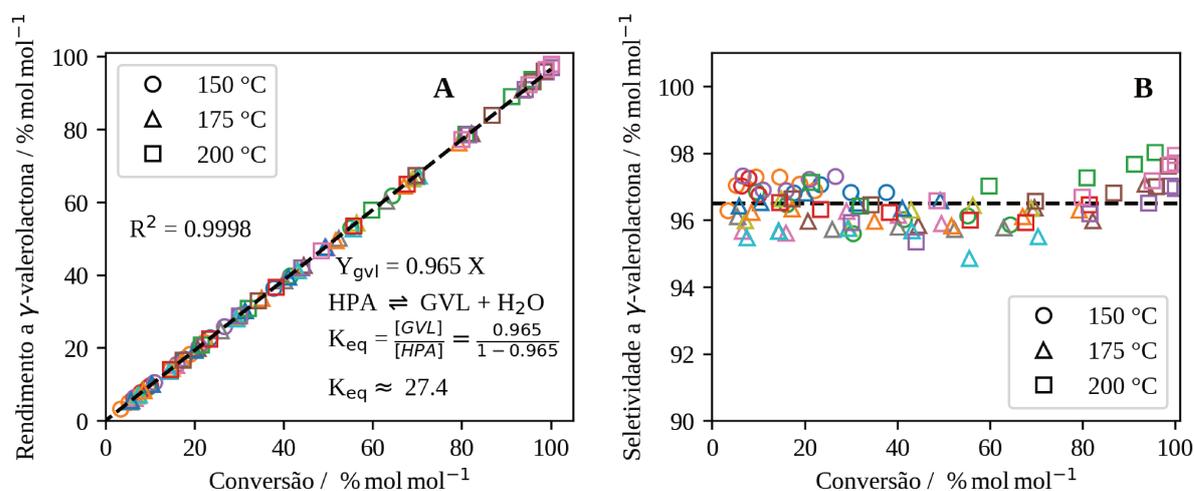


Fonte: Autor.

afetada pela temperatura de reação.

Como mostrado na Figura 26 A, o gráfico do rendimento a γ -valerolactona em função da conversão pode ser aproximada por uma linha reta. Esse comportamento linear indica que a reação de interconversão entre a γ -valerolactona e o ácido 4-hidroxipentanóico está em equilíbrio ou próxima do equilíbrio em todas as alíquotas amostradas. Utilizando regressão li-

Figura 26 – Rendimento e seletividade a γ -valerolactona em função da conversão do ácido levulínico para as reações realizadas a 150 °C, 175 °C e 200 °C



Fonte: Autor.

near foi determinado um valor da inclinação da reta de 0,965. Esse valor representa a média das seletividades à γ -valerolactona (Fig. 26 B) e equivale a uma constante de equilíbrio de 27,4, nas alíquotas das três temperaturas utilizadas nos testes catalíticos. Abdelrahman, Heyden e Bond [56] determinaram uma constante de equilíbrio de 14,5 à 25 °C.

A constante de equilíbrio (K_{eq}) de uma reação é expressa em função da temperatura segundo a Equação de van't Hoff (Equação 47), na qual ΔH° e ΔS° são a entalpia e a entropia de reação, R a constante universal dos gases perfeitos e T a temperatura de reação. Portanto, a pouca variação na distribuição ácido 4-hidroxi-pentanóico/ γ -valerolactona com a temperatura poderia ser devida a uma entalpia de reação (ΔH°) próxima de zero. Esse resultado é consistente com o exposto por Abdelrahman, Heyden e Bond [56] que indicaram que com base em resultados da esterificação do ácido γ -hidroxi-butírico a reação de ciclização do ácido 4-hidroxi-pentanóico é estimada para ser levemente exotérmica (-3 kJ mol^{-1}). Uma entalpia de reação de $2,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ é determinada ao considerar os resultados apresentados por Abdelrahman, Heyden e Bond [56] a 25 °C e os resultados obtidos no presente trabalho.

$$\ln K_{eq} = \frac{\Delta H^{\circ}}{RT} + \frac{\Delta S^{\circ}}{R} \quad (47)$$

4.4.1 Efeito da condição de reação sobre a taxa inicial de reação

A Tabela 15 apresenta os valores de taxa inicial de reação calculadas segundo a metodologia mostrada na seção 3.4.2. A Tabela 16 mostra os resultados da regressão linear considerando

um modelo completo e um planejamento 2^3 com triplicata no ponto central. Esses resultados são apresentados de forma gráfica nas Figura 27, para os efeitos em dois níveis da temperatura, pressão de hidrogênio e concentração inicial de ácido levulínico. Os efeitos identificados como mais significativos foram a temperatura, a pressão e a interação entre a temperatura e a pressão de hidrogênio. A temperatura de reação foi a variável que afetou em maior medida à taxa inicial de reação. Nas condições de baixa temperatura (150 °C) as taxas iniciais de reação foram inferiores a $30 \text{ mol m}^{-3} \text{ h}^{-1}$, enquanto que nas reações realizadas a 200 °C, as taxas de reação foram superiores a $100 \text{ mol m}^{-3} \text{ h}^{-1}$.

Tabela 15 – Taxa inicial de reação em função da pressão de hidrogênio, concentração de ácido levulínico e temperatura de reação

Experimento	Pressão a 30°C MPa	Conc. de ácido levulínico inicial mol m^{-3}	Temperatura °C	Pressão em cond. de reação MPa	Taxa inicial de reação $\text{mol m}^{-3} \text{ h}^{-1}$
1	2,07	169	175	3,06	35,0
2	1,03	290	175	1,65	19,1
3	2,07	290	175	3,27	42,2
4	2,07	290	175	3,27	43,6
5	2,07	290	175	3,27	42,8
6	2,07	410	175	3,23	43,3
7	3,10	290	175	4,87	51,6
8	3,10	410	200	5,36	176,0
9	1,03	410	200	2,34	115,2
10	1,03	169	200	2,38	102,2
11	2,07	290	200	3,76	100,7
12	3,10	169	200	5,40	166,6
13	1,03	169	150	1,54	15,8
14	3,10	410	150	4,31	21,1
15	3,10	169	150	4,31	27,2
16	1,03	410	150	1,60	10,8
17	2,07	290	150	2,91	19,3

Informação adicional: Catalisador: 35Ni-TiO₂-400. $m_{\text{cat}} = 0,300 \text{ g}$, $V_{\text{sol}} = 100 \text{ mL}$. Fonte: Autor.

A Figura 27 (A1 e A2) mostram o efeito da pressão de hidrogênio (1,03 MPa e 3,1 MPa) em temperaturas de 150 °C e 200 °C, respectivamente. Em ambos casos foram realizados experimentos com concentrações iniciais de ácido levulínico de 169 mol m^{-3} e 410 mol m^{-3} . Em todos os casos, uma maior pressão de hidrogênio implicou uma maior taxa inicial de reação, esse efeito é mais facilmente apreciável na condição de maior temperatura (200 °C, Figura 27 A2).

Os resultados mostrados na Tabela 16 ou nas Figuras 27 (A1 e A2) mostram que

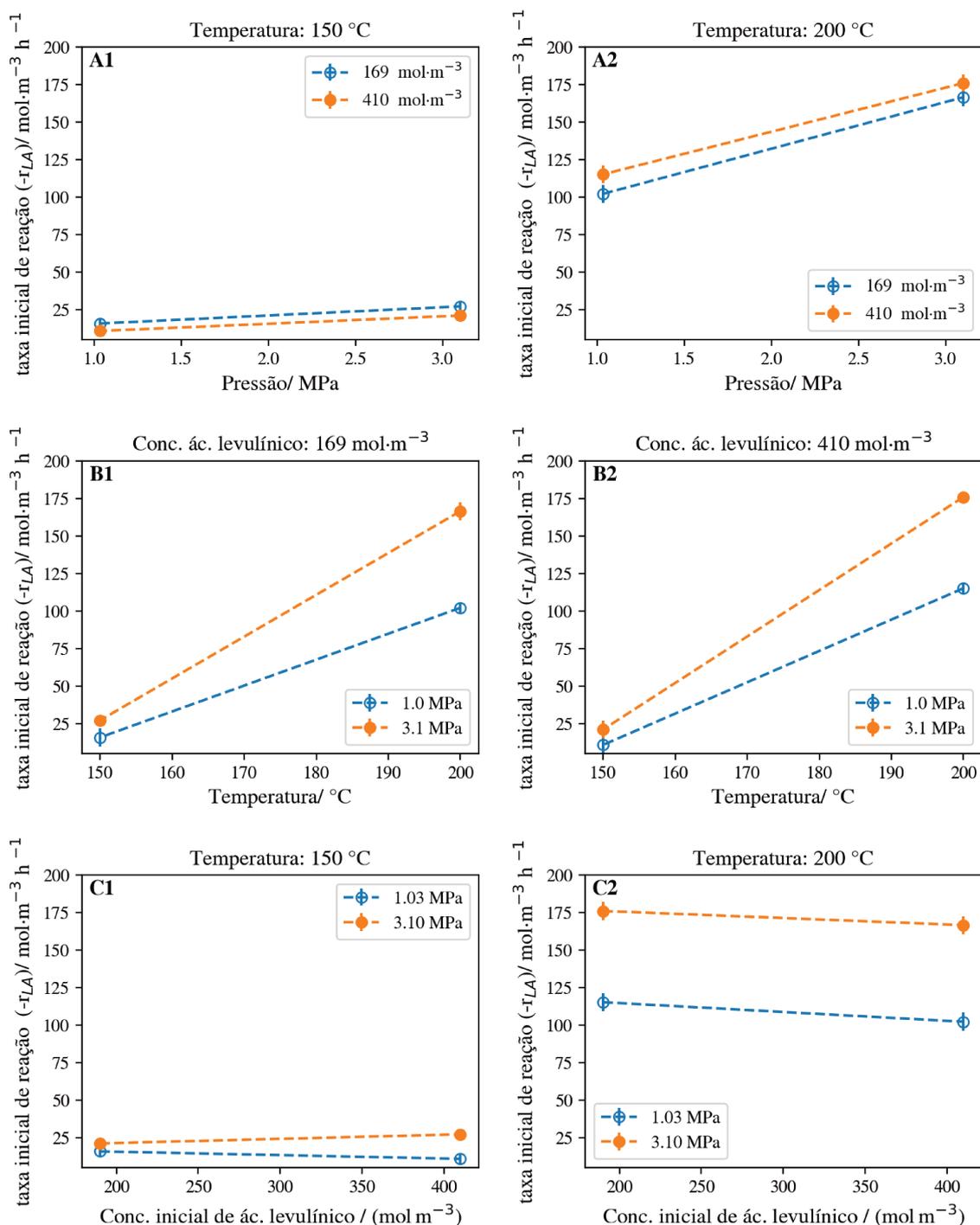
Tabela 16 – Resultados da regressão linear da taxa inicial de reação considerando os efeitos em dois níveis para um modelo linear completo e um modelo linear reduzido

Modelo completo			
$r_{AL} = k_0 + k_1T + k_2p_{H_2} + k_3c_{AL} + k_4c_{AL}T + k_5p_{H_2}T + k_6c_{AL}p_{H_2} + k_7c_{AL}p_{H_2}T$			
Número observações:	11	R ² :	0,920
Grau liberdade resíduos:	3	R ² ajustado:	0,735
Grau liberdade modelo:	7	Estatística F:	4,955
Efeito	Coefficiente	Desvio padrão	valor p
Intercepção	69,4	9,4	0,005
Temperatura (T)	60,6	11,0	0,012
Pressão de hidrogênio (p _{H₂})	18,4	11,0	0,194
Temperatura-Pressão	12,9	11,0	0,325
Temperatura-Concentração	4,2	11,0	0,729
Conc. de ác. levulínico (c _{AL})	1,4	11,0	0,906
Pressão-Concentração	-0,6	11,0	0,961
Temperatura-Concentração-Pressão	-0,3	11,0	0,979
Modelo Reduzido			
$r_{AL} = k_0 + k_1T + k_2p_{H_2} + k_5p_{H_2}T$			
Número observações:	11	R ² :	0,916
Grau liberdade resíduos:	7	R ² ajustado:	0,880
Grau liberdade modelo:	3	Estatística F:	25,45
Efeito	Coefficiente	Desvio padrão	valor p
Intercepção	69,4	6,3	0,000
Temperatura	60,6	7,4	0,000
Pressão	18,4	7,4	0,042
Temperatura-Pressão	12,9	7,4	0,124

Fonte: Autor.

a interação entre os efeitos da pressão de hidrogênio e a concentração de ácido levulínico na taxa inicial de reação é não significativa. Ou seja, o efeito da pressão de hidrogênio na taxa inicial de reação não mostrou ter dependência da concentração do ácido levulínico. Por outro lado, foi evidente a interação entre os efeitos da pressão de hidrogênio e a temperatura de reação, como mostrado na Tabela 16 e nas Figuras 27 (B1 e B2). Essas figuras comparam o efeito da temperatura na taxa inicial de reação para os experimentos realizados em dois níveis de pressão de hidrogênio (1,03 MPa e 3,10 MPa) e concentração de ácido levulínico (169 mol m⁻³ e 410 mol m⁻³). Na condição de maior temperatura (200 °C) o efeito da pressão de hidrogênio foi relativamente maior que na condição de menor temperatura (150 °C).

Figura 27 – Efeitos em dois níveis da temperatura de reação, pressão de hidrogênio e concentração do ácido levulínico na taxa inicial de reação



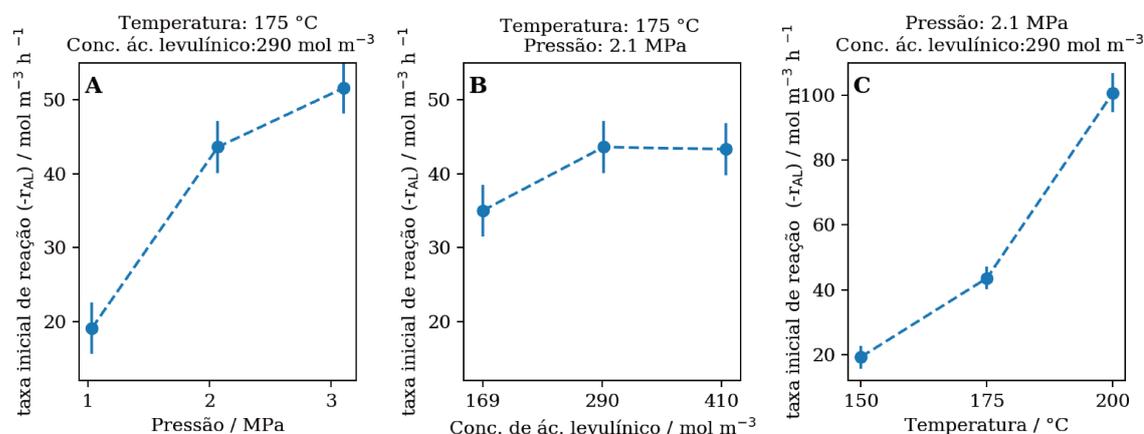
Fonte: Autor.

O efeito da concentração do ácido levulínico na taxa inicial de reação foi determinado pouco significativo, como indicado pelo elevado valor p determinado para esse efeito (Tabela 16). Isto pode ser analisado de forma gráfica nas Figuras 27 C1 e C2. A pouca incidência da concentração do ácido levulínico na taxa inicial de reação tem sido reportada por Abdelrahman,

Heyden e Bond [56] e Piskun et al. [84] para catalisadores de Ru/C, por Song et al. [74] para catalisadores de Ni–NiO e por Ishikawa et al. [182] para catalisadores de Cu–ZrO₂. Abdelrahman, Heyden e Bond [56] citam que a aparente ordem zero de reação em relação a concentração das espécies orgânicas durante sua hidrogenação pode ser devida à presença de intermediários fortemente adsorvidos na superfície do catalisador que saturam a sítios disponíveis. Por outro lado, os resultados de conversão e rendimento a γ -valerolactona que foram apresentados na Figura 25 mostram que o rendimento a γ -valerolactona em função do tempo de reação é próximo a uma linha reta para conversões do ácido levulínico inferiores a 70%. Já para conversões maiores, o rendimento a γ -valerolactona apresenta curvatura, que indica uma diminuição na taxa de formação da γ -valerolactona no transcurso da reação. Quer isto dizer que a concentração do ácido levulínico têm pouca incidência na taxa de reação quando o ácido levulínico é abundante em solução. No entanto, o efeito deste fator é significativo em baixas concentrações de ácido levulínico. Um resultado deste tipo foi determinado também por Piskun et al. [84], para um catalisador de Ru/C.

As curvaturas dos efeitos são analisadas na Figura 28 para os três fatores considerados, determinadas considerando os pontos centrais do planejamento CCF ($2k + 1$). Essa figura evidencia que o efeito da pressão de hidrogênio apresenta uma relação levemente não linear com a taxa inicial de reação (Fig. 28 A), o aumento do fator produz um aumento na taxa de reação, mas entre maior o aumento do fator menor o efeito relativo sobre a taxa de reação.

Figura 28 – Curvatura dos efeitos da concentração inicial de ácido levulínico, pressão de hidrogênio e temperatura de reação na taxa inicial de reação



Fonte: Autor.

A Figura 28 C mostra a não linearidade da relação entre a temperatura e a taxa inicial de reação. Uma maior temperatura de reação resulta em uma maior taxa inicial de reação. O

efeito da temperatura mostrado na Figura 28 é consistente com o comportamento exponencial da lei de Arrhenius. Por sua parte, a Figura 28 B acentuam os resultados obtidos na Tabela 16 que mostrou que entre os três fatores considerados, a concentração do ácido levulínico apresenta o menor efeito sobre a taxa inicial de reação. No Capítulo 5 são apresentados os modelos de taxa de reação derivados segundo a abordagem LHHW e no Capítulo 6 são apresentados os resultados do ajuste desses modelos.

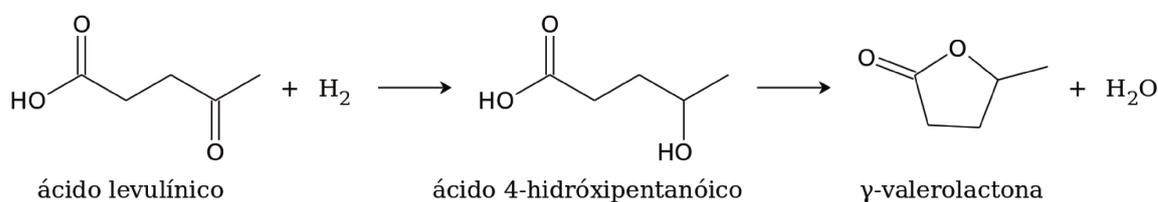
5 Desenvolvimento dos modelos de cinética de reação

Este capítulo apresenta os detalhes do desenvolvimento dos modelos matemáticos para descrever a cinética de reação da hidrogenação do ácido levulínico para γ -valerolactona. Para tal fim foi utilizado a abordagem LHHW. Foram considerados os casos de adsorção competitiva ou não competitiva entre o hidrogênio e o ácido levulínico. Também foram considerados os casos de adsorção molecular ou dissociativa do hidrogênio. Em total foram derivados 15 modelos que poderiam descrever a cinética de reação. No final do capítulo, na Tabela 18, é apresentado um resumo dos diferentes modelos.

5.1 Definição dos modelos da cinética de reação

Segundo mostrado no Capítulo 4, a rota de reação no presente estudo é via o ácido 4-hidro-xipentanóico, Figura 29. Essa rota é formada por duas reações: a primeira a hidrogenação do ácido levulínico para formar ácido 4-hidro-xipentanóico e a segunda à esterificação deste ácido que produz a γ -valerolactona.

Figura 29 – Reação de hidrogenação de ácido levulínico para γ -valerolactona via ácido 4-hidro-xipentanóico



Fonte: Autor.

Resultados apresentados na literatura para outros catalisadores indicam que a adsorção do ácido levulínico e o hidrogênio é não competitiva, ou seja que estas moléculas adsorvem sobre sítios diferentes e portanto não concorrem pelo mesmo tipo de sítio. Por exemplo, Abdelrahman, Heyden e Bond [56] para um catalisador de Ru/C expõem que os dados experimentais

obtidos são mais facilmente descritos por um modelo cinético no qual a adsorção do ácido levulínico e do hidrogênio ocorrem sobre sítios metálicos diferentes. Pelo contrário, no trabalho de Piskun et al. [84] o modelo melhor ajustado aos dados experimental correspondeu à adsorção competitiva entre o ácido levulínico, o hidrogênio e a γ -valerolactona.

Por outro lado, segundo cálculos teóricos (DFT), Song et al. [74] indicaram que para um catalisador Ni–NiO o hidrogênio absorveria preferencial sobre o superfície metálica, enquanto que a adsorção do ácido levulínico seria sobre a superfície do óxido. Nesse caso a reação ocorreria na interface entre as duas superfícies. A Tabela 17, apresenta os valores de energia de adsorção determinados por Song et al. [74].

Tabela 17 – Energia de adsorção (eV) do hidrogênio e ácido levulínico sobre níquel metálico e óxido de níquel

Substrato	Superfície	
	Ni (111)	NiO (111)
Hidrogênio (H)	-2.80	-2.58
Hidrogênio molecular (H ₂)	-0.29	-0.10
Ácido levulínico	-0.40	-2.90

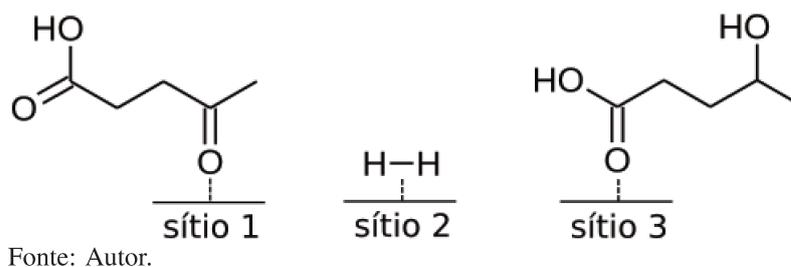
Fonte: Song et al. [74]

No foram encontrados na revisão da literatura estudos que avaliem a adsorção de ácido levulínico sobre a superfície da titânia anatásio. No entanto, como indicado por Pachioni [203], em forma geral, os ácidos carboxílicos adsorvem fortemente na superfície dos óxidos metálicos, formando uma ligação entre o oxigênio (do carboxilato) e os cátions da superfície do óxido. Por exemplo, Ishikawa et al. [182] para um catalisador de Cu–ZrO₂ propõem que a adsorção do hidrogênio é sobre a superfície do cobre metálico, enquanto que o ácido levulínico adsorveria sobre a superfície do ZrO₂, desta forma a reação ocorreria na interface entre as duas superfícies. Neste estudo foi sugerido que a etapa determinante é a adsorção dissociativa do hidrogênio.

Desta forma, considerando a composição do catalisador que foi utilizado (Ni–TiO₂), este pode ser descrito em função de três tipos de sítios, Figura 30. O primeiro tipo de sítio (I_1) é considerado para desenvolver os modelos de adsorção não competitiva entre o hidrogênio e o ácido levulínico. Como mostrado nos diversos enfoques na literatura, este poderia corresponder à um sítio na superfície metálica [56, 84] ou a um sítio na superfície do óxido [74, 182]. Mas em todo caso, sem importar as características desse tipo de sítio, a formato da equação que representa o modelo derivado da abordagem LHHW é o mesmo, mas com significado físico diferente. O

segundo tipo de sítio possui característica metálicas (Ni^0), no qual adsorveria o hidrogênio. Finalmente, o terceiro tipo de sítio teria características ácidas (TiO_2) no qual adsorveria a γ -valerolactona.

Figura 30 – Tipos de sítios considerados. Sítio 1: sítio metálico ou ácido (l_1) de adsorção do ácido levulínico e outras moléculas, sítio 2: sítio metálico (l_2) de adsorção do hidrogênio e sítio 3: sítio ácido (l_3)



A primeira etapa do ciclo catalítico corresponde à adsorção do ácido levulínico e do hidrogênio nos sítios do catalisador. Após formação do ácido 4-hidroxipentanoico, uma fração desse ácido poderia permanecer adsorvida na superfície. Além disso, embora os resultados dos testes catalíticos mostraram que a γ -valerolactona é estável nas condições de reação utilizadas, essa molécula poderia adsorver sobre os sítios metálicos sem reagir, ocupando sítios ativos e portanto, influenciando a taxa de reação.

Os modelos considerando a adsorção competitiva entre o hidrogênio e o ácido levulínico foram obtidos ao considerar que os dois sítios l_1 e l_2 são equivalentes. Desta forma, o hidrogênio e o ácido levulínico concorrem na adsorção sobre esses sítios. Pelo contrário, os modelos de adsorção não competitiva foram obtidos quando considerado que esses dois sítios são diferentes, de forma tal que o hidrogênio adsorve unicamente em um desses tipos de sítios (l_2) e o ácido levulínico no outro tipo de sítio (l_1).

O ácido 4-hidroxipentanoico desorvido dos sítios metálicos pode adsorver nos sítios ácidos do catalisador. Nesses sítios ocorreria a reação de esterificação do ácido 4-hidroxipentanoico para γ -valerolactona. Nas condições de reação utilizadas não foi encontrada nenhuma outra substância sugerindo a existência de reações a partir do ácido levulínico diferentes da hidrogenação, mas foi considerado que esse ácido adsorve sobre os sítios ácidos, e desta forma poderia influenciar a taxa de esterificação do ácido 4-hidroxipentanoico.

As etapas elementares consideradas são apresentadas nas Equações 48 a 59. As Equações 48 a 55 representam as etapas de adsorção-desorção das moléculas nos sítios ativos do catalisador. A adsorção do hidrogênio foi considerada como molecular (Eq. 51) ou dissociativa

(Eq. 52). Quando a adsorção do hidrogênio é molecular, a reação na superfície é representada pela Equação 56. No caso de adsorção dissociativa, a reação na superfície é representada pelas Equações 57 e 58.

Etapas de adsorção - dessorção



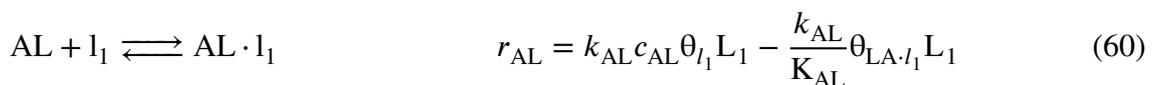
Reações na superfície



Os modelos apresentados a seguir foram derivados considerando cada uma das etapas como a etapa determinante e que as outras etapas encontram-se em equilíbrio.

5.1.1 Derivação da taxa de formação do ácido 4-hidroxipentanóico

Adsorção do ácido levulínico como etapa determinante



Devido que a etapa assumida como determinante é a adsorção do ácido levulínico é possível considerar que a concentração deste ácido adsorvido é próxima de zero, quer dizer, $\theta_{AL \cdot l_1} \approx 0$. Isto porque uma vez adsorvido, o ácido reage rapidamente. A partir dessa consideração, a taxa

de adsorção do ácido levulínico é dada pela Equação 61.

$$r_{AL} = k_{AL} c_{AL} \theta_{l_1} L_1 \quad (61)$$

O único tipo de sítio que é explícito na taxa de reação na Equação 61 é o sítio l_1 . Essa equação foi derivada sem realizar nenhuma consideração sobre a forma de adsorção, competitiva ou não competitiva. Portanto, esta é válida para as duas situações. A diferença entre as formas de adsorção consideradas é dada pelo formato da equação que define os sítios ativos livres l_1 . Quando considerada a adsorção competitiva, os sítios ativos l_1 e l_2 são equivalentes. Nesse caso, a equação dos sítios livres l_1 é função da concentração do hidrogênio adsorvido (Equação 62). Enquanto que no caso de adsorção não competitiva, os sítios livres l_1 são independentes da adsorção do hidrogênio, Equação 63.

$$1 = \theta_{l_1} + \theta_{AL \cdot l_1} + \theta_{GVL \cdot l_1} + \theta_{HPA \cdot l_1} + \theta_{H_2 \cdot l_1} + \theta_{H \cdot l_1} \quad (62)$$

$$1 = \theta_{l_1} + \theta_{AL \cdot l_1} + \theta_{GVL \cdot l_1} + \theta_{HPA \cdot l_1} \quad (63)$$

Como explicado, a fração do ácido levulínico adsorvido é próxima de zero, $\theta_{AL \cdot l_1} \approx 0$. A concentração das outras espécies adsorvidas são derivadas da consideração que as etapas elementares diferentes à adsorção do ácido levulínico encontram-se em equilíbrio.

$$\theta_{GVL \cdot l_1} = K_{GVL} c_{GVL} \theta_{l_1} \quad (64)$$

$$\theta_{H_2 \cdot l_2} = K_{H_2} c_{H_2} \theta_{l_2} \quad (65)$$

$$\theta_{H \cdot l_2} = \sqrt{K_{H_2} c_{H_2} \theta_{l_2}} \quad (66)$$

$$\theta_{HPA \cdot l_1} = K_{HPA} c_{HPA} \theta_{l_1} \quad (67)$$

No caso da adsorção competitiva, quando a adsorção do hidrogênio é dissociativa a fração do hidrogênio adsorvido de forma molecular é negligenciada ($\theta_{H_2 \cdot l_1} \approx 0$). Por outro lado, quando a adsorção do hidrogênio é não dissociativa o termo que representa a fração do hidrogênio dissociado é desconsiderado ($\theta_{H \cdot l_1} = 0$). No caso da adsorção não competitiva, a taxa de adsorção do ácido levulínico não é afetada pelo modo de adsorção do hidrogênio. Desta forma, para o caso da adsorção do ácido levulínico como etapa determinante são derivados três modelos, representados pelas Equações 68 a 70. Nessa Equação L_1 representa a quantidade total no catalisador

dos sítios l_1 .

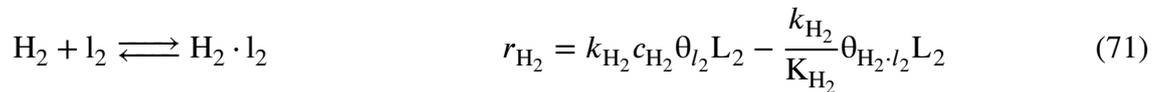
$$r_{AL} = k_{AL} \frac{c_{AL}}{1 + K_{GVL}c_{GVL} + K_{HPA}c_{HPA} + K_{H_2}c_{H_2}} L_1 \quad (68)$$

$$r_{AL} = k_{AL} \frac{c_{AL}}{1 + K_{GVL}c_{GVL} + K_{HPA}c_{HPA} + \sqrt{K_{H_2}c_{H_2}}} L_1 \quad (69)$$

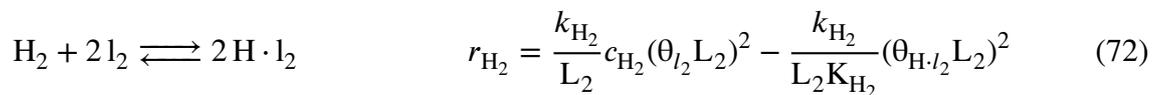
$$r_{AL} = k_{AL} \frac{c_{AL}}{1 + K_{GVL}c_{GVL} + K_{HPA}c_{HPA}} L_1 \quad (70)$$

Adsorção do hidrogênio como etapa determinante

No caso da adsorção não dissociativa a etapa de adsorção do hidrogênio é dada pela Equação 71. Nessa Equação L_2 representa a quantidade total no catalisador dos sítios l_2 .



e no caso de adsorção dissociativa, a etapa de adsorção considerada é definida na Equação 72.



Sendo que a adsorção do hidrogênio é a etapa determinante, a concentração do hidrogênio adsorvido (molecular ou dissociado) é próxima de zero, quer dizer, $\theta_{H_2 \cdot l_2} \approx 0$ ou $\theta_{H \cdot l_2} \approx 0$. Isto porque é considerado que assim que adsorvido reage rapidamente.

Para o caso de adsorção não competitiva, o balanço de sítios ativos l_2 é definido pelas Equações 73 e 74, para ambas as situações de adsorção molecular ou dissociativa do hidrogênio, respectivamente. Em ambos os casos devido à consideração anterior, a quantidade de sítios ativos l_2 permanece constante e igual a quantidade de sítios L_2 totais.

$$1 = \theta_{l_2} + \theta_{H_2 \cdot l_2} = l_2 \quad (73)$$

$$1 = \theta_{l_2} + \theta_{H \cdot l_2} = l_2 \quad (74)$$

Portanto, para adsorção não competitiva, a taxa de adsorção do hidrogênio é dada por uma mesma equação, sem importar a forma de adsorção do hidrogênio, Equação 75. Essa equação é

independente da quantidade de sítios livres.

$$r_{H_2} = k_{H_2} c_{H_2} L_2 \quad (75)$$

No caso de adsorção competitiva, em forma geral o balanço de sítios ativos l_2 é dado pela Equação 76. Mas pelo motivo exposto, os termos relativos à adsorção do hidrogênio são negligenciados, $\theta_{H_2 \cdot l_2} = 0$ e $\theta_{H \cdot l_2} = 0$.

$$1 = l_2 + \theta_{AL \cdot l_2} + \theta_{HPA \cdot l_2} + \theta_{GVL \cdot l_2} + \theta_{H_2 \cdot l_2} + \theta_{H \cdot l_2} \quad (76)$$

As concentrações das espécies adsorvidas são obtidas da consideração do equilíbrio das etapas elementares diferentes à adsorção do hidrogênio.

$$\theta_{GVL \cdot l_1} = K_{GVL} c_{GVL} \theta_{l_1} \quad (77)$$

$$\theta_{AL \cdot l_1} = K_{AL} c_{AL} \theta_{l_1} \quad (78)$$

$$\theta_{HPA \cdot l_1} = K_{HPA} c_{HPA} \theta_{l_1} \quad (79)$$

Desta maneira, a taxa de adsorção não dissociativa do hidrogênio é dada pela Equação 80 e para o caso de adsorção dissociativa é dada pela Equação 81.

$$r_{H_2} = \frac{k_{H_2} c_{H_2}}{1 + K_{AL} c_{AL} + K_{GVL} c_{GVL} + K_{HPA} c_{HPA}} L_2 \quad (80)$$

$$r_{H_2} = \frac{k_{H_2} c_{H_2}}{(1 + K_{AL} c_{AL} + K_{GVL} c_{GVL} + K_{HPA} c_{HPA})^2} L_2 \quad (81)$$

Em resumo, para o caso de adsorção do hidrogênio como etapa determinante foram determinados três modelos diferentes. O primeiro é descrito pela Equação 75, este aplica para os casos de adsorção não competitiva do hidrogênio com o ácido levulínico, tanto para o caso de adsorção dissociativa ou molecular do hidrogênio. Os outros dos modelos são para o caso de adsorção competitiva entre o ácido levulínico e o hidrogênio, um deles considerando a adsorção molecular (Eq. 80) e o outro a adsorção dissociativa do hidrogênio (Eq. 81).

Dessorção do ácido 4-hidroxipentanóico como a etapa determinante



A concentração das espécies adsorvidas são obtidas da consideração do equilíbrio das outras etapas elementares.

$$\theta_{\text{GVL}\cdot l_1} = K_{\text{GVL}} c_{\text{GVL}} \theta_{l_1} \quad (83)$$

$$\theta_{\text{AL}\cdot l_1} = K_{\text{AL}} c_{\text{AL}} \theta_{l_1} \quad (84)$$

$$\theta_{\text{HPA}\cdot l_1} = K_{\text{HPA}} c_{\text{HPA}} \theta_{l_1} \quad (85)$$

$$\theta_{\text{H}_2\cdot l_2} = K_{\text{H}_2} c_{\text{H}_2} \theta_{l_2} \quad (86)$$

$$\theta_{\text{H}\cdot l_2} = \sqrt{K_{\text{H}_2} c_{\text{H}_2}} \theta_{l_2} \quad (87)$$

No caso de adsorção não dissociativa a concentração do ácido 4-hidroxi-pentanóico adsorvido é dado pela Equação 88.

$$\theta_{\text{HPA}\cdot l_1} L_1 = \frac{K_{\text{sr}} \theta_{\text{AL}\cdot l_1} \theta_{\text{H}_2\cdot l_2}}{\theta_{l_2}} \quad (88)$$

E no caso de adsorção dissociativa pela Equação 89.

$$\theta_{\text{HPA}\cdot l_1} = \frac{K_{\text{sr}} \theta_{\text{AL}\cdot l_1} \theta_{\text{H}\cdot l_2}^2}{\theta_{l_2}^2} \quad (89)$$

Para ambos casos de adsorção do hidrogênio, substituindo as concentrações das espécies adsorvidas na taxa de dessorção do ácido 4-hidroxi-pentanóico a taxa de reação é dada pela Equação 90. A equação determinada não depende dos sítios livres l_2 .

$$r_{\text{HPA}} = k_{\text{HPA}} (K_{\text{sr}} K_{\text{AL}} K_{\text{H}_2} c_{\text{AL}} c_{\text{H}_2} - K_{\text{HPA}} c_{\text{HPA}}) \theta_{l_1} L_1 \quad (90)$$

Essa equação foi derivada para o caso de adsorção não competitiva, mas a mesma equação é obtida se considerar adsorção competitiva. A diferença entre as diferentes considerações está na definição dos balanços do sítios livres l_1 , segundo Equações 62 e 63. Assim, para o caso de adsorção não competitiva é determinada uma mesma taxa de reação para o caso dos dois modos de adsorção do hidrogênio, molecular ou dissociativa, definida pela Equação 91. Para o caso de adsorção competitiva com adsorção dissociativa do hidrogênio é obtida a taxa definida pela

Equação 92 e no caso não dissociativa a taxa mostrada na Equação 93.

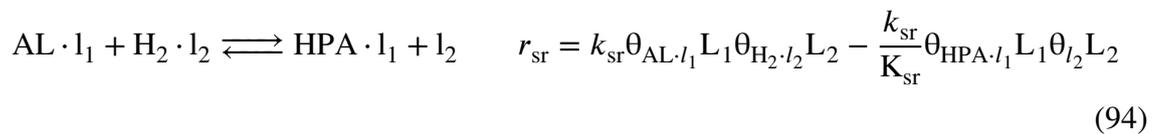
$$r_{\text{HPA}} = k_{\text{HPA}} \frac{K_{\text{sr}} K_{\text{AL}} K_{\text{H}_2} c_{\text{AL}} c_{\text{H}_2} - K_{\text{HPA}} c_{\text{HPA}}}{1 + K_{\text{AL}} c_{\text{AL}} + K_{\text{GVL}} c_{\text{GVL}} + K_{\text{sr}} K_{\text{AL}} K_{\text{H}_2} c_{\text{AL}} c_{\text{H}_2}} L_1 \quad (91)$$

$$r_{\text{HPA}} = k_{\text{HPA}} \frac{K_{\text{sr}} K_{\text{AL}} K_{\text{H}_2} c_{\text{AL}} c_{\text{H}_2} - K_{\text{HPA}} c_{\text{HPA}}}{1 + K_{\text{AL}} c_{\text{AL}} + K_{\text{GVL}} c_{\text{GVL}} + K_{\text{sr}} K_{\text{AL}} K_{\text{H}_2} c_{\text{AL}} c_{\text{H}_2} + \sqrt{K_{\text{H}_2} c_{\text{H}_2}}} L_1 \quad (92)$$

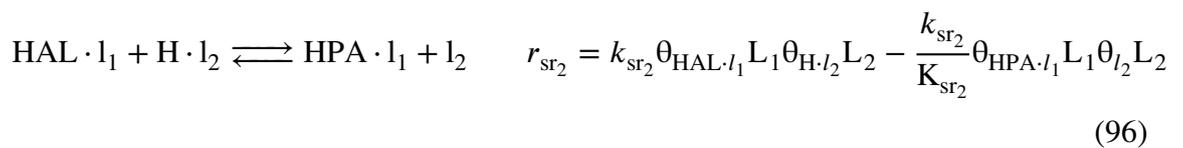
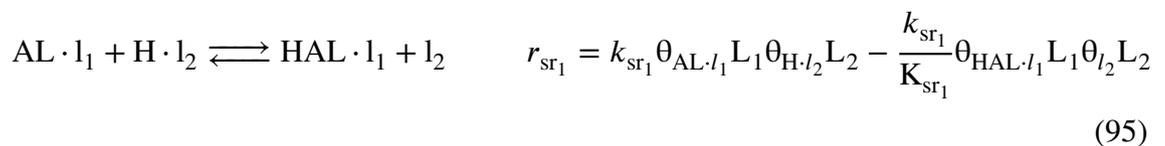
$$r_{\text{HPA}} = k_{\text{HPA}} \frac{K_{\text{sr}} K_{\text{AL}} K_{\text{H}_2} c_{\text{AL}} c_{\text{H}_2} - K_{\text{HPA}} c_{\text{HPA}}}{1 + K_{\text{AL}} c_{\text{AL}} + K_{\text{GVL}} c_{\text{GVL}} + K_{\text{sr}} K_{\text{AL}} K_{\text{H}_2} c_{\text{AL}} c_{\text{H}_2} + K_{\text{H}_2} c_{\text{H}_2}} L_1 \quad (93)$$

Reação na superfície como a etapa determinante

As etapas de reação na superfície dependem da forma de adsorção do hidrogênio. Quando este adsorve de forma molecular, a reação na superfície é representada pela Equação 94.



E quando o hidrogênio adsorve de forma dissociativa, a reação de hidrogênio é considerada como ocorrendo em duas etapas, através da formação do intermediário $\text{HAL} \cdot l_1$.



Quando a etapa determinante é a formação do intermediário $\text{HAL} \cdot l_1$, Equação 95, a quantidade deste na superfície do catalisador pode ser negligenciada, porque uma vez formado reage rapidamente. Consequentemente, para esse caso a taxa de reação é simplificada para a forma mostrada na Equação 97. Quando a etapa determinante é a formação do $\text{HPA} \cdot l_1$, Equação 96, a priori não é possível realizar a mesma consideração, porque o intermediário $\text{HAL} \cdot l_1$ pode acumular na superfície do catalisador e a quantidade do $\text{HPA} \cdot l_1$ dependerá da concentração do ácido 4-hidroxipentanóico em solução, além da constante de adsorção.

$$r_{\text{sr}_1} = k_{\text{sr}_1} \theta_{\text{AL} \cdot l_1} L_1 \theta_{\text{H} \cdot l_2} L_2 \quad (97)$$

A concentração das espécies adsorvidas são obtidas da consideração do equilíbrio das outras etapas elementares.

$$\theta_{AL \cdot l_1} = K_{AL} c_{AL} \theta_{l_1} \quad (98)$$

$$\theta_{HPA \cdot l_1} = K_{HPA} c_{HPA} \theta_{l_1} \quad (99)$$

$$\theta_{GVL \cdot l_1} = K_{GVL} c_{GVL} \theta_{l_1} \quad (100)$$

$$\theta_{H_2 \cdot l_2} = K_{H_2} c_{H_2} \theta_{l_2} \quad (101)$$

$$\theta_{H \cdot l_2} = \sqrt{K_{H_2} c_{H_2}} \theta_{l_2} \quad (102)$$

Para o caso de adsorção dissociativa, a concentração do intermediário é dada pela Equação 103.

$$\theta_{HAL \cdot l_1} = \frac{K_{sr1} \theta_{AL \cdot l_1} \theta_{H \cdot l_2}}{\theta_{l_2}} \quad (103)$$

Substituindo as concentrações das espécies adsorvidas na Equação 103 é obtida a Equação 104.

$$\theta_{HAL \cdot l_1} = K_{sr1} K_{AL} c_{AL} \sqrt{K_{H_2} c_{H_2}} \theta_{l_1} \quad (104)$$

Desta forma as taxas de reação são dadas pela Equação 105 a 107, para as etapas elementares definidas nas Equações 94 a 96, respectivamente.

$$r_{sr} = \frac{k_{sr}}{L} \left(K_{AL} K_{H_2} c_{AL} c_{H_2} - \frac{K_{HPA}}{K_{sr}} c_{HPA} \right) \theta_{l_1} L_1 \theta_{l_2} L_2 \quad (105)$$

$$r_{sr1} = \frac{k_{sr1}}{L} K_{AL} K_{H_2}^{1/2} c_{AL} \sqrt{c_{H_2}} \theta_{l_1} L_1 \theta_{l_2} L_2 \quad (106)$$

$$r_{sr2} = \frac{k_{sr2}}{L} K_{sr1} \left(K_{AL} K_{H_2} c_{AL} c_{H_2} - \frac{K_{HPA}}{K_{sr}} c_{HPA} \right) \theta_{l_1} L_1 \theta_{l_2} L_2 \quad (107)$$

Para o caso de adsorção molecular do hidrogênio, a taxa de reação quando a adsorção é não competitiva é dada pela Equação 108. E quando a adsorção é competitiva significa que o sítio l_1 é equivalente ao sítio l_2 , desta forma $\theta_{l_1} \theta_{l_2} = \theta_{l_1}^2$, portanto a taxa de reação é dada pela Equação 109.

$$r_{sr} = k_{sr} \frac{K_{AL} K_{H_2} c_{AL} c_{H_2} - \frac{K_{HPA}}{K_{sr}} c_{HPA}}{(1 + K_{AL} c_{AL} + K_{HPA} c_{HPA} + K_{GVL} c_{GVL})(1 + K_{H_2} c_{H_2})} \frac{L_1}{L} \frac{L_2}{L} L \quad (108)$$

$$r_{sr} = k_{sr} \frac{K_{AL} K_{H_2} c_{AL} c_{H_2} - \frac{K_{HPA}}{K_{sr}} c_{HPA}}{(1 + K_{AL} c_{AL} + K_{HPA} c_{HPA} + K_{GVL} c_{GVL} + K_{H_2} c_{H_2})^2} L \quad (109)$$

No caso de adsorção dissociativa do hidrogênio com a formação do intermediário $HAL \cdot l_1$ como etapa determinante, quando a adsorção é não competitiva a taxa de formação é dada pela Equação 110. E quando a adsorção é competitiva é dada pela Equação 111.

$$r_{sr_1} = k_{sr_1} \frac{K_{AL} K_{H_2}^{1/2} c_{AL} \sqrt{c_{H_2}}}{(1 + K_{AL} c_{AL} + K_{HPA} c_{HPA} + K_{GVL} c_{GVL})(1 + \sqrt{K_{H_2} c_{H_2}})} \frac{L_1}{L} \frac{L_2}{L} L \quad (110)$$

$$r_{sr_1} = k_{sr_1} \frac{K_{AL} K_{H_2}^{1/2} c_{AL} \sqrt{c_{H_2}}}{(1 + K_{AL} c_{AL} + K_{HPA} c_{HPA} + K_{GVL} c_{GVL} + \sqrt{K_{H_2} c_{H_2}})^2} L \quad (111)$$

Para o caso de adsorção dissociativa do hidrogênio com a formação do ácido 4-hidroxipentanóico como etapa determinante, a taxa de formação é dada pela Equação 112 ou 113 quando a adsorção é não competitiva ou competitiva, respectivamente.

$$r_{sr_2} = \frac{k_{sr_2} K_{sr_1} \left(K_{AL} K_{H_2} c_{AL} c_{H_2} - \frac{K_{HPA}}{K_{sr}} c_{HPA} \right) \frac{L_2}{L}}{(1 + K_{AL} c_{AL} + K_{HPA} c_{HPA} + K_{GVL} c_{GVL} + K_{sr,1} K_A L K_{H_2}^{1/2} c_{AL} c_{H_2}^{1/2})(1 + \sqrt{K_{H_2} c_{H_2}})} \quad (112) \text{ Em resumo,}$$

$$r_{sr_2} = \frac{k_{sr_2} K_{sr_1} \left(K_{AL} K_{H_2} c_{AL} c_{H_2} - \frac{K_{HPA}}{K_{sr}} c_{HPA} \right) L}{(1 + K_{AL} c_{AL} + K_{HPA} c_{HPA} + K_{GVL} c_{GVL} + \sqrt{K_{H_2} c_{H_2}} + K_{sr,1} K_{AL} K_{H_2}^{1/2} c_{AL} c_{H_2}^{1/2})^2} \quad (113)$$

para o caso da reação na superfície do catalisador como a etapa determinante foram obtidos seis modelos, definidos pelas Equações 108 a 113.

5.1.2 Derivação da taxa de formação da γ -valerolactona, (r_A)

A reação de esterificação do ácido 4-hidroxipentanóico pode ocorrer em fase aquosa sem intervenção do catalisador, como mostrado por Piskun et al. [84]. Nesse caso os autores apresentam uma taxa de reação em função da acidez produto da dissociação parcial do ácido levulínico e do ácido 4-hidroxipentanóico, como mostrado na Equação 114. Nessa equação, k_{hom} e k_{-hom} são as constantes das taxas de reação, K_{AL}^A e K_{HPA}^A as constantes de dissociação do ácido levulínico

e do ácido 4-hidroxi-pentanóico.

$$r_A = k_{\text{hom}} c_{\text{HPA}} c_{\text{H}^+} - k_{-\text{hom}} c_{\text{GVL}} c_{\text{H}^+} \quad (114)$$

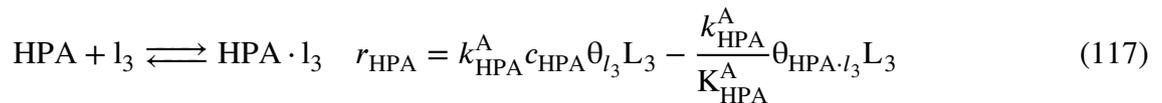
$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{AL}}^A c_{\text{AL}} + K_{\text{HPA}}^A c_{\text{HPA}}} \quad (115)$$

Por outro lado, dado o uso de um suporte com características ácidas, o catalisador poderia participar na reação de esterificação do ácido 4-hidroxi-pentanóico. Para esse caso, o balanço de sítios ativos ácidos é dado pela Equação 116, nesta foi considerado que o ácido 4-hidroxi-pentanóico, γ -valerolactona e ácido levulínico adsorvem nesses sítios. Mas não foi considerada nenhuma reação do ácido levulínico sobre esse sítio.

$$1 = \theta_{l_3} + \theta_{\text{HPA} \cdot l_3} + \theta_{\text{GVL} \cdot l_3} + \theta_{\text{AL} \cdot l_3} \quad (116)$$

Três taxas de reação foram determinadas para descrever a taxa de reação na superfície ácida. Para isso foi considerando que a etapa determinante da reação é a adsorção do ácido 4-hidroxi-pentanóico, a dessorção da γ -valerolactona ou a reação na superfície. A reação na superfície foi considerada como ocorrendo em uma única etapa elementar.

Adsorção do ácido 4-hidroxi-pentanóico como etapa determinante



As concentrações das espécies adsorvidas são determinadas utilizando as outras etapas, que são consideradas em equilíbrio.

$$\theta_{\text{GVL} \cdot l_3} = K_{\text{GVL}}^A c_{\text{GVL}} \theta_{l_3} \quad (118)$$

$$\theta_{\text{HPA} \cdot l_3} = \frac{\theta_{\text{GVL} \cdot l_3}}{K_{\text{sr}}^A} \quad (119)$$

Assim

$$\theta_{\text{HPA} \cdot l_3} = \frac{K_{\text{GVL}}^A}{K_{\text{sr}}^A} c_{\text{GVL}} \theta_{l_3} \quad (120)$$

$$r_{\text{HPA}}^{\text{A}} = k_{\text{HPA}}^{\text{A}} \left(c_{\text{HPA}} - \frac{K_{\text{GVL}}^{\text{A}}}{K_{\text{HPA}}^{\text{A}} K_{\text{sr}}^{\text{A}}} c_{\text{GVL}} \right) \theta_{l_3} L_3 \quad (121)$$

Dessorção da γ -valerolactona como etapa determinante



As concentrações das espécies adsorvidas são determinadas utilizando as outras etapas, que são consideradas em equilíbrio.

$$\theta_{\text{HPA} \cdot l_3} = K_{\text{HPA}}^{\text{A}} c_{\text{HPA}} \theta_{l_3} \quad (123)$$

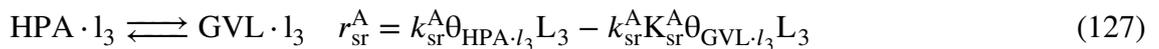
$$\theta_{\text{GVL} \cdot l_3} = K_{\text{sr}}^{\text{A}} \theta_{\text{HPA} \cdot l_3} \quad (124)$$

Assim

$$\theta_{\text{GVL} \cdot l_3} = K_{\text{HPA}}^{\text{A}} K_{\text{sr}}^{\text{A}} c_{\text{HPA}} \theta_{l_3} \quad (125)$$

$$r_{\text{GVL}}^{\text{A}} = k_{\text{GVL}}^{\text{A}} K_{\text{HPA}}^{\text{A}} K_{\text{sr}}^{\text{A}} \left(c_{\text{HPA}} - \frac{K_{\text{GVL}}^{\text{A}}}{K_{\text{HPA}}^{\text{A}} K_{\text{sr}}^{\text{A}}} c_{\text{GVL}} \right) \theta_{l_3} L_3 \quad (126)$$

Reação na superfície como etapa determinante



As concentrações das espécies adsorvidas são determinadas utilizando as outras etapas, que são consideradas em equilíbrio.

$$\theta_{\text{GVL} \cdot l_3} = K_{\text{GVL}}^{\text{A}} c_{\text{GVL}} \theta_{l_3} \quad (128)$$

$$\theta_{\text{HPA} \cdot l_3} = K_{\text{HPA}}^{\text{A}} c_{\text{HPA}} \theta_{l_3} \quad (129)$$

$$r_{\text{sr}}^{\text{A}} = k_{\text{sr}}^{\text{A}} K_{\text{HPA}}^{\text{A}} \left(c_{\text{HPA}} - \frac{K_{\text{GVL}}^{\text{A}}}{K_{\text{sr}}^{\text{A}} K_{\text{HPA}}^{\text{A}}} c_{\text{GVL}} \right) \theta_{l_3} L_3 \quad (130)$$

As três taxas de reação determinadas apresentam um mesmo formato, como mostrado na Equação 131. Em consequência, para representar a taxa de reação no sítio ácido foi

utilizado uma única equação.

$$r_A = k'_A \frac{c_{\text{HPA}} - \frac{1}{K^A} c_{\text{GVL}}}{1 + K_{\text{AL}}^A c_{\text{AL}} + K_{\text{GVL}}^A c_{\text{GVL}} + K_{\text{HPA}}^A c_{\text{HPA}}} \quad (131)$$

Como resultado foram obtidos um total de 15 modelos de taxa que representam a cinética de reação da hidrogenação do ácido levulínico para ácido 4-hidroxipentanóico. Para a reação de esterificação do ácido 4-hidroxipentanóico foi obtido um único formato de taxa de reação. Por tanto, em total foram definidos um total de 15 modelos que poderiam representar a reação de hidrogenação do ácido levulínico para γ -valerolactona, a Tabela 18 mostra um resumo de todos os modelos derivados. Nessas equações a constante cinética no numerador foi redefinida em função da constante cinética e a quantidade de sítios totais ($k_i L_j$).

Equações do balanço de massa no reator batelada.

$$\frac{dc_{AL}}{dt} = -r_M \frac{m_{cat}}{V} \quad (132)$$

$$\frac{dc_{HPA}}{dt} = (r_M - r_A) \frac{m_{cat}}{V} \quad (133)$$

$$\frac{dc_{GVL}}{dt} = r_A \frac{m_{cat}}{V} \quad (134)$$

$$r_A = k'_A \frac{c_{HPA} - \frac{1}{K^A} c_{GVL}}{1 + K_{AL}^A c_{AL} + K_{GVL}^A c_{GVL} + K_{HPA}^A c_{HPA}} \quad (131)$$

Tabela 18 – Modelos considerados

Modelo	Taxa de hidrogenação do ácido levulínico (r_M)	ED	TA	H ₂
1	$r_{AL} = k_{AL} \frac{c_{AL}}{1 + K_{GVL} c_{GVL} + K_{HPA} c_{HPA} + K_{H_2} c_{H_2}}$	48	C	M
2	$r_{AL} = k_{AL} \frac{c_{AL}}{1 + K_{GVL} c_{GVL} + K_{HPA} c_{HPA} + \sqrt{K_{H_2} c_{H_2}}}$	48	C	D
3	$r_{AL} = k_{AL} \frac{c_{AL}}{1 + K_{GVL} c_{GVL} + K_{HPA} c_{HPA}}$	48	NC	A
4	$r_{H_2} = k_{H_2} c_{H_2}$	51	NC	A
5	$r_{H_2} = \frac{k_{H_2} c_{H_2}}{1 + K_{AL} c_{AL} + K_{GVL} c_{GVL} + K_{HPA} c_{HPA}}$	51	C	M
6	$r_{H_2} = \frac{k_{H_2} c_{H_2}}{(1 + K_{AL} c_{AL} + K_{GVL} c_{GVL} + K_{HPA} c_{HPA})^2}$	52	C	D
7	$r_{HPA} = k_{HPA} \frac{K_{st} K_{AL} K_{H_2} c_{AL} c_{H_2} - K_{HPA} c_{HPA}}{1 + K_{AL} c_{AL} + K_{GVL} c_{GVL} + K_{st} K_{AL} K_{H_2} c_{AL} c_{H_2}}$	50	NC	A

8	$r_{\text{HPA}} = k_{\text{HPA}} \frac{K_{\text{sr}} K_{\text{AL}} K_{\text{H}_2} c_{\text{AL}} c_{\text{H}_2} - K_{\text{HPA}} c_{\text{HPA}}}{1 + K_{\text{AL}} c_{\text{AL}} + K_{\text{GVL}} c_{\text{GVL}} + K_{\text{sr}} K_{\text{AL}} K_{\text{H}_2} c_{\text{AL}} c_{\text{H}_2} + \sqrt{K_{\text{H}_2} c_{\text{H}_2}}}$	50	C	D
9	$r_{\text{HPA}} = k_{\text{HPA}} \frac{K_{\text{sr}} K_{\text{AL}} K_{\text{H}_2} c_{\text{AL}} c_{\text{H}_2} - K_{\text{HPA}} c_{\text{HPA}}}{1 + K_{\text{AL}} c_{\text{AL}} + K_{\text{GVL}} c_{\text{GVL}} + K_{\text{sr}} K_{\text{AL}} K_{\text{H}_2} c_{\text{AL}} c_{\text{H}_2} + K_{\text{H}_2} c_{\text{H}_2}}$	50	C	M
10	$r_{\text{sr}} = k_{\text{sr}} \frac{K_{\text{AL}} K_{\text{H}_2} c_{\text{AL}} c_{\text{H}_2} - \frac{K_{\text{HPA}}}{K_{\text{sr}}} c_{\text{HPA}}}{(1 + K_{\text{AL}} c_{\text{AL}} + K_{\text{HPA}} c_{\text{HPA}} + K_{\text{GVL}} c_{\text{GVL}})(1 + K_{\text{H}_2} c_{\text{H}_2})}$	56	NC	M
11	$r_{\text{sr}} = k_{\text{sr}} \frac{K_{\text{AL}} K_{\text{H}_2} c_{\text{AL}} c_{\text{H}_2} - \frac{K_{\text{HPA}}}{K_{\text{sr}}} c_{\text{HPA}}}{(1 + K_{\text{AL}} c_{\text{AL}} + K_{\text{HPA}} c_{\text{HPA}} + K_{\text{GVL}} c_{\text{GVL}} + K_{\text{H}_2} c_{\text{H}_2})^2}$	56	C	M
12	$r_{\text{sr}_1} = k_{\text{sr}_1} \frac{K_{\text{AL}} K_{\text{H}_2}^{1/2} c_{\text{AL}} \sqrt{c_{\text{H}_2}}}{(1 + K_{\text{AL}} c_{\text{AL}} + K_{\text{HPA}} c_{\text{HPA}} + K_{\text{GVL}} c_{\text{GVL}})(1 + \sqrt{K_{\text{H}_2} c_{\text{H}_2}})}$	57	NC	D
13	$r_{\text{sr}_1} = k_{\text{sr}_1} \frac{K_{\text{AL}} K_{\text{H}_2}^{1/2} c_{\text{AL}} \sqrt{c_{\text{H}_2}}}{(1 + K_{\text{AL}} c_{\text{AL}} + K_{\text{HPA}} c_{\text{HPA}} + K_{\text{GVL}} c_{\text{GVL}} + \sqrt{K_{\text{H}_2} c_{\text{H}_2}})^2}$	57	C	D
14	$r_{\text{sr}_2} = \frac{k_{\text{sr}_2} K_{\text{sr}_1} \left(K_{\text{AL}} K_{\text{H}_2} c_{\text{AL}} c_{\text{H}_2} - \frac{K_{\text{HPA}}}{K_{\text{sr}}} c_{\text{HPA}} \right)}{(1 + K_{\text{AL}} c_{\text{AL}} + K_{\text{HPA}} c_{\text{HPA}} + K_{\text{GVL}} c_{\text{GVL}} + K_{\text{sr},1} K_{\text{AL}} K_{\text{H}_2}^{1/2} c_{\text{AL}} c_{\text{H}_2}^{1/2})(1 + \sqrt{K_{\text{H}_2} c_{\text{H}_2}})}$	58	NC	D
15	$r_{\text{sr}_2} = \frac{k_{\text{sr}_2} K_{\text{sr}_1} \left(K_{\text{AL}} K_{\text{H}_2} c_{\text{AL}} c_{\text{H}_2} - \frac{K_{\text{HPA}}}{K_{\text{sr}}} c_{\text{HPA}} \right)}{(1 + K_{\text{AL}} c_{\text{AL}} + K_{\text{HPA}} c_{\text{HPA}} + K_{\text{GVL}} c_{\text{GVL}} + \sqrt{K_{\text{H}_2} c_{\text{H}_2}} + K_{\text{sr},1} K_{\text{AL}} K_{\text{H}_2}^{1/2} c_{\text{AL}} c_{\text{H}_2}^{1/2})^2}$	58	C	D

TA: Tipo de adsorção, C: Competitiva, NC: não competitiva. ED: Equação da etapa determinante. H₂: Tipo de adsorção do hidrogênio, M: Molecular, D: Dissociativa, A: Ambos. Fonte: Autor.

6 Resultado do ajuste dos modelos da cinética de reação

O presente capítulo apresenta os resultados do ajuste dos diferentes modelos obtidos no Capítulo 5. Os resultados apresentados na seção 4.4 indicaram que a γ -valerolactona encontra-se em equilíbrio ou quase no equilíbrio com o ácido 4-hidroxipentanóico nas diferentes alíquotas que foram amostradas, portanto, não é possível determinar parâmetros cinéticos da taxa de reação entre a γ -valerolactona e o ácido 4-hidroxipentanóico. Considerando a reação em equilíbrio, a concentração do ácido 4-hidroxipentanóico é definida em termos da concentração da γ -valerolactona segundo a Equação 135, como mostrado na Figura 26 a constante de equilíbrio entre o ácido 4-hidroxipentanóico e a γ -valerolactona (K_{eq}) foi estimada como 27,4.



Desta forma, as equações que estabelecem a composição da solução foram definidas unicamente em função da taxa de reação na superfície metálica (r_M), segundo Equações 136 a 138. As equações da taxa de reação são listadas na Tabela 18.

$$\frac{dc_{AL}}{dt} = -r_M \frac{m_{cat}}{V} \quad (136)$$

$$\frac{dc_{HPA}}{dt} = \frac{1}{1 + K_{eq}} r_M \frac{m_{cat}}{V} \quad (137)$$

$$\frac{dc_{GVL}}{dt} = \frac{K_{eq}}{1 + K_{eq}} r_M \frac{m_{cat}}{V} \quad (138)$$

6.1 Discriminação entre modelos

A etapa inicial na discriminação entre modelos consistiu no ajuste por separado dos modelos apresentados no Capítulo 4 aos dados experimentais obtidos a 150 °C, 175 °C e 200 °C, segundo a metodologia descrita na seção 3.5.4. O modelo mais adequado deve representar adequadamente

os três conjunto de dados. Portanto, o teste de Bartlet de igualdade de variâncias foi aplicado nos três conjunto de dados, a Tabela 19 mostra o processo de discriminação.

Tabela 19 – Discriminação segundo teste de Bartlet entre os modelos ajustados com os dados experimentais obtidos a 150 °C, 175 °C e 200 °C

150°C				
Iteração	χ^2_{data}	χ^2_{tab}	Modelo descartado	$\hat{\sigma}_\varepsilon^2$ modelo descartado
1	679	23,7	1	188,1
2	597,3	22,4	2	186,9
3	474,5	21,0	3	183,5
4	257,2	19,7	7	47,6
5	230,2	18,3	4	43,5
6	197,5	16,9	14	33,1
7	176,5	15,5	10	25,3
8	164,3	14,1	8	24,6
9	148,3	12,6	9	23,5
10	126,3	11,1	12	22,1
11	90,6	9,5	13	12,8
12	75,6	7,8	6	10,2
13	59,8	6,0	5	10,0
14	0,22	3,8	–	–
175°C				
Iteração	χ^2_{data}	χ^2_{tab}	Modelo descartado	$\hat{\sigma}_\varepsilon^2$ modelo descartado
1	604,9	23,7	4	252,5
2	566,2	22,4	2	241,7
3	521,4	21,0	1	236,5
4	460,8	19,7	3	235,4
5	365,9	18,3	6	214,7
6	221,1	16,9	5	167,1
7	6,8	15,5	–	–
200°C				
Iteração	χ^2_{data}	χ^2_{tab}	Modelo descartado	$\hat{\sigma}_\varepsilon^2$ modelo descartado
1	1633,4	23,7	5	7397,3
2	1354,9	22,4	4	5004,2
3	986,4	21,0	6	2647,3
4	597,3	19,7	2	609,4
5	508,2	18,3	1	603,4
6	350,6	16,9	3	535,0
7	8,9	15,5	–	–

Fonte: Autor.

Como mostrado na Tabela 19, os modelos derivados da consideração que etapa determinante é a adsorção do ácido levulínico (modelos 1 a 3) ou a adsorção do hidrogênio (mo-

delos 4 a 6) não apresentam a flexibilidade necessária para descrever os efeitos da concentração do ácido levulínico, pressão de hidrogênio e temperatura de reação descritos no Capítulo 4. À vista disso, esses modelos foram desconsiderados.

Os modelos 7 a 9 derivados da consideração que a etapa determinante é a dessorção do ácido 4-hidroxipentanóico possuem o termo de interação entre a temperatura, pressão e concentração do ácido levulínico e representam adequadamente os dados experimentais obtidos a 175 °C e 200 °C. Não obstante, não descrevem corretamente os efeitos a baixa temperatura (150 °C), como mostrado para o modelo 7 na Figura 41 (Apêndice E). Os outros dois modelos (8 e 9) apresentam um comportamento similar. Consequentemente, estes modelos foram descartados.

Por outro lado, os modelos derivados da consideração da reação na superfície como etapa determinante com a adsorção não competitiva entre o ácido levulínico e o hidrogênio (modelos 10, 12 e 14) representaram adequadamente o conjunto de dados experimentais obtidos a 175 °C e 200 °C, contudo, não reproduzem os experimentos realizados a 150 °C, Tabela 19. Pelo exposto, estes modelos foram desconsiderados. A modo de exemplo, a Figura 41 (Apêndice E) apresenta o ajuste do Modelo 12 aos dados obtidos em 150 °C. De forma similar, o Modelo 13 não representou adequadamente os dados experimentais obtidos a 150 °C, portanto não foi considerado.

Desta forma, unicamente os Modelos 11 e 15 foram considerados como adequados nos três conjuntos de dados experimentais obtidos nas três temperaturas. Por consequência, os Modelos 11 e 15 foram ajustados considerando o efeito da temperatura na constante da taxa de reação. As Equações 139 e 140 representam a taxa de reação na superfície metálica do catalisador para os Modelos 11 e 15, respectivamente. Ambos modelos possuem em total 5 parâmetros. Para ambos modelos, o termo associado com a constante de adsorção do ácido 4-hidroxipentanóico foi considerado não significativo e para o caso do Modelo 15 o termo associado ao intermediário adsorvido ($LA \cdot I_1$) também foi considerado não significativo.

$$r_M = \frac{k_{sr}^{175^\circ\text{C}} \exp\left[\frac{-E_A}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{448}\right)\right] c_{AL} c_{H_2}}{\left(1 + K_{AL} c_{AL} + K_{GVL} c_{GVL} + K_{H_2} c_{H_2}\right)^2} \quad (139)$$

$$r_M = \frac{k_{sr}^{175^\circ\text{C}} \exp\left[\frac{-E_A}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{448}\right)\right] c_{AL} c_{H_2}}{\left(1 + K_{AL} c_{AL} + K_{GVL} c_{GVL} + K_{H_2}^{1/2} c_{H_2}^{1/2}\right)^2} \quad (140)$$

Nas Equações 139 e 140, k'_{sr} é um parâmetro que combina a constante da taxa de reação na superfície com as constantes de equilíbrio da adsorção do ácido levulínico e do hidrogênio, além da quantidade total de sítios. Portanto, a energia de ativação calculada no ajuste do modelo corresponde a uma energia de ativação aparente. O valor calculado será menor que a energia de ativação da reação na superfície, devido que esta é diminuída pelas entalpias de adsorção do ácido levulínico e hidrogênio, além da quantidade total de sítios.

Após realizado o ajuste dos modelos considerando o efeito da temperatura de reação, o Modelo 11 foi selecionado como o mais adequado. Esse modelo foi derivado da consideração da adsorção do hidrogênio como não dissociativa e da reação de hidrogenação do ácido levulínico como etapa determinante.

6.1.1 Resultados do Modelo 11

Os cinco parâmetros do Modelo 11 foram considerados significativos (Tabela 28). Os valores determinados são apresentados na Tabela 20, junto com os limites do intervalo de confiança. As regiões de confiança dos parâmetros são mostradas na Figura 31.

Tabela 20 – Valores otimizados e intervalos de confiança dos parâmetros do Modelo 11 com os dados experimentais obtidos em experimentos a 150 °C, 175 °C e 200 °C

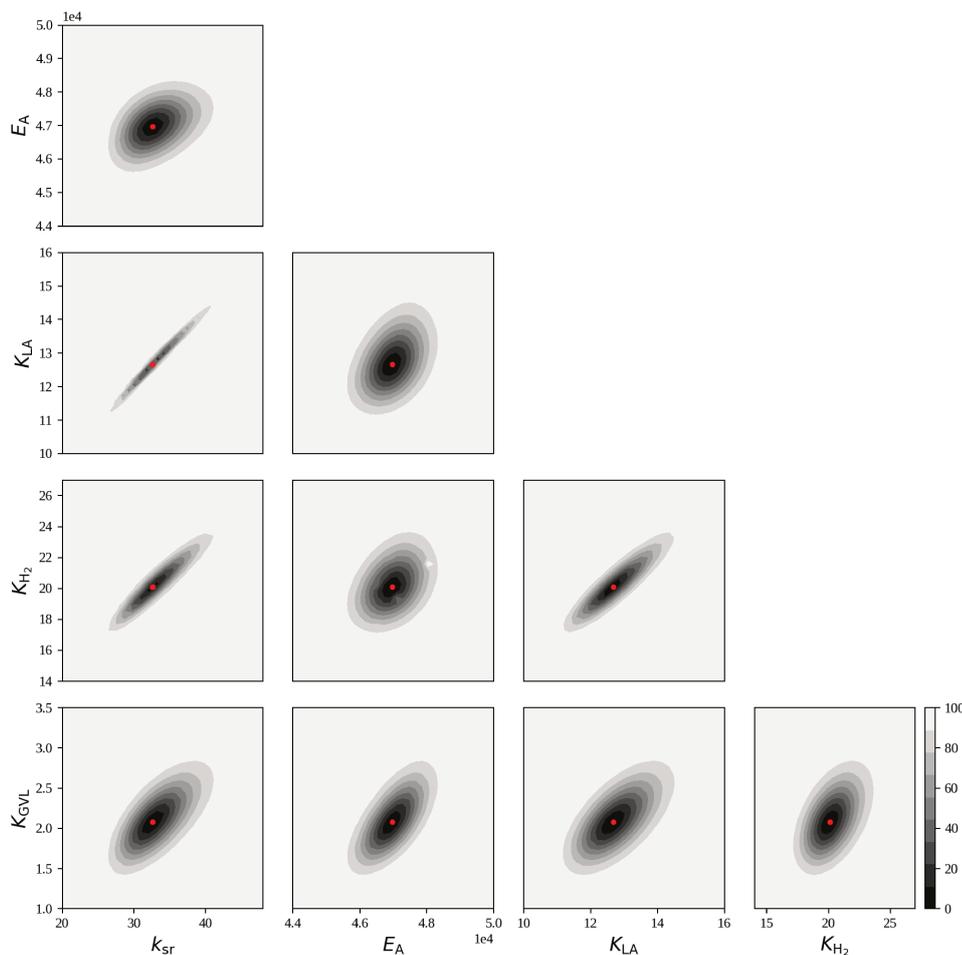
Parâmetro	Valor	Limites (95%)		Unidade
		Inferior	Superior	
K_{AL}	12,6	11,3	14,4	$\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$
K_{H_2}	20,0	17,3	23,4	$\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$
k'_{sr}	32,5	26,7	40,5	$\text{dm}^6/\text{molg}_{\text{cat}}\text{h}$
E_A	47,0	45,7	48,2	kJ mol^{-1}
K_{GVL}	2,1	1,5	2,8	$\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$

$p_{H_2} = (1,03, 2,07 \text{ e } 3,10) \text{ MPa}$. $c_{H_2} = (169, 290 \text{ e } 410) \text{ mol m}^{-3}$
 $K_{eq} = 27,4$. Fonte: Autor.

A Figura 32 apresenta o ajuste do Modelo 11 aos dados experimentais obtidos nos diferentes testes catalíticos realizados. As áreas ressaltadas ao redor dos valores preditos pelo modelo representam o intervalo de confiança das concentrações médias preditas pelo modelo considerando a incerteza nos valores otimizados dos parâmetros.

Os diferentes gráficos mostrados na Figura 32 apresentam na etiqueta 'i' do eixo horizontal a concentração inicial da solução utilizada durante cada um dos experimentos. O tempo referenciado como zero corresponde ao momento no qual o sistema atingiu a temperatura

Figura 31 – Regiões de confiança dos parâmetros otimizados do Modelo 11

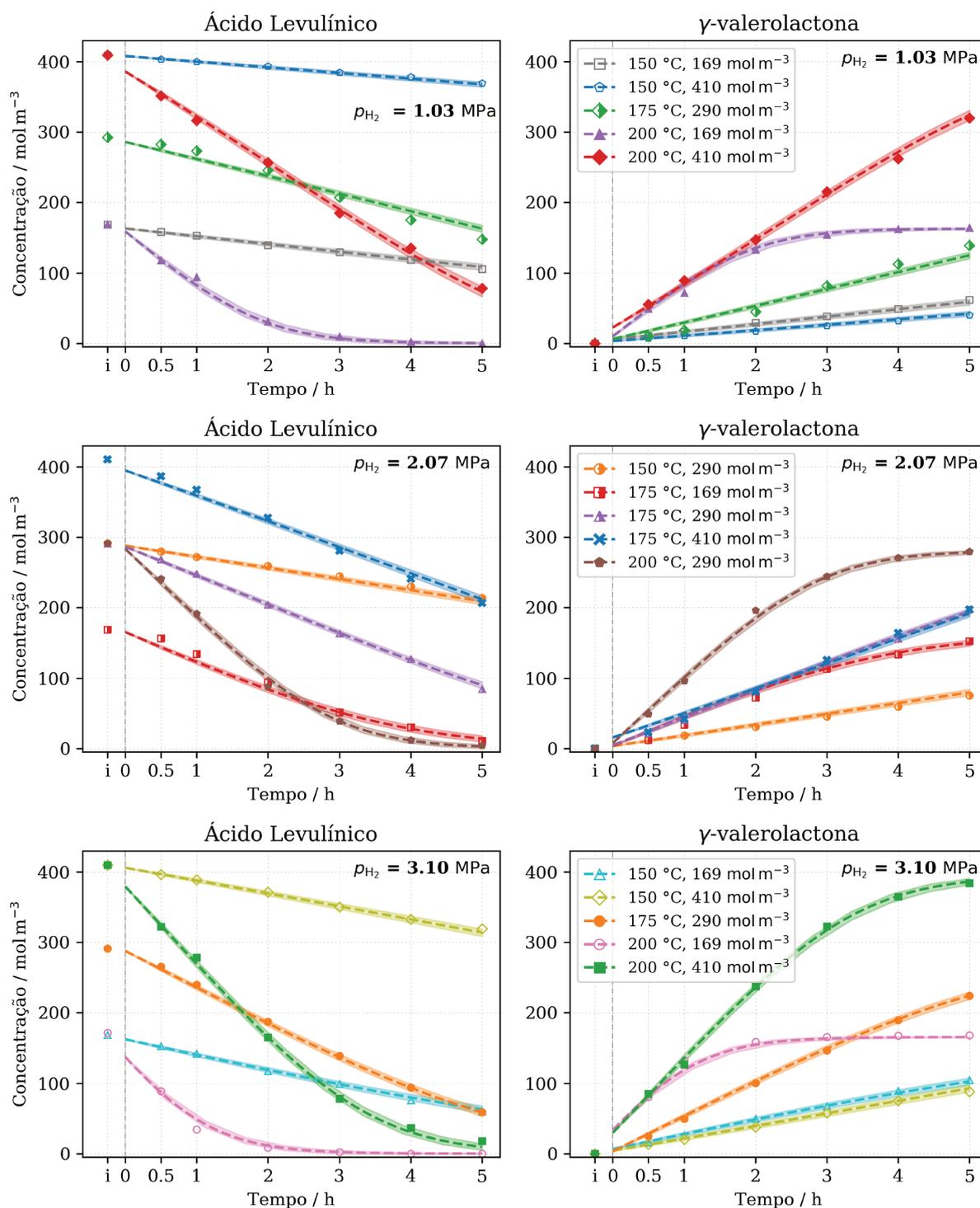


Fonte: Autor.

do teste catalítico. Como o fornecimento do hidrogênio foi realizado prévio ao aquecimento, a reação poderia ocorrer durante esse intervalo. Segundo descrito na seção 3.5.4, na etapa final da determinação dos parâmetros, as condições iniciais utilizadas na resolução do sistema mostrado nas Equações 136 a 138 foram flexibilizadas e foram consideradas como parâmetros adicionais. Os valores obtidos de concentração da solução dentro do reator no tempo zero foram consistentes, os resultados do ajuste mostraram que a quantidade de ácido levulínico convertida durante o período de aquecimento é maior nos testes realizados a maior temperatura. E foram principalmente significativos para às reações realizadas a 200 °C.

Adicionalmente, o efeito do período de aquecimento foi verificado com duplicata do experimento 12 (Tabela 9), posterior ao ajuste do modelo. Nessa duplicata, uma alíquota foi amostrada no tempo referenciado como zero, imediatamente depois do aumento da taxa de agitação para 800 rpm, além de alíquotas em 0,5 h, 1 h, 2 h e 3 h. O resultado, apresentado na Figura 33, confirma que parte do ácido levulínico é convertido durante o período de aquecimento

Figura 32 – Ajuste do Modelo 11 aos dados experimentais obtidos a 150 °C, 175 °C e 200 °C

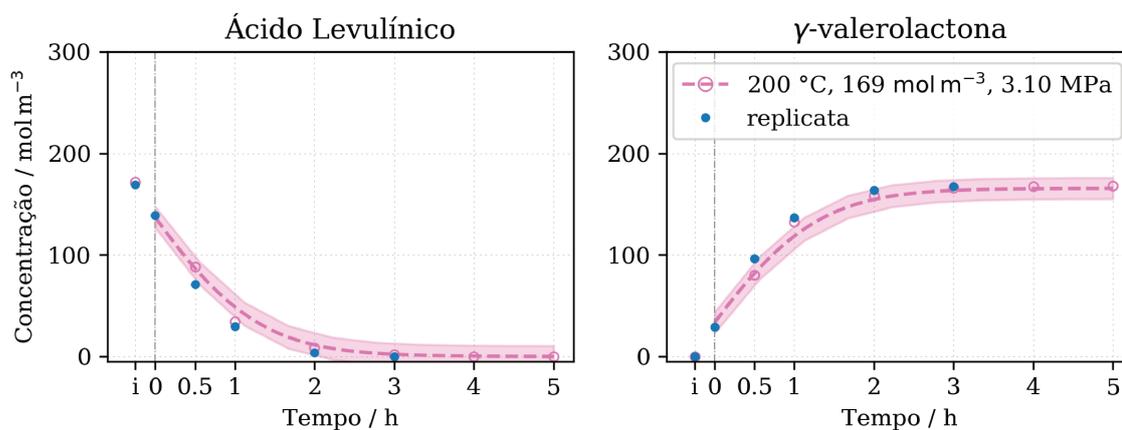


Área ressaltada corresponde à intervalo de confiança (95 %) da média das concentrações preditas pelo modelo.
 Fonte: Autor.

do reator e que os valores determinados na segunda etapa de ajuste do modelo são adequados.

A Tabela 28 a apresenta a significância dos parâmetros do Modelo 11, entre maior a diferença entre o F_{modelo} e o F_{tab} maior a significância da parâmetro no modelo. A Temperatura de

Figura 33 – Ajuste do Modelo 11 aos dados experimentais obtidos a 150 °C, 175 °C e 200 °C



A área ressaltada ao redor dos valores preditos corresponde ao intervalo com 95 % de confiança das concentrações, considerando tanto as incertezas nos parâmetros otimizados como a incerteza devido ao erro experimental.

Fonte: Autor.

reação foi o efeito de maior significância. Também mostraram que a significância do parâmetro relacionado com a concentração do ácido levulínico é relativamente mais significativo que o relacionado com a pressão de hidrogênio.

6.2 Comparação com outros estudos

Existem poucos trabalhos na literatura que apresentem estudos cinéticos para a reação de hidrogenação de ácido levulínico. Entre estes encontram-se o estudo de Song et al. [74] para catalisadores de Ni⁰ – NiO, os trabalhos de Piskun et al. [84] e Abdelrahman, Heyden e Bond [56] para Ru/C e Ishikawa et al. [182] para Cu-ZrO₂.

Em forma geral, os modelos que foram derivados considerando adsorção competitiva apresentaram um melhor ajuste que os que foram derivados da consideração de adsorção não competitiva entre o ácido levulínico e o hidrogênio. Isto sugere que os sítios ativos tanto para a adsorção do ácido levulínico, como do hidrogênio correspondem ao mesmo tipo de sítio metálico (Ni⁰).

Em comparação com outros estudos nos quais foram utilizados Ru/C [56, 84], a energia de ativação determinada para o catalisador de Ni-TiO₂ (47,0 kJ mol⁻¹) é levemente superior à determinada para catalisadores de Ru/C (43 kJ mol⁻¹ a 45 kJ mol⁻¹), ou inclusive similar, se considerados as margens de erro. Em comparação com os resultados para o catalisador de Cu-ZrO₂ a energia de ativação foi consideravelmente menor (68 kJ mol⁻¹) [182], isto explicaria o motivo pelo qual os catalisadores baseados em níquel tem apresentado resultados superiores a

catalisadores baseados em níquel (ver Tabela 4, pág. 38). Por outro lado, a energia de ativação determinada para o catalisador de Ni-TiO₂ foi inferior à determinada para um catalisadores de Ni-NiO de 70 kJ mol⁻¹, no entanto, como mencionado na revisão da literatura, devido as condições experimentais nesses estudo e da metodologia para determinar à energia de ativação, a energia de ativação determinada corresponderia à etapa de esterificação do ácido 4-hidroxipentanóico, enquanto que a energia de ativação determinada para o catalisador de 35Ni-TiO₂ corresponde à etapa de formação do ácido 4-hidroxipentanóico.

Os únicos produtos determinados nos testes catalíticos foi γ -valerolactona e ácido 4-hidroxipentanóico, o rendimento a γ -valerolactona esteve limitado pela equilíbrio termodinâmico. Isto representaria uma vantagem pela diminuição dos custos associados com o processo de separação/purificação da γ -valerolactona. Em termos de produtividade, o melhor resultado foi 0,053 mol_{gvl} g_m⁻¹ h⁻¹, obtido na reação a 200 °C, pressão de 2,3 MPa e concentração inicial de ácido levulínico de 169 mol m⁻³. A Tabela 21 apresenta resultados representativos de catalisadores baseados em níquel na reação alvo do presente estudo. Como mostrado nessa Tabela, existem resultados superiores aos reportados neste trabalho, por exemplo, os mostrados por Shimizu, Kanno e Kon [66], Jiang et al. [70], Li et al. [73] e Sun et al. [83], itens 15-22. No entanto, importante ressaltar que o uso de água como solvente representa um desafio, devido à estabilidade dos catalisadores é diminuída e pela perda de seletividade a γ -valerolactona. Por exemplo, em um processo sem solvente, o catalisador de Ni-MoO_x/C apresenta produtividade de 0,323 mol_{gvl} g_m⁻¹ h⁻¹ (item 21), enquanto que é desativado quando a água foi utilizada como solvente (item 4). No caso de um outro catalisador similar, Ni-Mo/C (item 13) quando utilizado em dioxano mostrou seletividade de 100 % a γ -valerolactona, enquanto que quando utilizado água, preserva a produtividade (0,068 kJ mol⁻¹) mas a seletividade para γ -valerolactona é diminuída (84 %) (item 7). Portanto, os resultados obtidos no presente estudo são sobressalientes, desde o ponto de vista da produtividade e seletividade a γ -valerolactona e da estabilidade do catalisador em meio aquoso.

Finalmente, o objetivo de uso de titânia como suporte, em parte, foi favorecer à reação de esterificação do ácido 4-hidroxipentanóico. No entanto, não foi possível determinar parâmetros cinéticos dessa reação que sugiram que o catalisador participa dessa etapa da reação.

Tabela 21 – Hidrogenação de ácido levulínico a γ -valerolactona com hidrogênio molecular usando catalisadores baseados em metais não-nobres

Catalisador	T °C	P MPa	Tipo ^a	Solvente	Tempo h	X %	S %	Produtividade mol _{gvl} g _m ⁻¹ h ⁻¹	Referência
1 Ni/TiO ₂	150	4,4	B	Água	5	64	62	0,021	^b
2 Ni/TiO ₂	200	2,3	B	Água	3	94	91	0,050	^b
3 Ni/TiO ₂	200	5,4	B	Água	3	99	96,5	0,053	^b
4 Ni-MoOx/C	140	0,8	B	Água	5	2	100	0,007	[66]
5 Ni-Cu/Al ₂ O ₃	250	6,5	B	Água	3,7	100	96	0,035	[67]
6 Ni/TiO ₂	270	0,1	C	Água	–	100	99,5	0,029	[69]
7 Ni-Mo/C	200	14	B	Água	2	94	84	0,068	[76]
8 Ni-Bohemite	200	3,0	B	Água	10	100	100	0,012	[81]
9 β -Mo ₂ C	180	3	B	Água	6	72	94	0,005	[115]
10 β -Mo ₂ C	180	3	B	Água	24	100	90	0,002	[115]
11 Ni-MoOx/C	140	0,8	B	Tolueno	5	24	88	0,070	[66]
12 Ni Raney	100	1,5	B	2-PrOH	3,5	99	98	0,006	[63]
13 Ni-Mo/C	100	11,1	B	Dioxano	2	95	100	0,082	[76]
14 Ni-NiO	120	2	B	Dioxano	4	100	100	0,018	[74]
19 Ni/H-ZSM-5	250	0,1	C	–	–	100	92	0,030	[65]
20 Ni/SiO ₂	250	0,1	C	–	–	100	87	0,028	[64]
15 Ni/MgAlO _{2,5}	160	3,0	B	Dioxano	1	100	99,7	0,215	[70]
16 Ni/Zr-Al ₂ O ₃ /NF	250	0,1	C	–	–	99	98	0,169	[73]
17 Ni/Al ₂ O ₃	250	0,1	C	–	–	100	84	0,119	[83]
18 Ni/SiO ₂	250	0,1	C	–	–	100	89	0,127	[83]
21 Ni-MoOx/C	140	0,8	B	–	5	100	97	0,323	[66]
22 Ni-MoOx/C	250	5	B	–	24	99	100	3,590	[66]

^a Tipo de reator: B: Batelada, C: Contínuo. ^b Este trabalho Fonte: Indicada na coluna referência.

7 Conclusões

No presente estudo foram preparados pelo método de deposição-precipitação catalisadores de níquel suportado em titânia com teores mássicos de 5 %, 23 % e 35 %. Esses materiais foram caracterizados e avaliados na reação de hidrogenação de ácido levulínico para γ -valerolactona. A cinética de reação foi analisada com o catalisador 35Ni-TiO₂-400.

A deposição do precursor metálico na superfície da titânia foi em alto rendimento (>98 %) e de forma homogênea, foram preservadas as características texturais do suporte. Nas condições de ativação utilizadas ($T \leq 400^\circ\text{C}$) uma fração do níquel suportado permanece na forma não-reduzida, esse processo de redução não afeta a estrutura da titânia utilizada como suporte.

A condição de ativação do níquel tem influência na resistência do catalisador às condições de reação. Os resultados dos testes realizados com o material 35Ni-TiO₂ ativado em diferentes condições mostraram que o período de aquecimento do reator em ausência de hidrogênio diminui o carácter metálico do catalisador. Outras mudanças na estrutura do catalisador são devidas a redução *in-situ* do níquel não-metálico e à sinterização das partículas de níquel metálico. A redução a temperatura de 400 °C sem etapa previa de calcinação mostrou à maior resistência às condições de reação.

Nas condições utilizadas, a rota de formação da γ -valerolactona é via o ácido 4-hidroxipentanóico. Os catalisadores de Ni-TiO₂-400 preparados são ativos e seletivos na reação de hidrogenação do ácido levulínico para γ -valerolactona em água utilizando hidrogênio molecular. Não existiram indícios de reações laterais. O catalisador 35Ni-TiO₂-400 mostrou atividade catalítica inclusive em temperatura de 150 °C e alta seletividade para γ -valerolactona (entre 95 % e 98 %) em todas as condições testadas.

A pressão de hidrogênio apresentou um efeito positivo na formação da γ -valerolactona. Para baixas concentrações de ácido levulínico seu efeito na taxa de hidrogenação é positivo. No entanto, altas concentrações de ácido levulínico diminuem levemente a taxa de hidrogenação.

A cinética da reação coincide com um modelo LHHW no qual a etapa determinante

é devida à reação na superfície do catalisador, com adsorção competitiva entre o hidrogênio, o ácido levulínico e a γ -valerolactona. As análises cinéticas utilizando esse modelo indicam uma energia de ativação para a etapa de hidrogenação de $(47,0 \pm 1,2) \text{ kJ mol}^{-1}$. Os termos relacionados com a adsorção na superfície metálica do ácido levulínico, γ -valerolactona e ácido 4-hidroxi-pentanóico foram significativos.

Nas condições testadas, a taxa de esterificação do ácido 4-hidroxi-pentanóico foi superior a taxa de hidrogenação do ácido levulínico e atinge rapidamente o equilíbrio. Isto dificulta a obtenção de parâmetros cinéticos dessa etapa da reação.

7.1 Sugestões para próximos trabalhos

No presente estudo foram preparados vários catalisadores de níquel suportado em óxido de titânia em fase anatásio na reação de hidrogenação de ácido levulínico para γ -valerolactona em fase aquosa. Este foi dividido em atividades relacionadas com os três objetivos específicos, associados com a preparação e caracterização de catalisadores, a avaliação da atividade catalítica e condições de reação e a modelagem da cinética de reação.

No referente a preparação e caracterização de catalisadores são sugeridos estudos adicionais dos catalisadores preparados por técnicas adicionais de caracterização (TEM, XPS, EXAFS). Os estudos de avaliação da estabilidade do catalisador em condição de reação foi realizada com o catalisador de 35 %, e foi selecionada aquela que apresentou a melhor estabilidade, no entanto a condição de ativação pode ser otimizada, utilizando temperaturas adicionais de redução e diferentes teores mássicos de níquel. De forma similar é sugerido o estudo da fase rutilo como suporte. No referente da atividade catalítica e das condições de reação são recomendados estudos relacionados com o efeito do solvente. Finalmente, no relacionado com a modelagem da cinética de reação são sugeridos estudos teóricos da adsorção do ácido levulínico, hidrogênio, γ -valerolactona e ácido 4-hidroxi-pentanóico na superfície do catalisador.

Referência Bibliográfica

- [1] CHOW, J.; KOPP, R. J.; PORTNEY, P. R. Energy Resources and Global Development. **Science**, vol. 302, n. 5650, pp. 1528–1531, 2003. ISSN 0036-8075. DOI: 10.1126/science.1091939.
- [2] ARMAROLI, N.; BALZANI, V. The Legacy of Fossil Fuels. **Chemistry – An Asian Journal**, vol. 6, n. 3, pp. 768–784, 2011. DOI: 10.1002/asia.201000797.
- [3] HÖÖK, M.; TANG, X. Depletion of fossil fuels and anthropogenic climate change—A review. **Energy Policy**, vol. 52, pp. 797–809, 2013. ISSN 0301-4215. DOI: 10.1016/j.enpol.2012.10.046. Special Section: Transition Pathways to a Low Carbon Economy.
- [4] BUTT, N.; BEYER, H. L.; BENNETT, J. R.; BIGGS, D.; MAGGINI, R.; MILLS, M.; RENWICK, A. R.; SEABROOK, L. M.; POSSINGHAM, H. P. Biodiversity Risks from Fossil Fuel Extraction. **Science**, vol. 342, n. 6157, pp. 425–426, 2013. ISSN 0036-8075. DOI: 10.1126/science.1237261.
- [5] RAGAUSKAS, A. J.; WILLIAMS, C. K.; DAVISON, B. H.; BRITOVSEK, G.; CAIRNEY, J.; ECKERT, C. A.; FREDERICK, W. J.; HALLETT, J. P.; LEAK, D. J.; LIOTTA, C. L.; MIELENZ, J. R.; MURPHY, R.; TEMPLER, R.; TSCHAPLINSKI, T. The Path Forward for Biofuels and Biomaterials. **Science**, vol. 311, n. 5760, pp. 484–489, 2006. ISSN 0036-8075. DOI: 10.1126/science.1114736.
- [6] ALONSO, D. M.; HAKIM, S. H.; ZHOU, S.; WON, W.; HOSSEINAEI, O.; TAO, J.; GARCIA-NEGRON, V.; MOTAGAMWALA, A. H.; MELLMER, M. A.; HUANG, K.; HOUTMAN, C. J.; LABBÉ, N.; HARPER, D. P.; MARAVELIAS, C. T.; RUNGE, T.; DUMESIC, J. A. Increasing the revenue from lignocellulosic biomass: Maximizing feedstock utilization. **Science Advances**, vol. 3, n. 5, e1603301, mai. de 2017. ISSN 2375-2548. DOI: 10.1126/sciadv.1603301.
- [7] SMITH, Z.; TAYLOR, K. **Renewable and Alternative Energy Resources: A Reference Handbook**. [S.I.]: ABC-CLIO, 2008. (sér. Contemporary world issues). ISBN 9781598840896.

- [8] MAGAGNA, D.; UIHLEIN, A. Ocean energy development in Europe: Current status and future perspectives. **International Journal of Marine Energy**, vol. 11, pp. 84–104, 2015. ISSN 2214-1669. DOI: 10.1016/j.ijome.2015.05.001.
- [9] HENGST, K.; SCHUBERT, M.; CARVALHO, H. W.; LU, C.; KLEIST, W.; GRUNWALDT, J.-D. Synthesis of γ -valerolactone by hydrogenation of levulinic acid over supported nickel catalysts. **Applied Catalysis A: General**, vol. 502, pp. 18–26, ago. de 2015. ISSN 0926-860X. DOI: 10.1016/j.apcata.2015.05.007.
- [10] EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Biorrefinarias**. Disp. em: <<https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/48750/1/biorrefinaria-modificado-web.pdf>>. Acesso em: 1 de jul. de 2018.
- [11] CROCKER, M., (ed.). **Thermochemical Conversion of Biomass to Liquid Fuels and Chemicals**. [S.I.]: The Royal Society of Chemistry, 2011. P001–532. DOI: 10.1039/9781849732260. (Sér. Energy and Environment). ISBN 978-1-84973-035-8.
- [12] DEMIRBAS, A. **Biorefineries: For Biomass Upgrading Facilities**. [S.I.]: Springer London, 2010. DOI: 10.1007/978-1-84882-721-9.
- [13] BELL, G. Second-Generation Biorefineries: Optimization, Opportunities, and Implications for Australia. **Industrial Biotechnology**, vol. 13, n. 2, pp. 76–84, 2017. DOI: 10.1089/ind.2016.29062.gbe.
- [14] HUGHES, S. R.; GIBBONS, W. R.; MOSER, B. R.; RICH, J. O. Sustainable Multi-purpose Biorefineries for Third-Generation Biofuels and Value-Added Co-Products. In: FANG, Z.(ed.). **Biofuels**. Rijeka: IntechOpen, 2013. cap. 9. DOI: 10.5772/54804.
- [15] BULUSHEV, D. A.; ROSS, J. R. H. Towards Sustainable Production of Formic Acid. **ChemSusChem**, vol. 11, n. 5, pp. 821–836, fev. de 2018. DOI: 10.1002/cssc.201702075.
- [16] GRASSELLI, R. K.; TRIFIRÒ, F. Acrolein and acrylic acid from biomass. **Rendiconti Lincei**, vol. 28, n. S1, pp. 59–67, mar. de 2017. DOI: 10.1007/s12210-017-0610-6.
- [17] RODRIGUEZ, B. A.; STOWERS, C. C.; PHAM, V.; COX, B. M. The production of propionic acid, propanol and propylene via sugar fermentation: an industrial perspective on the progress, technical challenges and future outlook. **Green Chem.**, vol. 16, n. 3, pp. 1066–1076, 2014. DOI: 10.1039/c3gc42000k.

- [18] PILEIDIS, F. D.; TITIRICI, M.-M. Levulinic Acid Biorefineries: New Challenges for Efficient Utilization of Biomass. **ChemSusChem**, vol. 9, n. 6, pp. 562–582, fev. de 2016. DOI: 10.1002/cssc.201501405.
- [19] MANEFA, A.; PRIECEL, P.; LOPEZ-SANCHEZ, J. A. Biomass-Derived Renewable Aromatics: Selective Routes and Outlook for p-Xylene Commercialisation. **ChemSusChem**, vol. 9, n. 19, pp. 2736–2748, set. de 2016. DOI: 10.1002/cssc.201600605.
- [20] HUBER, G. W.; IBORRA, S.; CORMA, A. Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering. **Chemical Reviews**, vol. 106, n. 9, pp. 4044–4098, 2006. DOI: 10.1021/cr068360d.
- [21] LUTERBACHER, J. S.; ALONSO, D. M.; DUMESIC, J. A. Targeted chemical upgrading of lignocellulosic biomass to platform molecules. **Green Chem.**, vol. 16, n. 12, pp. 4816–4838, out. de 2014. DOI: 10.1039/c4gc01160k.
- [22] FANG, Z.; SMITH, R. L.; LI, H., (ed.). **Production of Biofuels and Chemicals with Bifunctional Catalysts**. [S.I.]: Springer Singapore, 2017. DOI: 10.1007/978-981-10-5137-1.
- [23] VERT, M.; DOI, Y.; HELLWICH, K.-H.; HESS, M.; HODGE, P.; KUBISA, P.; RINAUDO, M.; SCHUÉ, F. Terminology for biorelated polymers and applications (IUPAC Recommendations 2012). **Pure and Applied Chemistry**, vol. 84, n. 2, pp. 377–410, jan. de 2012. DOI: 10.1351/pac-rec-10-12-04.
- [24] TANG, X.; ZENG, X.; LI, Z.; HU, L.; SUN, Y.; LIU, S.; LEI, T.; LIN, L. Production of γ -valerolactone from lignocellulosic biomass for sustainable fuels and chemicals supply. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, vol. 40, pp. 608–620, 2014. ISSN 1364-0321. DOI: 10.1016/j.rser.2014.07.209.
- [25] ALONSO, D. M.; WETTSTEIN, S. G.; DUMESIC, J. A. γ -valerolactone, a sustainable platform molecule derived from lignocellulosic biomass. **Green Chem.**, vol. 15, n. 3, pp. 584–595, 2013. DOI: 10.1039/C3GC37065H.
- [26] WRIGHT, W. R. H.; PALKOVITS, R. Development of heterogeneous catalysts for the conversion of levulinic acid to γ -valerolactone. **ChemSusChem**, vol. 5, n. 9, pp. 1657–1667, ago. de 2012. ISSN 1864-5631. DOI: 10.1002/cssc.201200111.
- [27] BOND, J. Q.; ALONSO, D. M.; WANG, D.; WEST, R. M.; DUMESIC, J. A. Integrated Catalytic Conversion of γ -Valerolactone to Liquid Alkenes for Transportation Fuels.

- Science**, vol. 327, n. 5969, pp. 1110–1114, fev. de 2010. DOI: 10.1126/science.1184362.
- [28] HIGH PERFORMANCE PHAS WITH LEVULINIC ACID. GF Biochemicals. Brochure.
- [29] BOURNE, R. A.; STEVENS, J. G.; KE, J.; POLIAKOFF, M. Maximising opportunities in supercritical chemistry: the continuous conversion of levulinic acid to γ -valerolactone in CO₂. **Chem. Commun.**, n. 44, p. 4632, 2007. DOI: 10.1039/b708754c.
- [30] DENG, L.; ZHAO, Y.; LI, J.; FU, Y.; LIAO, B.; GUO, Q. X. Conversion of levulinic acid and formic acid into γ -valerolactone over heterogeneous catalysts. **ChemSusChem**, vol. 3, n. 10, pp. 1172–1175, set. de 2010. ISSN 1864-5631. DOI: 10.1002/cssc.201000163.
- [31] BRADEN, D. J.; HENAO, C. A.; HELTZEL, J.; MARAVELIAS, C. C.; DUMESIC, J. A. Production of liquid hydrocarbon fuels by catalytic conversion of biomass-derived levulinic acid. **Green Chemistry**, vol. 13, n. 7, p. 1755, 2011. DOI: 10.1039/c1gc15047b.
- [32] GALLETTI, A. M. R.; ANTONETTI, C.; DE LUISE, V.; MARTINELLI, M. A sustainable process for the production of γ -valerolactone by hydrogenation of biomass-derived levulinic acid. **Green Chemistry**, vol. 14, n. 3, p. 688, 2012. ISSN 1463-9262. DOI: 10.1039/c2gc15872h.
- [33] AL-SHAAL, M. G.; WRIGHT, W. R. H.; PALKOVITS, R. Exploring the ruthenium catalysed synthesis of γ -valerolactone in alcohols and utilisation of mild solvent-free reaction conditions. **Green Chemistry**, vol. 14, n. 5, p. 1260, mai. de 2012. ISSN 1463-9262. DOI: 10.1039/c2gc16631c.
- [34] WETTSTEIN, S. G.; BOND, J. Q.; ALONSO, D. M.; PHAM, H. N.; DATYE, A. K.; DUMESIC, J. A. RuSn bimetallic catalysts for selective hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone. **Applied Catalysis B: Environmental**, vol. 117-118, n. 0, pp. 321–329, mai. de 2012. ISSN 0926-3373. DOI: 10.1016/j.apcatb.2012.01.033.
- [35] YAN, K.; LAFLEUR, T.; WU, G.; LIAO, J.; CENG, C.; XIE, X. Highly selective production of value-added γ -valerolactone from biomass-derived levulinic acid using the robust Pd nanoparticles. **Applied Catalysis A: General**, vol. 468, n. 0, pp. 52–58, nov. de 2013. ISSN 0926-860X. DOI: 10.1016/j.apcata.2013.08.037.

- [36] UPARE, P. P.; LEE, J. M.; HWANG, D. W.; HALLIGUDI, S. B.; HWANG, Y. K.; CHANG, J. S. Selective hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone over carbon-supported noble metal catalysts. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, vol. 17, n. 2, pp. 287–292, mar. de 2011. ISSN 1226-086X. DOI: 10.1016/j.jiec.2011.02.025.
- [37] MOLLETI, J.; TIWARI, M. S.; YADAV, G. D. Novel synthesis of Ru/OMS catalyst by solvent-free method: Selective hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone in aqueous medium and kinetic modelling. **Chemical Engineering Journal**, vol. 334, pp. 2488–2499, fev. de 2018. DOI: 10.1016/j.cej.2017.11.125.
- [38] LI, G.; YANG, H.; CHENG, M.; HU, W.; TIAN, L.; MAO, W.; NIE, R. Room-temperature hydrogenation of levulinic acid by uniform nano-TiO₂ supported Ru catalysts. **Molecular Catalysis**, vol. 455, pp. 95–102, ago. de 2018. DOI: 10.1016/j.mcat.2018.05.030.
- [39] OKLU, N. K.; MAKHUBELA, B. C. Highly selective and efficient solvent-free transformation of bio-derived levulinic acid to γ -valerolactone by Ru(II) arene catalyst precursors. **Inorganica Chimica Acta**, vol. 482, pp. 460–468, out. de 2018. DOI: 10.1016/j.ica.2018.06.050.
- [40] PISKUN, A.; FTOUNI, J.; TANG, Z.; WECKHUYSSEN, B.; BRUIJNINCX, P.; HEERES, H. Hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone over anatase-supported Ru catalysts: Effect of catalyst synthesis protocols on activity. **Applied Catalysis A: General**, vol. 549, pp. 197–206, jan. de 2018. DOI: 10.1016/j.apcata.2017.09.032.
- [41] MUSTAFIN, K.; CÁRDENAS-LIZANA, F.; KEANE, M. A. Continuous gas phase catalytic transformation of levulinic acid to γ -valerolactone over supported Au catalysts. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, vol. 92, n. 9, pp. 2221–2228, mar. de 2017. DOI: 10.1002/jctb.5258.
- [42] FILIZ, B. C.; GNANAKUMAR, E. S.; MARTÍNEZ-ARIAS, A.; GENGLER, R.; RUDOLF, P.; ROTHENBERG, G.; SHIJU, N. R. Highly Selective Hydrogenation of Levulinic Acid to γ -Valerolactone Over Ru/ZrO₂ Catalysts. **Catalysis Letters**, vol. 147, n. 7, pp. 1744–1753, mai. de 2017. DOI: 10.1007/s10562-017-2049-x.
- [43] MAMUN, O.; SALEHEEN, M.; BOND, J. Q.; HEYDEN, A. Importance of Angelica Lactone Formation in the Hydrodeoxygenation of Levulinic Acid to γ -Valerolactone

- over a Ru(0001) Model Surface. **The Journal of Physical Chemistry C**, vol. 121, n. 34, pp. 18746–18761, ago. de 2017. DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b06369.
- [44] BABABRIK, R. M.; WANG, B.; RESASCO, D. E. Reaction Mechanism for the Conversion of γ -Valerolactone (GVL) over a Ru Catalyst: A First-Principles Study. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, vol. 56, n. 12, pp. 3217–3222, mar. de 2017. DOI: 10.1021/acs.iecr.7b00196.
- [45] ZHANG, Y.; CHEN, C.; GONG, W.; SONG, J.; ZHANG, H.; ZHANG, Y.; WANG, G.; ZHAO, H. Self-assembled Pd/CeO₂ catalysts by a facile redox approach for high-efficiency hydrogenation of levulinic acid into gamma-valerolactone. **Catalysis Communications**, vol. 93, pp. 10–14, abr. de 2017. DOI: 10.1016/j.catcom.2017.01.008.
- [46] CAO, S.; MONNIER, J. R.; REGALBUTO, J. R. Alkali promotion of alumina-supported ruthenium catalysts for hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone. **Journal of Catalysis**, vol. 347, pp. 72–78, mar. de 2017. DOI: 10.1016/j.jcat.2017.01.009.
- [47] WANG, Y.; RONG, Z.; WANG, Y.; WANG, T.; DU, Q.; WANG, Y.; QU, J. Graphene-Based Metal/Acid Bifunctional Catalyst for the Conversion of Levulinic Acid to γ -Valerolactone. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, vol. 5, n. 2, pp. 1538–1548, dez. de 2016. DOI: 10.1021/acssuschemeng.6b02244.
- [48] AL-NAJI, M.; YEPEZ, A.; BALU, A. M.; ROMERO, A. A.; CHEN, Z.; WILDE, N.; LI, H.; SHIH, K.; GLÄSER, R.; LUQUEB, R. Insights into the selective hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone using supported mono- and bimetallic catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, vol. 417, pp. 145–152, jun. de 2016. DOI: 10.1016/j.molcata.2016.03.015.
- [49] STANFORD, J. P.; SOTO, M. C.; PFROMM, P. H.; REZAC, M. E. Aqueous phase hydrogenation of levulinic acid using a porous catalytic membrane reactor. **Catalysis Today**, vol. 268, pp. 19–28, jun. de 2016. DOI: 10.1016/j.cattod.2016.02.026.
- [50] XIAO, C.; GOH, T.-W.; QI, Z.; GOES, S.; BRASHLER, K.; PEREZ, C.; HUANG, W. Conversion of Levulinic Acid to γ -Valerolactone over Few-Layer Graphene-Supported Ruthenium Catalysts. **ACS Catalysis**, vol. 6, n. 2, pp. 593–599, dez. de 2015. DOI: 10.1021/acscatal.5b02673.

- [51] PISKUN, A. S.; HAAN, J. E. de; WILBERS, E.; BOVENKAMP, H. H. van de; TANG, Z.; HEERES, H. J. Hydrogenation of Levulinic Acid to γ -Valerolactone in Water Using Millimeter Sized Supported Ru Catalysts in a Packed Bed Reactor. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, vol. 4, n. 6, pp. 2939–2950, mai. de 2016. DOI: 10.1021/acssuschemeng.5b00774.
- [52] JAYA, V. S.; SUDHAKAR, M.; KUMAR, S. N.; VENUGOPAL, A. Selective hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone over a Ru/Mg – LaO catalyst. **RSC Advances**, vol. 5, n. 12, pp. 9044–9049, 2015. ISSN 2046-2069. DOI: 10.1039/c4ra16557h.
- [53] KUWAHARA, Y.; MAGATANI, Y.; YAMASHITA, H. Ru nanoparticles confined in Zr-containing spherical mesoporous silica containers for hydrogenation of levulinic acid and its esters into γ -valerolactone at ambient conditions. **Catalysis Today**, vol. 258, n. 0, pp. 262–269, fev. de 2015. ISSN 0920-5861. DOI: 10.1016/j.cattod.2015.01.015.
- [54] RUPPERT, A. M.; GRAMS, J.; JĖDRZEJCZYK, M.; MATRAS-MICHALSKA, J.; KELLER, N.; OSTOJSKA, K.; SAUTET, P. Titania-Supported Catalysts for Levulinic Acid Hydrogenation: Influence of Support and its Impact on γ -Valerolactone Yield. **ChemSusChem**, vol. 8, n. 9, pp. 1538–1547, jan. de 2015. DOI: 10.1002/cssc.201403332.
- [55] MICHEL, C.; GALLEZOT, P. Why Is Ruthenium an Efficient Catalyst for the Aqueous-Phase Hydrogenation of Biosourced Carbonyl Compounds? **ACS Catalysis**, vol. 5, n. 7, pp. 4130–4132, jun. de 2015. ISSN 2155-5435. DOI: 10.1021/acscatal.5b00707.
- [56] ABDELRAHMAN, O. A.; HEYDEN, A.; BOND, J. Q. Analysis of Kinetics and Reaction Pathways in the Aqueous-Phase Hydrogenation of Levulinic Acid To Form γ -Valerolactone over Ru/C. **ACS Catalysis**, vol. 4, n. 4, pp. 1171–1181, abr. de 2014. ISSN 2155-5435. DOI: 10.1021/cs401177p.
- [57] MICHEL, C.; ZAFFRAN, J.; RUPPERT, A. M.; MATRAS-MICHALSKA, J.; JĖDRZEJCZYK, M.; GRAMS, J.; SAUTET, P. Role of water in metal catalyst performance for ketone hydrogenation: a joint experimental and theoretical study on levulinic acid conversion into gamma-valerolactone. **Chemical Communications**, vol. 50, n. 50, pp. 12450–12453, 2014. ISSN 1359-7345. DOI: 10.1039/C4CC04401K.
- [58] MORENO-MARRODAN, C.; BARBARO, P. Energy efficient continuous production of γ -valerolactone by bifunctional metal/acid catalysis in one pot. **Green Chem.**, vol. 16, n. 7, p. 3434, 2014. DOI: 10.1039/c4gc00298a.

- [59] SON, P. A.; NISHIMURA, S.; EBITANI, K. Production of γ -valerolactone from biomass-derived compounds using formic acid as a hydrogen source over supported metal catalysts in water solvent. **RSC Advances**, vol. 4, n. 21, p. 10525, 2014. DOI: 10.1039/c3ra47580h.
- [60] YAO, Y.; WANG, Z.; ZHAO, S.; WANG, D.; WU, Z.; ZHANG, M. A stable and effective Ru/polyethersulfone catalyst for levulinic acid hydrogenation to γ -valerolactone in aqueous solution. **Catalysis Today**, vol. 234, n. 0, pp. 245–250, out. de 2014. ISSN 0920-5861. DOI: 10.1016/j.cattod.2014.01.020.
- [61] TUKACS, J. M.; NOVÁK, M.; DIBÓ, G.; MIKA, L. T. An improved catalytic system for the reduction of levulinic acid to γ -valerolactone. **Catalysis Science & Technology**, vol. 4, n. 9, p. 2908, 2014. ISSN 2044-4753. DOI: 10.1039/C4CY00719K.
- [62] TESTA, M. L.; CORBEL-DEMAILLY, L.; LA PAROLA, V.; VENEZIA, A. M.; PINEL, C. Effect of Au on Pd supported over HMS and Ti doped HMS as catalysts for the hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone. **Catalysis Today**, vol. 257, n. P2, pp. 291–296, jul. de 2014. ISSN 0920-5861. DOI: 10.1016/j.cattod.2014.06.009.
- [63] RONG, Z.; SUN, Z.; WANG, L.; LV, J.; WANG, Y.; WANG, Y. Efficient Conversion of Levulinic Acid into γ -Valerolactone over Raney Ni Catalyst Prepared from Melt-quenching Alloy. English. **Catalysis Letters**, vol. 144, n. 10, pp. 1766–1771, jul. de 2014. ISSN 1011-372X. DOI: 10.1007/s10562-014-1310-9.
- [64] MOHAN, V.; VENKATESHWARLU, V.; PRAMOD, C. V. Vapour phase hydrocyclisation of levulinic acid to γ -valerolactone over supported Ni catalysts. **Catalysis Science & Technology**, n. 5, 10.1039/c3cy01072d. ISSN 2044-4753. DOI: 10.1039/c3cy01072d.
- [65] MOHAN, V.; RAGHAVENDRA, C.; PRAMOD, C. V.; RAJU, B. D.; RAMA RAO, K. S. Ni/H-ZSM-5 as a promising catalyst for vapour phase hydrogenation of levulinic acid at atmospheric pressure. **RSC Advances**, vol. 4, n. 19, pp. 9660–9668, 2014. ISSN 2046-2069. DOI: 10.1039/c3ra46485g.
- [66] SHIMIZU, K.-i.; KANNO, S.; KON, K. Hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone by Ni and MoO_x co-loaded carbon catalysts. **Green Chemistry**, vol. 16, n. 8, p. 3899, 2014. ISSN 1463-9262. DOI: 10.1039/C4GC00735B.
- [67] OBREGÓN, I.; CORRO, E.; IZQUIERDO, U.; REQUIES, J.; ARIAS, P. L. Levulinic acid hydrogenolysis on Al₂O₃-based Ni-Cu bimetallic catalysts. **Chinese Journal of**

- Catalysis**, vol. 35, n. 5, pp. 656–662, mai. de 2014. ISSN 1872-2067. DOI: 10.1016/S1872-2067(14)60051-6.
- [68] LV, J.; RONG, Z.; WANG, Y.; XIU, J.; WANG, Y.; QU, J. Highly efficient conversion of biomass-derived levulinic acid into γ -valerolactone over Ni/MgO catalyst. **RSC Adv.**, vol. 5, n. 88, pp. 72037–72045, 2015. ISSN 2046-2069. DOI: 10.1039/C5RA12548K.
- [69] KUMAR, V. V.; NARESH, G.; SUDHAKAR, M.; TARDIO, J.; BHARGAVA, S. K.; VENUGOPAL, A. Role of Brønsted and Lewis acid sites on Ni/TiO₂ catalyst for vapour phase hydrogenation of levulinic acid: Kinetic and mechanistic study. **Applied Catalysis A: General**, vol. 505, pp. 217–223, 2015. ISSN 0926-860X. DOI: 10.1016/j.apcata.2015.07.031.
- [70] JIANG, K.; SHENG, D.; ZHANG, Z.; FU, J.; HOU, Z.; LU, X. Hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone in dioxane over mixed MgO–Al₂O₃ supported Ni catalyst. **Catalysis Today**, vol. 274, pp. 55–59, out. de 2016. ISSN 0920-5861. DOI: 10.1016/J.CATTOD.2016.01.056.
- [71] VARKOLU, M.; VELPULA, V.; BURRI, D. R.; KAMARAJU, S. R. R. Gas phase hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone over supported Ni catalysts with formic acid as hydrogen source. **New Journal of Chemistry**, vol. 40, n. 4, pp. 3261–3267, 2016. DOI: 10.1039/c5nj02655e.
- [72] KADU, B. S.; HENGNE, A. M.; BIRADAR, N. S.; RODE, C. V.; CHIKATE, R. C. Reductive Cyclization of Levulinic Acid to γ -Valerolactone over Non-Noble Bimetallic Nanocomposite. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, vol. 55, n. 51, pp. 13032–13039, dez. de 2016. DOI: 10.1021/acs.iecr.6b03900.
- [73] LI, W.; FAN, G.; YANG, L.; LI, F. Highly Efficient Vapor-Phase Hydrogenation of Biomass-Derived Levulinic Acid Over Structured Nanowall-Like Nickel-Based Catalyst. **ChemCatChem**, vol. 8, n. 16, pp. 2724–2733, jul. de 2016. DOI: 10.1002/cctc.201600524.
- [74] SONG, S.; YAO, S.; CAO, J.; DI, L.; WU, G.; GUAN, N.; LI, L. Heterostructured Ni/NiO composite as a robust catalyst for the hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone. **Applied Catalysis B: Environmental**, vol. 217, pp. 115–124, nov. de 2017. ISSN 0926-3373. DOI: 10.1016/J.APCATB.2017.05.073.
- [75] YOSHIDA, R.; SUN, D.; YAMADA, Y.; SATO, S.; HUTCHINGS, G. J. Vapor-phase hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone over Cu-Ni bimetallic catalysts. **Ca-**

- talysis Communications**, vol. 97, pp. 79–82, jul. de 2017. DOI: 10.1016/j.catcom.2017.04.018.
- [76] PINTO, B. P.; FORTUNA, A. L. L.; CARDOSO, C. P.; MOTA, C. J. A. Hydrogenation of Levulinic Acid (LA) to γ -Valerolactone (GVL) over Ni–Mo/C Catalysts and Water-Soluble Solvent Systems. **Catalysis Letters**, vol. 147, n. 3, pp. 751–757, fev. de 2017. DOI: 10.1007/s10562-017-1977-9.
- [77] YAN, K.; LIAO, J.; WU, X.; XIE, X. A noble-metal free Cu-catalyst derived from hydrotalcite for highly efficient hydrogenation of biomass-derived furfural and levulinic acid. **RSC Advances**, vol. 3, n. 12, p. 3853, 2013. DOI: 10.1039/c3ra22158j.
- [78] YAN, K.; CHEN, A. Efficient hydrogenation of biomass-derived furfural and levulinic acid on the facilely synthesized noble-metal-free Cu–Cr catalyst. **Energy**, vol. 58, pp. 357–363, set. de 2013. DOI: 10.1016/j.energy.2013.05.035.
- [79] BALLA, P.; PERUPOGU, V.; VANAMA, P. K.; KOMANDUR, V. C. Hydrogenation of biomass-derived levulinic acid to γ -valerolactone over copper catalysts supported on ZrO_2 . **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, vol. 91, n. 3, pp. 769–776, fev. de 2015. DOI: 10.1002/jctb.4643.
- [80] BALLA, P.; NEKKALA, N.; PAVAN, K. V.; V.R., C. K. Hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone over copper catalysts supported on γ - Al_2O_3 . **Catalysis Today**, vol. 250, n. 0, pp. 209–217, ago. de 2015. ISSN 0920-5861. DOI: 10.1016/j.cattod.2014.07.014.
- [81] GUNDEKARI, S.; SRINIVASAN, K. In situ generated Ni(0)@boehmite from NiAl-LDH: An efficient catalyst for selective hydrogenation of biomass derived levulinic acid to γ -valerolactone. **Catalysis Communications**, vol. 102, pp. 40–43, dez. de 2017. DOI: 10.1016/j.catcom.2017.08.020.
- [82] LONG, X.; SUN, P.; LI, Z.; LANG, R.; XIA, C.; LI, F. Magnetic Co/ Al_2O_3 catalyst derived from hydrotalcite for hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone. **Chinese Journal of Catalysis**, vol. 36, n. 9, pp. 1512–1518, 2015. ISSN 1872-2067. DOI: 10.1016/S1872-2067(15)60934-2.
- [83] SUN, D.; OHKUBO, A.; ASAMI, K.; KATORI, T.; YAMADA, Y.; SATO, S. Vapor-phase hydrogenation of levulinic acid and methyl levulinate to γ -valerolactone over non-noble metal-based catalysts. **Molecular Catalysis**, vol. 437, pp. 105–113, ago. de 2017. DOI: 10.1016/j.mcat.2017.05.009.

- [84] PISKUN, A.; BOVENKAMP, H. van de; RASRENDRA, C.; WINKELMAN, J.; HEERES, H. Kinetic modeling of levulinic acid hydrogenation to γ -valerolactone in water using a carbon supported Ru catalyst. **Applied Catalysis A: General**, vol. 525, pp. 158–167, set. de 2016. ISSN 0926-860X. DOI: 10.1016/J.APCATA.2016.06.033.
- [85] TANG, X.; ZENG, X.; LI, Z.; HU, L.; SUN, Y.; LIU, S.; LEI, T.; LIN, L. Production of γ -valerolactone from lignocellulosic biomass for sustainable fuels and chemicals supply. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, vol. 40, n. 0, pp. 608–620, dez. de 2014. ISSN 1364-0321. DOI: 10.1016/j.rser.2014.07.209.
- [86] LUO, W.; SANKAR, M.; BEALE, A. M.; HE, Q.; KIELY, C. J.; BRUIJNINCX, P. C. A.; WECKHUYSEN, B. M. High performing and stable supported nano-alloys for the catalytic hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone. **Nature communications**, vol. 6, p. 6540, mar. de 2015. ISSN 2041-1723. DOI: 10.1038/ncomms7540.
- [87] XU, C.; OUYANG, W.; MUÑOZ-BATISTA, M. J.; FERNÁNDEZ-GARCÍA, M.; LUQUE, R. Highly Active Catalytic Ruthenium/TiO₂ Nanomaterials for Continuous Production of γ -Valerolactone. **ChemSusChem**, vol. 11, n. 15, pp. 2604–2611, jul. de 2018. DOI: 10.1002/cssc.201800667.
- [88] DELHOMME, C.; SCHAPER, L.-A.; ZHANG-PREBE, M.; RAUDASCHL-SIEBER, G.; WEUSTER-BOTZ, D.; KÜHN, F. E. Catalytic hydrogenation of levulinic acid in aqueous phase. **Journal of Organometallic Chemistry**, vol. 724, n. 0, pp. 297–299, jan. de 2013. ISSN 0022-328X. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2012.10.030.
- [89] TAN, J.; CUI, J.; DING, G.; DENG, T.; ZHU, Y.; LI, Y.-w. Efficient aqueous hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone over a highly active and stable ruthenium catalyst. **Catalysis Science & Technology**, vol. 6, n. 5, pp. 1469–1475, 2016. DOI: 10.1039/c5cy01374g.
- [90] CALVO-FLORES, F. G.; MONTEAGUDO-ARREBOLA, M. J.; DOBADO, J. A.; ISAC-GARCÍA, J. Green and Bio-Based Solvents. **Topics in Current Chemistry**, vol. 376, n. 3, abr. de 2018. DOI: 10.1007/s41061-018-0191-6.
- [91] BREEDEN, S. W.; CLARK, J. H.; MACQUARRIE, D. J.; SHERWOOD, J. Green Solvents. In: _____. **Green Techniques for Organic Synthesis and Medicinal Chemistry**. [S.I.]: John Wiley & Sons, Ltd, mai. de 2012. pp. 241–261. DOI: 10.1002/9780470711828.ch9.

- [92] BARBIERI, R. C. **Preparação e caracterização de catalisadores de V₂O₅ suportados em TiO₂**. 2001. Tese de doutorado. Universidade de São Paulo, São Carlos, SP.
- [93] SEPULVEDA LANZIANO, C. A. **Avaliação de catalisadores mistos de titânia - zircônia na reação de isomerização da glicose a frutose e ajuste de parâmetros da cinética de reação**. 2014. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP.
- [94] REGALBUTO, J. **Catalyst Preparation: Science and Engineering**. [S.I.]: CRC Press, 2006. ISBN 9781420006506.
- [95] HORVATH, I. T.; MEHDI, H.; FABOS, V.; BODA, L.; MIKA, L. T. *gamma*-Valerolactone-a sustainable liquid for energy and carbon-based chemicals. **Green Chem.**, vol. 10, pp. 238–242, 2008. DOI: 10.1039/B712863K.
- [96] FEGYVERNEKI, D.; ORHA, L.; LÁNG, G.; HORVÁTH, I. T. *gamma*-valerolactone-based solvents. **Tetrahedron**, vol. 66, n. 5, pp. 1078–1081, 2010. ISSN 0040-4020. DOI: 10.1016/j.tet.2009.11.013. *Advances in Green Chemistry*.
- [97] WU, M.; LIU, J.-K.; YAN, Z.-Y.; WANG, B.; ZHANG, X.-M.; XU, F.; SUN, R.-C. Efficient recovery and structural characterization of lignin from cotton stalk based on a biorefinery process using a γ -valerolactone/water system. **RSC Advances**, vol. 6, n. 8, pp. 6196–6204, 2016. DOI: 10.1039/c5ra23095k.
- [98] SONG, J.; ZHOU, B.; LIU, H.; XIE, C.; MENG, Q.; ZHANG, Z.; HAN, B. Biomass-derived γ -valerolactone as an efficient solvent and catalyst for the transformation of CO₂ to formamides. **Green Chemistry**, vol. 18, n. 14, pp. 3956–3961, 2016. DOI: 10.1039/c6gc01455k.
- [99] MOTAGAMWALA, A. H.; WON, W.; MARAVELIAS, C. T.; DUMESIC, J. A. An engineered solvent system for sugar production from lignocellulosic biomass using biomass derived γ -valerolactone. **Green Chemistry**, vol. 18, n. 21, pp. 5756–5763, 2016. DOI: 10.1039/c6gc02297a.
- [100] MAROSVÖLGYI-HASKÓ, D.; LENGYEL, B.; TUKACS, J. M.; KOLLÁR, L.; MIKA, L. T. Application of γ -Valerolactone as an Alternative Biomass-Based Medium for Aminocarbonylation Reactions. **ChemPlusChem**, vol. 81, n. 11, pp. 1224–1229, set. de 2016. DOI: 10.1002/cplu.201600389.

- [101] SONG, B.; YU, Y.; WU, H. Insights into Hydrothermal Decomposition of Cellobiose in Gamma-Valerolactone/Water Mixtures. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, vol. 56, n. 28, pp. 7957–7963, jul. de 2017. DOI: 10.1021/acs.iecr.7b02012.
- [102] _____. Solvent effect of *gamma*-valerolactone (GVL) on cellulose and biomass hydrolysis in hot-compressed GVL/water mixtures. **Fuel**, vol. 232, pp. 317–322, nov. de 2018. DOI: 10.1016/j.fuel.2018.05.154.
- [103] XIN, J.; YAN, D.; AYODELE, O.; ZHANG, Z.; LU, X.; ZHANG, S. Conversion of biomass derived valerolactone into high octane number gasoline with an ionic liquid. **Green Chemistry**, vol. 17, n. 2, pp. 1065–1070, 2015. DOI: 10.1039/c4gc01792g.
- [104] YAN, K.; LAFLEUR, T.; WU, X.; CHAI, J.; WU, G.; XIE, X. Cascade upgrading of γ -valerolactone to biofuels. **Chemical Communications**, vol. 51, n. 32, pp. 6984–6987, 2015. DOI: 10.1039/c5cc01463h.
- [105] YANG, M.; WANG, Z.; LEI, T.; LIN, L.; HE, X.; QI, T.; XIN, X.; LI, Z.; SHI, J. Influence of Gamma-Valerolactone-n-Butanol-Diesel Blends on Physicochemical Characteristics and Emissions of a Diesel Engine. **Journal of Biobased Materials and Bioenergy**, vol. 11, n. 1, pp. 66–72, fev. de 2017. DOI: 10.1166/jbmb.2017.1638.
- [106] MANZER, L. E. Catalytic synthesis of α -methylene- γ -valerolactone: a biomass-derived acrylic monomer. **Applied Catalysis A: General**, vol. 272, n. 1-2, pp. 249–256, set. de 2004. DOI: 10.1016/j.apcata.2004.05.048.
- [107] VOBECKA, Z.; WEI, C.; TAUER, K.; ESPOSITO, D. Poly(α -methylene- γ -valerolactone) 1. Sustainable monomer synthesis and radical polymerization studies. **Polymer**, vol. 74, pp. 262–271, set. de 2015. DOI: 10.1016/j.polymer.2015.04.074.
- [108] LANGE, J.-P.; VESTERING, J. Z.; HAAN, R. J. Towards ‘bio-based’ Nylon: conversion of γ -valerolactone to methyl pentenoate under catalytic distillation conditions. **Chem. Commun.**, n. 33, p. 3488, 2007. DOI: 10.1039/b705782b.
- [109] RAOUFMOGHADDAM, S.; ROOD, M. T. M.; BUIJZE, F. K. W.; DRENT, E.; BOUWMAN, E. Catalytic Conversion of γ -Valerolactone to ϵ -Caprolactam: Towards Nylon from Renewable Feedstock. **ChemSusChem**, vol. 7, n. 7, pp. 1984–1990, jun. de 2014. DOI: 10.1002/cssc.201301397.

- [110] YANG, Y.; WEI, X.; ZENG, F.; DENG, L. Efficient and sustainable transformation of gamma-valerolactone into nylon monomers. **Green Chemistry**, vol. 18, n. 3, pp. 691–694, 2016. DOI: 10.1039/c5gc01922b.
- [111] HAN, J. Biorenewable Strategy for Catalytic ϵ -Caprolactam Production Using Cellulose- and Hemicellulose-Derived γ -Valerolactone. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, vol. 5, n. 2, pp. 1892–1898, jan. de 2017. DOI: 10.1021/acssuschemeng.6b02616.
- [112] CHALID, M.; HEERES, H. J.; BROEKHUIS, A. A. Structure-Mechanical and Thermal Properties Relationship of Novel γ -Valerolactone-Based Polyurethanes. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, vol. 54, n. 3, pp. 234–245, jan. de 2015. DOI: 10.1080/03602559.2014.976909.
- [113] DENG, L.; LI, J.; LAI, D.-M.; FU, Y.; GUO, Q.-X. Catalytic Conversion of Biomass-Derived Carbohydrates into γ -Valerolactone without Using an External H₂ Supply. **Angew. Chem. Int. Ed.**, vol. 48, n. 35, pp. 6529–6532, ago. de 2009. ISSN 1521-3773. DOI: 10.1002/anie.200902281.
- [114] KANG, X.; SHANG, W.; ZHU, Q.; ZHANG, J.; JIANG, T.; HAN, B.; WU, Z.; LI, Z.; XING, X. Mesoporous inorganic salts with crystal defects: unusual catalysts and catalyst supports. **Chem. Sci.**, vol. 6, n. 3, pp. 1668–1675, 2015. ISSN 2041-6520. DOI: 10.1039/C4SC03736G.
- [115] QUIROZ, J.; MAI, E. F.; TEIXEIRA DA SILVA, V. Synthesis of Nanostructured Molybdenum Carbide as Catalyst for the Hydrogenation of Levulinic Acid to γ -Valerolactone. **Topics in Catalysis**, vol. 59, n. 2, pp. 148–158, 1 de fev. de 2016. ISSN 1572-9028. DOI: 10.1007/s11244-015-0433-6.
- [116] CHIA, M.; DUMESIC, J. a. Liquid-phase catalytic transfer hydrogenation and cyclization of levulinic acid and its esters to γ -valerolactone over metal oxide catalysts. **Chemical Communications**, vol. 47, n. 44, p. 12233, 2011. ISSN 1359-7345. DOI: 10.1039/c1cc14748j.
- [117] DU, X. L.; BI, Q. Y.; LIU, Y. M.; CAO, Y.; FAN, K. N. Conversion of biomass-derived levulinate and formate esters into γ -valerolactone over supported gold catalysts. **ChemSusChem**, vol. 4, n. 12, pp. 1838–1843, nov. de 2011. ISSN 1864-5631. DOI: 10.1002/cssc.201100483.

- [118] GÜRBÜZ, E. I.; ALONSO, D. M.; BOND, J. Q.; DUMESIC, J. A. Reactive Extraction of Levulinate Esters and Conversion to γ -Valerolactone for Production of Liquid Fuels. **ChemSusChem**, vol. 4, n. 3, pp. 357–361, jan. de 2011. ISSN 1864-564X. DOI: 10.1002/cssc.201000396.
- [119] HENGNE, A. M.; BIRADAR, N. S.; RODE, C. V. Surface Species of Supported Ruthenium Catalysts in Selective Hydrogenation of Levulinic Esters for Bio-Refinery Application. English. **Catalysis Letters**, vol. 142, n. 6, pp. 779–787, mai. de 2012. ISSN 1011-372X. DOI: 10.1007/s10562-012-0822-4.
- [120] TANG, X.; HU, L.; SUN, Y.; ZHAO, G.; HAO, W.; LIN, L. Conversion of biomass-derived ethyl levulinate into γ -valerolactone via hydrogen transfer from supercritical ethanol over a ZrO₂ catalyst. **RSC Advances**, vol. 3, n. 26, pp. 10277–10284, 2013. ISSN 2046-2069. DOI: 10.1039/C3RA41288A.
- [121] FU, Y.; FU, M.-C.; SHANG, R.; HUANG, Z. Conversion of Levulinate Ester and Formic Acid into γ -Valerolactone Using a Homogeneous Iron Catalyst. **Synlett**, vol. 25, n. 19, pp. 2748–2752, nov. de 2014. DOI: 10.1055/s-0034-1379462.
- [122] KUWAHARA, Y.; KABURAGI, W.; FUJITANI, T. Catalytic Conversion of Levulinic Acid and Its Esters to γ -valerolactone over Silica-Supported Zirconia Catalysts. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, vol. 87, n. 11, pp. 1252–1254, 2014. DOI: 10.1246/bcsj.20140205.
- [123] TANG, X.; CHEN, H.; HU, L.; HAO, W.; SUN, Y.; ZENG, X.; LIN, L.; LIU, S. Conversion of biomass to γ -valerolactone by catalytic transfer hydrogenation of ethyl levulinate over metal hydroxides. **Applied Catalysis B: Environmental**, vol. 147, n. 0, pp. 827–834, abr. de 2014. ISSN 0926-3373. DOI: 10.1016/j.apcatb.2013.10.021.
- [124] YE, F.; ZHANG, D.; XUE, T.; WANG, Y.; GUAN, Y. Enhanced hydrogenation of ethyl levulinate by Pd-AC doped with Nb₂O₅. **Green Chem.**, vol. 16, n. 8, p. 3951, 2014. DOI: 10.1039/c4gc00972j.
- [125] ZHOU, H.; SONG, J.; FAN, H.; ZHANG, B.; YANG, Y.; HU, J.; ZHU, Q.; HAN, B. Cobalt catalysts: very efficient for hydrogenation of biomass-derived ethyl levulinate to γ -valerolactone under mild conditions. **Green Chemistry**, vol. 16, n. 8, pp. 3870–3875, 2014. ISSN 1463-9262. DOI: 10.1039/c4gc00482e.
- [126] SONG, J.; WU, L.; ZHOU, B.; ZHOU, H.; FAN, H.; YANG, Y.; MENG, Q.; HAN, B. A new porous Zr-containing catalyst with a phenate group: an efficient catalyst for the

- catalytic transfer hydrogenation of ethyl levulinate to γ -valerolactone. **Green Chem.**, vol. 17, n. 3, pp. 1626–1632, 2015. DOI: 10.1039/c4gc02104e.
- [127] HENGNE, A. M.; RODE, C. V. Cu–ZrO₂ nanocomposite catalyst for selective hydrogenation of levulinic acid and its ester to γ -valerolactone. **Green Chemistry**, vol. 14, n. 4, p. 1064, 2012. ISSN 1463-9262. DOI: 10.1039/c2gc16558a.
- [128] LUO, H. Y.; CONSOLI, D. F.; GUNTHER, W. R.; ROMÁN-LESHKOV, Y. Investigation of the reaction kinetics of isolated Lewis acid sites in Beta zeolites for the Meerwein–Ponndorf–Verley reduction of methyl levulinate to γ -valerolactone. **Journal of Catalysis**, vol. 320, n. 0, pp. 198–207, dez. de 2014. ISSN 0021-9517. DOI: 10.1016/j.jcat.2014.10.010.
- [129] NEGAHDAR, L.; AL-SHAAL, M. G.; HOLZHÄUSER, F. J.; PALKOVITS, R. Kinetic analysis of the catalytic hydrogenation of alkyl levulinates to γ -valerolactone. **Chemical Engineering Science**, vol. 158, pp. 545–551, fev. de 2017. DOI: 10.1016/j.ces.2016.11.007.
- [130] LI, F.; FRANCE, L. J.; CAI, Z.; LI, Y.; LIU, S.; LOU, H.; LONG, J.; LI, X. Catalytic transfer hydrogenation of butyl levulinate to γ -valerolactone over zirconium phosphates with adjustable Lewis and Brønsted acid sites. **Applied Catalysis B: Environmental**, vol. 214, pp. 67–77, out. de 2017. DOI: 10.1016/j.apcatb.2017.05.013.
- [131] WANG, R.; WANG, J.; ZI, H.; XIA, Y.; WANG, H.; LIU, X. Catalytic transfer hydrogenation of ethyl levulinate to γ -valerolactone over zirconium (IV) Schiff base complexes on mesoporous silica with isopropanol as hydrogen source. **Molecular Catalysis**, vol. 441, pp. 168–178, nov. de 2017. DOI: 10.1016/j.mcat.2017.07.026.
- [132] XIE, Y.; LI, F.; WANG, J.; WANG, R.; WANG, H.; LIU, X.; XIA, Y. Catalytic transfer hydrogenation of ethyl levulinate to γ -valerolactone over a novel porous Zirconium trimetaphosphate. **Molecular Catalysis**, vol. 442, pp. 107–114, dez. de 2017. DOI: 10.1016/j.mcat.2017.09.011.
- [133] CAI, B.; ZHOU, X.-C.; MIAO, Y.-C.; LUO, J.-Y.; PAN, H.; HUANG, Y.-B. Enhanced Catalytic Transfer Hydrogenation of Ethyl Levulinate to γ -Valerolactone over a Robust Cu–Ni Bimetallic Catalyst. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, vol. 5, n. 2, pp. 1322–1331, dez. de 2016. DOI: 10.1021/acssuschemeng.6b01677.
- [134] KONG, X.; WU, S.; JIN, Y.; LIU, L.; LIU, J. Continuous Hydrogenation of Ethyl Levulinate to γ -Valerolactone over Cu–Zn/ZrO₂ Catalyst with Alumina Binder. **Energy & Fu-**

- els, vol. 31, n. 11, pp. 12232–12237, out. de 2017. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.7b02140.
- [135] HEERES, H.; HANDANA, R.; CHUNAI, D.; RASRENDRA, C. B.; GIRISUTA, B.; HEERES, H. J. Combined dehydration/(transfer)-hydrogenation of C6-sugars (D-glucose and D-fructose) to γ -valerolactone using ruthenium catalysts. **Green Chem.**, vol. 11, n. 8, p. 1247, 2009. DOI: 10.1039/b904693c.
- [136] QI, L.; HORVÁTH, I. T. Catalytic Conversion of Fructose to γ -Valerolactone in γ -Valerolactone. **ACS Catalysis**, vol. 2, n. 11, pp. 2247–2249, nov. de 2012. DOI: 10.1021/cs300428f.
- [137] BUI, L.; LUO, H.; GUNTHER, W. R.; ROMÁN-LESHKOV, Y. Domino Reaction Catalyzed by Zeolites with Brønsted and Lewis Acid Sites for the Production of γ -Valerolactone from Furfural. **Angew. Chem. Int. Ed.**, vol. 52, n. 31, pp. 8022–8025, jun. de 2013. ISSN 1521-3773. DOI: 10.1002/anie.201302575.
- [138] HENGNE, A. M.; KAMBLE, S. B.; RODE, C. V. Single pot conversion of furfuryl alcohol to levulinic esters and γ -valerolactone in the presence of sulfonic acid functionalized ILs and metal catalysts. **Green Chem.**, vol. 15, n. 9, p. 2540, 2013. DOI: 10.1039/c3gc41098f.
- [139] ZHU, S.; XUE, Y.; GUO, J.; CEN, Y.; WANG, J.; FAN, W. Integrated Conversion of Hemicellulose and Furfural into γ -Valerolactone over Au/ZrO₂ Catalyst Combined with ZSM-5. **ACS Catalysis**, vol. 6, n. 3, pp. 2035–2042, mar. de 2016. ISSN 2155-5435. DOI: 10.1021/acscatal.5b02882.
- [140] HAYES, D. J.; FITZPATRICK, S.; HAYES, M. H. B.; ROSS, J. R. H. The Biofine Process– Production of Levulinic Acid, Furfural, and Formic Acid from Lignocellulosic Feedstocks. In: _____. **Biorefineries-Industrial Processes and Products**. [S.I.]: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2008. pp. 139–164. DOI: 10.1002/9783527619849.ch7.
- [141] BOZELL, J. J.; MOENS, L.; ELLIOTT, D.; WANG, Y.; NEUENSCWANDER, G.; FITZPATRICK, S.; BILSKI, R.; JARNEFELD, J. Production of levulinic acid and use as a platform chemical for derived products. **Resources, Conservation and Recycling**, vol. 28, n. 3-4, pp. 227–239, fev. de 2000. DOI: 10.1016/s0921-3449(99)00047-6.
- [142] **Levulinic Safety Data Sheet**. GF Biochemicals. Set. de 2015. disp. em: <http://www.gfbiochemicals.com/_media/Document/2015/9/21/ACIDO%20LEVULINICO_sds_ENG_rev3.pdf>. Acesso em: 1 de jul. de 2018. version 3.

- [143] RACKEMANN, D. W.; DOHERTY, W. O. The conversion of lignocellulosics to levulinic acid. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, vol. 5, n. 2, pp. 198–214, jan. de 2011. ISSN 1932-104X. DOI: 10.1002/bbb.267.
- [144] CHANDEL, A.; SILVEIRA, M. **Advances in Sugarcane Biorefinery: Technologies, Commercialization, Policy Issues and Paradigm Shift for Bioethanol and By-Products**. [S.I.]: Elsevier Science, 2017. ISBN 9780128045442.
- [145] MUKHERJEE, A.; DUMONT, M.-J.; RAGHAVAN, V. Review: Sustainable production of hydroxymethylfurfural and levulinic acid: Challenges and opportunities. **Biomass and Bioenergy**, vol. 72, pp. 143–183, jan. de 2015. DOI: 10.1016/j.biombioe.2014.11.007.
- [146] VICTOR, A.; PULIDINDI, I. N.; GEDANKEN, A. Levulinic acid production from *Cicer arietinum*, cotton, *Pinus radiata* and sugarcane bagasse. **RSC Adv.**, vol. 4, n. 84, pp. 44706–44711, 2014. ISSN 2046-2069. DOI: 10.1039/C4RA06246A.
- [147] HU, X.; WANG, S.; WESTERHOF, R. J. M.; WU, L.; SONG, Y.; DONG, D.; LI, C. Z. Acid-catalyzed conversion of C6 sugar monomer/oligomers to levulinic acid in water, tetrahydrofuran and toluene: Importance of the solvent polarity. **Fuel**, vol. 141, n. 0, pp. 56–63, 2015. ISSN 0016-2361. DOI: 10.1016/j.fuel.2014.10.034.
- [148] LIGUORI, F.; MORENO-MARRODAN, C.; BARBARO, P. Environmentally friendly synthesis of γ -valerolactone by direct catalytic conversion of renewable sources. **ACS Catalysis**, vol. 5, n. 3, pp. 1882–1894, mar. de 2015. ISSN 2155-5435. DOI: 10.1021/cs501922e.
- [149] ANTONETTI, C.; LICURSI, D.; FULIGNATI, S.; VALENTINI, G.; GALLETTI, A. R. New Frontiers in the Catalytic Synthesis of Levulinic Acid: From Sugars to Raw and Waste Biomass as Starting Feedstock. **Catalysts**, vol. 6, n. 12, p. 196, dez. de 2016. DOI: 10.3390/catal6120196.
- [150] SPARKS, D. L. 3 - Chemistry of Soil Organic Matter. In: _____. **Environmental Soil Chemistry (Second Edition)**. Ed. Second Edition. Burlington: Academic Press, 2003. pp. 75–113. DOI: 10.1016/B978-012656446-4/50003-7. ISBN 978-0-12-656446-4.
- [151] MIKA, L. T.; CSÉFALVAY, E.; NÉMETH, Á. Catalytic Conversion of Carbohydrates to Initial Platform Chemicals: Chemistry and Sustainability. **Chemical Reviews**, vol. 118, n. 2, pp. 505–613, 2018. DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00395. PMID: 29155579.

- [152] HAMMOND, C. Intensification studies of heterogeneous catalysts: probing and overcoming catalyst deactivation during liquid phase operation. **Green Chem.**, vol. 19, pp. 2711–2728, 2017. DOI: 10.1039/C7GC00163K.
- [153] LANGE, J.-P. Renewable Feedstocks: The Problem of Catalyst Deactivation and its Mitigation. **Angewandte Chemie International Edition**, vol. 54, n. 45, pp. 13186–13197, 2015. ISSN 1521-3773. DOI: 10.1002/anie.201503595.
- [154] TOMINAGA, K.-i.; MORI, A.; FUKUSHIMA, Y.; SHIMADA, S.; SATO, K. Mixed-acid systems for the catalytic synthesis of methyl levulinate from cellulose. **Green Chemistry**, vol. 13, n. 4, p. 810, 2011. ISSN 1463-9262. DOI: 10.1039/c0gc00715c.
- [155] MAKING LEVULINIC ACID HAPPEN. GF Biochemicals. Brochure.
- [156] DENG, J.; WANG, Y.; PAN, T.; XU, Q.; GUO, Q. X.; FU, Y. Conversion of carbohydrate biomass to γ -valerolactone by using water-soluble and reusable iridium complexes in acidic aqueous media. **ChemSusChem**, vol. 6, n. 7, pp. 1163–1167, jun. de 2013. ISSN 1864-5631. DOI: 10.1002/cssc.201300245.
- [157] HENGNE, A. M.; KADU, B. S.; BIRADAR, N. S.; CHIKATE, R. C.; RODE, C. V. Transfer hydrogenation of biomass-derived levulinic acid to γ -valerolactone over supported Ni catalysts. **RSC Adv.**, vol. 6, n. 64, pp. 59753–59761, 2016. ISSN 2046-2069. DOI: 10.1039/C6RA08637C.
- [158] DAI, N.; SHANG, R.; FU, M.; FU, Y. Transfer hydrogenation of ethyl levulinate to γ -valerolactone catalyzed by iron complexes. **Chinese Journal of Chemistry**, vol. 33, n. 4, pp. 405–408, mar. de 2015. ISSN 1614-7065. DOI: 10.1002/cjoc.201500035.
- [159] UPARE, P. P.; JEONG, M. G.; HWANG, Y. K.; KIM, D. H.; KIM, Y. D.; HWANG, D. W.; LEE, U. H.; CHANG, J. S. Nickel-promoted copper-silica nanocomposite catalysts for hydrogenation of levulinic acid to lactones using formic acid as a hydrogen feeder. **Applied Catalysis A: General**, vol. 491, n. 0, pp. 127–135, fev. de 2015. ISSN 0926-860X. DOI: 10.1016/j.apcata.2014.12.007.
- [160] ORTIZ-CERVANTES, C.; FLORES-ALAMO, M.; GARCÍA, J. J. Hydrogenation of Biomass-Derived Levulinic Acid into γ -Valerolactone Catalyzed by Palladium Complexes. **ACS Catalysis**, vol. 5, n. 3, pp. 1424–1431, mar. de 2015. ISSN 2155-5435. DOI: 10.1021/cs5020095.

- [161] FÁBOS, V.; MIKA, L. T.; HORVÁTH, I. T. Selective Conversion of Levulinic and Formic Acids to γ -Valerolactone with the Shvo Catalyst. **Organometallics**, vol. 33, n. 1, pp. 181–187, jan. de 2014. DOI: 10.1021/om400938h.
- [162] PENG, L.; LIN, L.; LI, H.; YANG, Q. Conversion of carbohydrates biomass into levulinate esters using heterogeneous catalysts. **Applied Energy**, vol. 88, n. 12, pp. 4590–4596, 2011. ISSN 0306-2619. DOI: 10.1016/j.apenergy.2011.05.049.
- [163] PENG, L.; LIN, L.; ZHANG, J.; SHI, J.; LIU, S. Solid acid catalyzed glucose conversion to ethyl levulinate. **Applied Catalysis A: General**, vol. 397, n. 1-2, pp. 259–265, 2011. ISSN 0926-860X. DOI: 10.1016/j.apcata.2011.03.008.
- [164] PENG, L.; LIN, L.; LI, H. Extremely low sulfuric acid catalyst system for synthesis of methyl levulinate from glucose. **Industrial Crops and Products**, vol. 40, n. 1, pp. 136–144, nov. de 2012. ISSN 0926-6690. DOI: 10.1016/j.indcrop.2012.03.007.
- [165] HU, X.; LIEVENS, C.; LARCHER, A.; LI, C. Z. Reaction pathways of glucose during esterification: Effects of reaction parameters on the formation of humin type polymers. **Bioresource Technology**, vol. 102, n. 21, pp. 10104–10113, nov. de 2011. ISSN 0960-8524. DOI: 10.1016/j.biortech.2011.08.040.
- [166] XU, G.; CHANG, C.; FANG, S.; MA, X. Cellulose reactivity in ethanol at elevated temperature and the kinetics of one-pot preparation of ethyl levulinate from cellulose. **Renewable Energy**, vol. 78, n. 0, pp. 583–589, jun. de 2015. ISSN 1879-0682. DOI: 10.1016/j.renene.2015.01.054.
- [167] SINGH, U. K.; VANNICE, M. A. Kinetics of liquid-phase hydrogenation reactions over supported metal catalysts - A review. **Applied Catalysis A: General**, vol. 213, n. 1, pp. 1–24, 2001. ISSN 0926-860X. DOI: 10.1016/S0926-860X(00)00885-1.
- [168] SANTEN, R. A. van; NEUROCK, M. Mechanisms for Aqueous Phase Heterogeneous Catalysis and Electrocatalysis; A Comparison with Heterogeneous Catalytic Reactions. In: _____. **Molecular Heterogeneous Catalysis**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, jan. de 2007. cap. 6, pp. 267–312. DOI: 10.1002/9783527610846.ch6. ISBN 9783527610846.
- [169] ESTEVEZ, C. Chapter 10 Sustainable Solutions - Green Solvents for Chemistry. In: _____. **Sustainable Solutions for Modern Economies**. [S.I.]: The Royal Society of Chemistry, 2009. pp. 407–424. DOI: 10.1039/9781847552686-00407. ISBN 978-1-84755-905-0.

- [170] TAN, J.; CUI, J.; DENG, T.; CUI, X.; DING, G.; ZHU, Y.; LI, Y. Water-promoted hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone on supported ruthenium catalyst. **ChemCatChem**, vol. 7, n. 3, pp. 508–512, dez. de 2015. ISSN 1867-3899. DOI: 10.1002/cctc.201402834.
- [171] ZHANG, Z. **Synthesis of γ -Valerolactone from Carbohydrates and its Applications**. Wiley-VCH Verlag, jan. de 2016. DOI: 10.1002/cssc.201501089.
- [172] YAN, K.; LAFLEUR, T.; JARVIS, C.; WU, G. Clean and selective production of γ -valerolactone from biomass-derived levulinic acid catalyzed by recyclable Pd nanoparticle catalyst. **Journal of Cleaner Production**, vol. 72, n. 0, pp. 230–232, jun. de 2014. ISSN 0959-6526. DOI: 10.1016/j.jclepro.2014.02.056.
- [173] YAN, K.; LAFLEUR, T.; WU, G.; LIAO, J.; CENG, C.; XIE, X. Highly selective production of value-added γ -valerolactone from biomass-derived levulinic acid using the robust Pd nanoparticles. **Applied Catalysis A: General**, vol. 468, n. 0, pp. 52–58, nov. de 2013. ISSN 0926-860X. DOI: 10.1016/j.apcata.2013.08.037.
- [174] LI, W.; FAN, G.; YANG, L.; LI, F. Highly Efficient Vapor-Phase Hydrogenation of Biomass-Derived Levulinic Acid Over Structured Nanowall-Like Nickel-Based Catalyst. **ChemCatChem**, vol. 8, n. 16, pp. 2724–2733, ago. de 2016. ISSN 1867-3880. DOI: 10.1002/cctc.201600524.
- [175] YANG, Y.; GAO, G.; ZHANG, X.; LI, F. Facile fabrication of composition-tuned Ru-Ni bimetallics in ordered mesoporous carbon for levulinic acid hydrogenation. **ACS Catalysis**, vol. 4, n. 5, pp. 1419–1425, mai. de 2014. ISSN 2155-5435. DOI: 10.1021/cs401030u.
- [176] WETTSTEIN, S. G.; BOND, J. Q.; ALONSO, D. M.; PHAM, H. N.; DATYE, A. K.; DUMESIC, J. A. RuSn bimetallic catalysts for selective hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone. **Applied Catalysis B: Environmental**, vol. 117-118, n. 0, pp. 321–329, mai. de 2012. ISSN 0926-3373. DOI: 10.1016/j.apcatb.2012.01.033.
- [177] LERCHER, J. A.; GRÜNDLING, C.; EDER-MIRTH, G. Infrared studies of the surface acidity of oxides and zeolites using adsorbed probe molecules. **Catalysis Today**, vol. 27, n. 3-4, pp. 353–376, fev. de 1996. DOI: 10.1016/0920-5861(95)00248-0.
- [178] DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. **Surface Science Reports**, vol. 48, n. 5-8, pp. 53–229, jan. de 2003. ISSN 0167-5729. DOI: 10.1016/S0167-5729(02)00100-0.

- [179] BOURIKAS, K.; KORDULIS, C.; LYCOURGHOTIS, A. Titanium Dioxide (Anatase and Rutile): Surface Chemistry, Liquid–Solid Interface Chemistry, and Scientific Synthesis of Supported Catalysts. **Chemical Reviews**, vol. 114, n. 19, pp. 9754–9823, out. de 2014. DOI: 10.1021/cr300230q.
- [180] BAGHERI, S.; JULKAPLI, N. M.; HAMID, S. B. A. Titanium Dioxide as a Catalyst Support in Heterogeneous Catalysis. **The Scientific World Journal**, vol. 2014, pp. 1–21, 2014. DOI: 10.1155/2014/727496.
- [181] MORTERRA, C. An infrared spectroscopic study of anatase properties. Part 6.— Surface hydration and strong Lewis acidity of pure and sulphate-doped preparations. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases**, vol. 84, n. 5, p. 1617, 1988. DOI: 10.1039/f19888401617.
- [182] ISHIKAWA, S.; JONES, D. R.; IQBAL, S.; REECE, C.; MORGAN, D. J.; WILLOCK, D. J.; MIEDZIAK, P. J.; BARTLEY, J. K.; EDWARDS, J. K.; MURAYAMA, T.; UEDA, W.; HUTCHINGS, G. J. Identification of the catalytically active component of Cu–Zr–O catalyst for the hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone. **Green Chemistry**, vol. 19, n. 1, pp. 225–236, 2017. DOI: 10.1039/c6gc02598f.
- [183] HARVEY, A. H.; SMITH, F. L. Avoid Common Pitfalls when using Henry’s Law. **Chemical Engineering Progress**, vol. 103, n. Chemical Engineering Progress, 2007.
- [184] SANDER, R. Compilation of Henry’s law constants (version 4.0) for water as solvent. **Atmospheric Chemistry and Physics**, vol. 15, n. 8, pp. 4399–4981, abr. de 2015. DOI: 10.5194/acp-15-4399-2015.
- [185] HIMMELBLAU, D. M. Solubilities of Inert Gases in Water. 0° C. to Near the Critical Point of Water. **Journal of Chemical & Engineering Data**, vol. 5, n. 1, pp. 10–15, jan. de 1960. DOI: 10.1021/je60005a003.
- [186] THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, vol. 87, n. 9-10, pp. 1051–1069, jan. de 2015. ISSN 1365-3075. DOI: 10.1515/pac-2014-1117.
- [187] **E-Handbook of Statistical Methods**. NIST/SEMATECH. disp. em: <<https://www.itl.nist.gov/div898/handbook/pri/section3/pri3361.htm>>. Acesso em: 11 de jan. de 2018. 5.3.3.6.1. Central Composite Designs (CCD).

- [188] WONG, C. Y. Y.; CHOI, A. W.-T.; LUI, M. Y.; FRIDRICH, B.; HORVÁTH, A. K.; MIKA, L. T.; HORVÁTH, I. T. Stability of gamma-valerolactone under neutral, acidic, and basic conditions. **Structural Chemistry**, vol. 28, n. 2, pp. 423–429, 1 de abr. de 2017. ISSN 1572-9001. DOI: 10.1007/s11224-016-0887-6.
- [189] ENGLEZOS, P.; KALOGERAKIS, N. Statistical Inferences. In: _____. **Applied Parameter Estimation for Chemical Engineers**. [S.I.]: Informa {UK} Limited, 2000. DOI: 10.1201/9780203904695.ch11.
- [190] MOTULSKY, H.; CHRISTOPOULOS, A. **Fitting Models to Biological Data Using Linear and Nonlinear Regression: A Practical Guide to Curve Fitting**. [S.I.]: Oxford University Press, USA, 2004. ISBN 9780195171808.
- [191] ENGLEZOS, P.; KALOGERAKIS, N. Appendix 1. In: _____. **Applied Parameter Estimation for Chemical Engineers**. [S.I.]: Informa {UK} Limited, 2000. DOI: 10.1201/9780203904695.ax1.
- [192] JONES, E.; OLIPHANT, T.; PETERSON, P. et al. **SCIPY: Open source scientific tools for Python**. 2001–.
- [193] WALT, S. van der; COLBERT, S. C.; VAROQUAUX, G. The NumPy Array: A Structure for Efficient Numerical Computation. **Computing in Science & Engineering**, vol. 13, n. 2, pp. 22–30, mar. de 2011. DOI: 10.1109/mcse.2011.37.
- [194] HUNTER, J. D. Matplotlib: A 2D Graphics Environment. **Computing in Science & Engineering**, vol. 9, n. 3, pp. 90–95, 2007. DOI: 10.1109/MCSE.2007.55.
- [195] NEWVILLE M. Stensitzki T., A. D. B.; A., I. LMFIT: Non-Linear Least-Square Minimization and Curve-Fitting for Python. **Zenodo**, set. de 2014. DOI: 10.5281/zenodo.11813.
- [196] LSODA, ORDINARY DIFFERENTIAL EQUATION SOLVER FOR STIFF OR NON-STIFF SYSTEM. Disp. em: <<http://www.oecd-nea.org/tools/abstract/detail/uscd1227>>. Acesso em: 13 de jan. de 2018.
- [197] MINPACK: numerical library for function minimization and least-squares solutions. 13 de jan. de 2018. disp. em: <<https://www.math.utah.edu/software/minpack.html>>. Acesso em: 13 de jan. de 2018.
- [198] DINNEBIER, R. E.; BILLINGE, S. J. L., (ed.). **Powder Diffraction**. Cambridge: Royal Society of Chemistry, mar. de 2008. DOI: 10.1039/9781847558237. ISBN 978-0-85404-231-9.

- [199] ANDERSON, J. A.; GARCÍA, M. F. **Supported Metals in Catalysis**. [S.I.]: Imperial College press, dez. de 2011. vol. 11. DOI: 10.1142/p767. (Sér. Catalytic Science Series). ISBN 978-1-84816-677-6.
- [200] BARTHOLOMEW, C. H.; PANNELL, R. B.; BUTLER, J. L. Support and crystallite size effects in CO hydrogenation on nickel. **Journal of Catalysis**, vol. 65, n. 2, pp. 335–347, 1980. ISSN 0021-9517. DOI: 10.1016/0021-9517(80)90311-5.
- [201] PAN, C.-J.; TSAI, M.-C.; SU, W.-N.; RICK, J.; AKALEWORK, N. G.; AGEGNEHU, A. K.; CHENG, S.-Y.; HWANG, B.-J. Tuning/exploiting Strong Metal-Support Interaction (SMSI) in Heterogeneous Catalysis. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, vol. 74, pp. 154–186, mai. de 2017. DOI: 10.1016/j.jtice.2017.02.012.
- [202] ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY. **Chemspider**: Search and share chemistry. Ago. de 2017. disp. em: <<http://www.chemspider.com>>. Acesso em: 18 de mai. de 2015. Chemspider IDs: Ácido levulínico (11091), ácido válerico (7701), α -angêlica lactona (11071), β -angêlica lactona (11070), 2-metil-tetrahydrofurano (7028), ácido 4-hidroxipentanóico (102591), γ -valerolactona (7633).
- [203] PACCHIONI, G. Ketonization of Carboxylic Acids in Biomass Conversion over TiO₂ and ZrO₂ Surfaces: A DFT Perspective. **ACS Catalysis**, vol. 4, n. 9, pp. 2874–2888, jul. de 2014. DOI: 10.1021/cs500791w.
- [204] KAPTEIJN, F.; MOULIJN, J. A. Laboratory Catalytic Reactors: Aspects of Catalyst Testing. In: _____. **Handbook of Heterogeneous Catalysis**. [S.I.]: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008. DOI: 10.1002/9783527610044.hetcat0108. ISBN 9783527610044.
- [205] MADON, R. J.; BOUDART, M. Experimental criterion for the absence of artifacts in the measurement of rates of heterogeneous catalytic reactions. **Ind. Eng. Chem. Fund.**, vol. 21, n. 4, pp. 438–447, nov. de 1982. DOI: 10.1021/i100008a022.
- [206] VANNICE, M. A. **Kinetics of Catalytic Reactions**. [S.I.]: Springer Science + Business Media, 2005. DOI: 10.1007/b136380.
- [207] WEISZ, P. B.; PRATER, C. Interpretation of Measurements in Experimental Catalysis. In: W.G. FRANKENBURG, V. K.; RIDEAL, E.(ed.). [S.I.]: Academic Press, 1954. vol. 6, pp. 143–196. DOI: 10.1016/S0360-0564(08)60390-9. (Sér. Advances in Catalysis).

- [208] WEISZ, P. B. Diffusivity of Porous Particles. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, vol. 11, n. 1_2, pp. 1–15, abr. de 1957. DOI: 10.1524/zpch.1957.11.1_2.001.
- [209] SATTERFIELD, C. N.; COLTON, C. K.; PITCHER, W. H. Restricted diffusion in liquids within fine pores. **AIChE Journal**, vol. 19, n. 3, pp. 628–635, mai. de 1973. DOI: 10.1002/aic.690190332.
- [210] SCHMELZER, J. W. P.; ZANOTTO, E. D.; FOKIN, V. M. Pressure dependence of viscosity. **The Journal of Chemical Physics**, vol. 122, n. 7, 074511, 2005. DOI: 10.1063/1.1851510.
- [211] IHMELS, E. C.; GMEHLING, J. **International Journal of Thermophysics**, vol. 23, n. 3, pp. 709–743, 2002. DOI: 10.1023/A:1015467523844.
- [212] LOMBA, L.; GINER, B.; BANDRES, I.; LAFUENTE, C.; PINO, M. a. R. Physicochemical properties of green solvents derived from biomass. **Green Chem.**, vol. 13, pp. 2062–2070, 2011. DOI: 10.1039/C0GC00853B.
- [213] MUKHERJEE, S.; VANNICE, M. Solvent effects in liquid-phase reactionsI. Activity and selectivity during citral hydrogenation on Pt/SiO₂ and evaluation of mass transfer effects. **Journal of Catalysis**, vol. 243, n. 1, pp. 108–130, out. de 2006. DOI: 10.1016/j.jcat.2006.06.021.
- [214] ROBERTS, G. L.; FIELD, F. H. The Absorption Spectra of Certain Nickel(II) and Cobalt(II) Complex Ions¹. **Journal of the American Chemical Society**, vol. 72, n. 9, pp. 4232–4235, set. de 1950. DOI: 10.1021/ja01165a112.

Apêndices

A Testes catalíticos preliminares

Os testes catalíticos apresentados no Capítulo 4 foram realizados seguindo a metodologia de fornecimento do hidrogênio antes do aquecimento do reator, como explicado na Seção 3.4. A seleção dessa estratégia foi resultado do estudo da estabilidade dos catalisadores de níquel em condição de reação, de acordo com o explicado na seção 3.2. Os resultados dos estudos de estabilidade são também apresentados no Capítulo 4.

Neste apêndice são apresentados os resultados que foram obtidos prévios à mudança da metodologia sobre o fornecimento do hidrogênio. Portanto, os resultados aqui servem de parâmetro de comparação entre a metodologia de fornecer o hidrogênio antes ou depois de aquecido o reator.

A.1 Metodologia

A.1.1 Testes de atividade catalítica

Os testes foram realizados com intuito de avaliar a influência do teor de níquel na atividade catalítica dos catalisadores. Foram estudados catalisadores com teores de níquel igual a 18 %, 21 % e 35 % sobre titânia anatásio (TiO_2). As amostras foram previamente reduzidas a 320 °C por 3 h sob fluxo de 50 mL de H_2/He ($\varphi_{\text{H}_2} = 10\%$). O procedimento foi similar ao descrito na Seção 3.1.4, salvo a diferenças na temperatura e tempo de redução. Estes catalisadores foram referenciados como 18Ni-TiO₂-320, 21Ni-TiO₂-320 e 35Ni-TiO₂-320.

Os testes catalíticos foram realizados seguindo um procedimento diferente ao apresentado no Capítulo 3. As diferenças foram o instante no qual foi fornecido o hidrogênio; a velocidade de agitação durante o período de aquecimento e a massa de catalisador utilizada.

Os testes catalíticos foram realizados em reator de liga Hastelloy C (PARR, modelo 4566) com copo de teflon e capacidade igual a 240 mL. O reator foi operado em forma semi-batelada. Primeiramente, 100 mL de solução de ácido levulínico foram colocados no reator junto com o catalisador. O reator foi aquecido por jaqueta elétrica com taxa de 6 °C/min até a temperatura de reação. Durante o aquecimento a velocidade de agitação foi de 200 rpm. Após atingido

a temperatura de reação a velocidade de agitação foi elevada para 800 rpm e entrada do hidrogênio foi aberta. Esse instante foi considerado como o início da reação e a pressão de hidrogênio mantida em 5,5 MPa. No caso dos resultados apresentados no Capítulo 4, o fornecimento de hidrogênio foi realizado antes do aquecimento.

Catalisador comercial: 5% de Ru/C

O catalisador comercial 5%Ru/C foi utilizado para comparação do desempenho catalítico na hidrogenação do ácido levulínico com os catalisadores sintetizados neste trabalho. Uma massa de 1,0 g do material 5% Ru/C foi seco sob fluxo de hélio a 150 °C e posteriormente tratado sob fluxo de 50 mL/min de hidrogênio em hélio ($\varphi_{\text{H}_2} = 10\%$) durante 4 h a 400 °C.

A.2 Caracterização do catalisador

Os catalisadores antes e depois da reação catalítica foram caracterizados por difração de raios-X, segundo metodologia explicada no Capítulo 3.

A.3 Resultados

A.3.1 Testes de atividade catalítica

Os resultados dos testes catalíticos são apresentados na Tabela 22 em termos de concentração de γ -valerolactona. Os valores de rendimento foram calculados considerando a concentração inicial de ácido levulínico igual a 300 mol m^{-3} .

O catalisador Ru/C comercial foi utilizado como um padrão para avaliar-se se a instrumentação usada bem como os procedimentos empregados na reação catalítica estava correta e forneceriam resultados do desempenho dos catalisadores de forma correta. O sistema Ru/C tem sido amplamente estudado na literatura devido a elevada atividade catalítica na reação de hidrogenação de ácido levulínico para γ -valerolactona em água [1–3]. Conforme mostrado na Tabela B.1, o rendimento de γ -valerolactona após 3 h de reação foi 73%, com conversão completa do ácido levulínico (seletividade de 73%). Não foram realizados testes adicionais com rutênio e prosseguiu-se com a avaliação de catalisadores de níquel na mesma condição de reação.

Tabela 22 – Resultados dos testes catalíticos com os catalisadores 18Ni-TiO₂, 21Ni-TiO₂ e 35Ni-TiO₂ e Ru/C

Catalisador	Rendimento a γ -valerolactona / %		
	Tempo de reação/h		
	1	2	3
Branco	n.d	n.d	2
5Ru/C	n.d	n.d	73
18Ni-TiO ₂ -320	20	n.d	41
21Ni-TiO ₂ -320	24	n.d	50
35Ni-TiO ₂ -320	47	71	n.d

A massa do catalisador Ru/C foi 0,500 g.

Fonte: Autor.

Tabela 23 – Tamanho médio de cristalito de níquel dos catalisadores dos catalisadores com teor de níquel de 21 % e 35 % no suporte TiO₂

Catalisador	<i>Fresh</i> / nm	Após reação / nm
21Ni-TiO ₂ -320	13	52
35Ni-TiO ₂ -320	19	47

Determinados segundo Equações de Scherrer da análise por XRD antes e depois da reação catalítica, (Erro \pm 1nm).

Fonte: Autor

Inicialmente foram realizados testes catalíticos com catalisadores com teores mássicos de de níquel de 18 % e 21 %. O rendimento de γ -valerolactona após 3 h de reação foram inferiores a 50 % (Tab. 22). Embora o catalisador de níquel mostrasse ser ativo na reação, visualmente observou-se uma mudança significativa na coloração do catalisador, que passou de preta no material *fresh* a uma coloração cinza após o teste catalítico. Esses resultados mostraram indícios de desativação do catalisador. Então partiu-se para os testes com o catalisador 35Ni-TiO₂-320, com maior teor de níquel. Esse catalisador 35Ni-TiO₂-320 apresentou melhor rendimento de γ -valerolactona, 71 % após 2 h de reação, sem conversão completa do ácido levulínico. No entanto, o catalisador de 35 % de níquel apresentou mudança de cor similar à apresentada pelos outros catalisadores.

Análises por difração de raios-X foram realizados para avaliar as mudanças estruturais no catalisador. Os tamanhos médios de cristalito de níquel dos catalisadores de teores mássicos de 21 % e 35 % são apresentados na Tabela 23 para os materiais antes e depois da reação.

A análise por difração de raios-X mostrou que todos os materiais apresentaram um

aumento no tamanho médio de cristalito de níquel durante o teste catalítico. Os catalisadores fresh apresentaram tamanho médio de 13 nm e 19 nm, para os teores de níquel de 21 % e 35 %, respectivamente. Após reação o tamanho médio de cristalito esteve entre 45 nm to 52 nm.

B Efeitos da transferência de massa

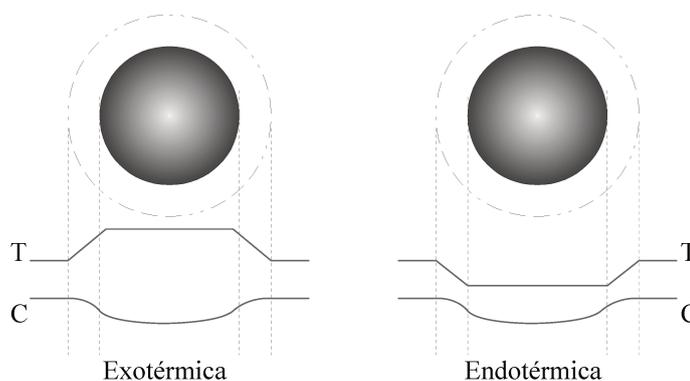
B.1 Introdução

Em catálise heterogênea a reação acontece na superfície de um sólido e dado que os reagentes são consumidos, existirá uma diminuição da concentração destes perto da superfície do catalisador em comparação com a concentração no seio do fluido. Se a taxa de reação for maior que a taxa na qual o reagente difunde, desde o seio do fluido até a superfície do catalisador, será formado um gradiente de concentração e a reação estará limitada pela transferência de massa [204].

Um fenômeno similar acontece com a temperatura, se a reação for endotérmica ou exotérmica [204], Figura 34. Se existirem limitações por transferência de energia, a temperatura na superfície do catalisador, na qual ocorre a reação, será diferente da temperatura no seio do fluido, que é a geralmente medida. No caso de reações exotérmicas, o aumento da temperatura elevará a taxa de reação na superfície e possibilitará que em determinadas condições a taxa de reação seja maior à taxa da transferência de massa. Nessa condição, o sistema não estará em regime cinético, ou seja, estará limitado pela transferência de massa [205].

A transferência de massa e energia é dividida em extrapartícula e intrapartícula. A primeira ocorre entre o seio do fluido e a partícula sólida. Enquanto a segunda acontece dentro dos poros do sólido.

Figura 34 – Gradientes de temperatura e concentração para reações exotérmicas e endotérmicas.



Fonte: Adaptado de Kapteijn e Moulijn [204]

No caso do sistema estudado⁶ a limitação por transferência de energia extrapartícula é facilmente evitada. A fase líquida favorece a transferência de energia e a condição de isotermicidade é facilmente conseguida com agitação, favorecida pela baixa capacidade do reator em batelada na escala de laboratório. Por outro lado, a transferência de energia intrapartícula dependerá da adsorção/reação sobre a superfície do catalisador e do tamanho da partícula. Esta limitação é minimizada usando partículas de menor tamanho [206].

Um método para avaliar a transferência de massa extrapartícula em reatores agitados está baseado no fato que a taxa de reação é diretamente proporcional a massa de catalisador. Portanto, se não existirem limitações por transferência de massa extrapartícula, quando a massa de catalisador é duplicada, a taxa de reação deverá ser duplicada [205].

Por outro lado, existem diferentes metodologias que permitem avaliar as restrições por transferência de massa intrapartícula. Singh e Vannice [167], na revisão sobre estudos cinéticos de hidrogenação em fase líquida sobre metais suportados, recomendam utilizar o método de Weisz-Prater (1954), o módulo de Thiele ou o método de Madon-Boudart (1982). Este último permite avaliar as limitações tanto por transferência de massa (intra e extra partícula) como de energia.

No sistema que foi estudado o método de Weisz e Prater se apresenta como o mais adequado para a determinação dos efeitos da transferência de massa intrapartícula. Considerou-se que os efeitos da transferência de energia foram menos limitantes, ao considerar o meio líquido, o tamanho da partícula do catalisador e o tipo de reator.

O trabalho de Weisz [208] propõe um fator em função de parâmetros medíveis que garante a ausência de efeitos de transferência de massa intrapartícula para uma reação isotérmica de segunda ordem ou menor.

$$\Phi_{WP} = r_{obs} \frac{1}{c_{is}} \frac{R_p^2}{D_f} \leq 0,3 \quad (141)$$

Com R_p o diâmetro da partícula de catalisador, r_{obs} a taxa de reação observada, c_{is} a concentração do soluto na superfície do sólido e D_f a difusividade efetiva do soluto nos poros da partícula sólida.

Se as condições de reação garantirem a ausência de transferência de massa extrapartícula⁷, a concentração próxima à superfície/fluido (c_{is}) poderá ser considerada igual a do seio

⁶Sistema gás/líquido/sólido em reator em batelada com agitação

⁷Método explicado anteriormente

do fluido, (c_0). O tamanho da partícula do sólido pode ser estimado facilmente peneirando o material.

A maior dificuldade no cálculo do critério de Weisz e Prater está na determinação da difusividade efetiva dos reagentes nos poros do catalisador. Vannice [206, p. 71] apresenta uma metodologia para estimar a difusividade efetiva, nesse trabalho foi usado como exemplo a reação de hidrogenação de citral em fase líquida com diversos solventes.

Satterfield, Colton e Pitcher [209] determinaram uma relação simples entre a difusividade efetiva e a difusividade no seio do solvente, que depende unicamente da relação do raio do soluto e o raio médio dos poros do sólido ($\lambda = r_s/r_p$), para o caso específico no qual o soluto não adsorve no sólido (Equação 142). Embora este não seja o caso dos catalisadores, os autores determinaram que para o caso de solutos com adsorção no sólido a difusividade efetiva será inferior ao compará-la com um soluto do mesmo tamanho que não adsorve. Desta forma o valor calculado com a Equação 142 poderia ser utilizado como um limite máximo para a difusividade efetiva do ácido levulínico e hidrogênio.

$$D_f = D_{12} \cdot 10^{-2,0\lambda} \quad (142)$$

A difusividade D_{12} deve ser determinada nas condições da mistura, quer isto dizer deveriam ser considerados todos os reagentes e produtos da reação. No entanto quando a solução é diluída a difusividade pode ser aproximada à difusividade do soluto no solvente puro, esta pode ser determinada segundo a Equação 143 de Wilke e Chang. Nesta Equação M_2 e μ_2 são a massa molar (g mol^{-1}) e a viscosidade do solvente (cp), V_1 é o volume molar do soluto no ponto de ebulição ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$) e T a temperatura (K).

$$D_{12} = \frac{7,4 \times 10^{-8} (2,26M_2)^{0,5} T}{\mu_2 V_1^{0,6}} \quad (143)$$

A Tabela 24 apresenta valores de viscosidade da água em condições similares às condições que serão utilizadas nos testes catalíticos. A volume molar do ácido levulínico no ponto de ebulição (245°C) foi estimado em $122,3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, calculado com extrapolação da Equação dada por Ihmels e Gmehling [211] com os valores de constante reportados por Lomba et al. [212]. Desta forma, a Equação 143 para o caso específico de ácido levulínico em água é reduzida à Equação 144. O volume molar do hidrogênio no ponto de ebulição é $28,6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ [206], pelo tanto a equação da difusividade do hidrogênio na água é dada pela Equação 145.

Tabela 24 – Viscosidade da água em condições similares às utilizadas nos testes catalíticos

Temperatura/°C	Pressão/MPa	viscosidade/(cp)
150	2,5	0,183
150	5,0	0,184
200	2,5	0,134
200	5,0	0,135

Fonte: Schmelzer, Zanotto e Fokin [210]

O raio do hidrogênio molecular reportado por Mukherjee e Vannice [213] é de 0,12 nm. Para o ácido levulínico será considerado 0,365 nm, este último valor é estimado, calculado segundo o volume molar, quando assumida esfericidade da molécula. Com estes valores são definidas as Equações 146 e 147.

$$D_{AL-H_2O} = 2,63 \times 10^{-8} \frac{T}{\mu_{H_2O}} \quad (144)$$

$$D_{H_2-H_2O} = 6,31 \times 10^{-8} \frac{T}{\mu_{H_2O}} \quad (145)$$

$$D_{fAL-H_2O} = 2,63 \times 10^{-8} \frac{T}{\mu_{H_2O}} \cdot 10^{-\frac{0,74}{r_p}} \quad (146)$$

$$D_{fH_2-H_2O} = 6,31 \times 10^{-8} \frac{T}{\mu_{H_2O}} \cdot 10^{-\frac{0,24}{r_p}} \quad (147)$$

Finalmente, para o cálculo do parâmetro de Weisz e Prater é necessário conhecer a concentração do soluto próxima a superfície do sólido. Essa concentração pode ser considerada igual à concentração no seio do fluido devido a agitação e a ausência de efeito de transferência de massa extrapartícula.

O critério Weisz e Prater foi calculado no início da reação, portanto a concentração de ácido levulínico foi a concentração inicial. Para determinar a concentração de hidrogênio foi utilizada a Lei de Henry [185], ou seja, foi considerado que a quantidade do hidrogênio em solução é diretamente proporcional a pressão parcial do hidrogênio. A constante de solubilidade da lei de Henry é dependente da temperatura, essa dependência foi considerada segundo as Equações 148 a 152. Os valores das constantes utilizadas foram $C = -0,1216$, $B = -0,1366$, $C = 0,02155$ e $D = 0,2368$ [185]. Nessas Equações T é a temperatura (K) e H^{xp} é a constante de solubilidade da lei de Henry (1/atm).

$$\bar{T} = T \times 10^{-3} \quad (148)$$

$$\hat{B} = \frac{C \frac{1}{T} + D}{2A} \quad (149)$$

$$\hat{C} = \frac{B \left(\frac{1}{T} \right)^2 + E \frac{1}{T} - 1}{A} \quad (150)$$

$$\log \bar{H} = (\hat{B}^2 - \hat{C})^{1/2} - \hat{B} \quad (151)$$

$$H^{xp} = \frac{1}{\bar{H}} \times 10^{-4} \quad (152)$$

B.2 Metodologia

O efeito da transferência de massa extrapartícula foi avaliado com o método de variação da massa do catalisador. Para tanto foram realizados experimentos nas condições de 200 °C, 5,5 MPa e 290 mol m⁻³ de solução inicial de ácido levulínico. A taxa de agitação foi 800 rpm, a quantidade de catalisador utilizada foi 0,200 g e 0,400 g. Foi determinada a concentração da solução após 1 h de reação e calculada a taxa de reação segundo Equação 153.

$$r_{GVL} = \frac{[GVL]_{1h}}{1h} \quad (153)$$

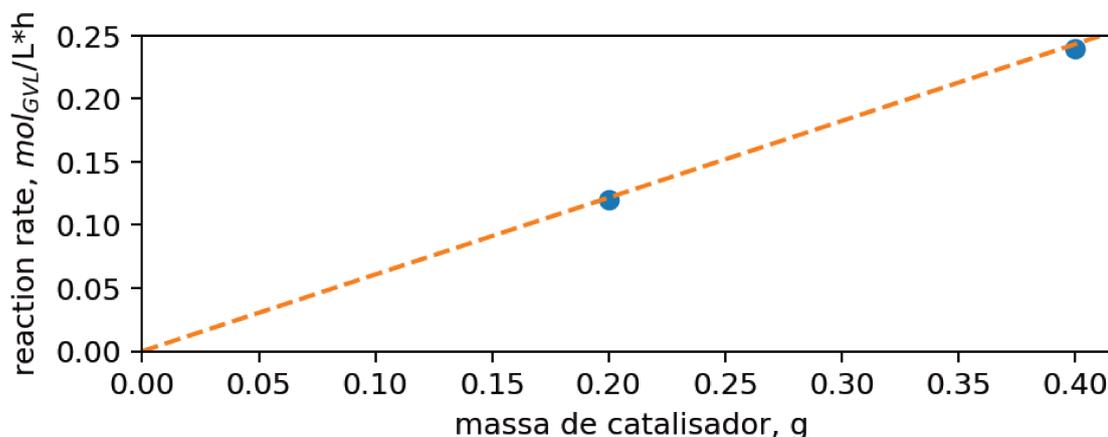
O efeito da transferência de massa intrapartícula foi avaliado com o critério de Weisz e Prater, segundo Equação 141. As partículas do catalisador possuem diâmetros inferiores a 45 µm (por peneiração) e diâmetro de poros em torno de 6 nm, determinado por fisissorção de nitrogênio, resultados apresentados na seção 4.2.2. A taxa de reação observada foi calculada em experimento na condição mais severa que poderia apresentar limitações por transferência de massa intrapartícula. Foi selecionada a condição de 200 °C, 5,5 MPa e solução de concentração de ácido levulínico de 290 mol m⁻³. A massa de catalisador foi 0,400 g de catalisador (35 Ni–TiO₂-400) e a taxa de agitação de 800 rpm. A difusividade efetiva do hidrogênio e do ácido levulínico foi considerada como sendo 50 % do valor calculado com a Equação 142.

B.3 Resultados

A Figura 35 apresenta o resultado da avaliação da transferência de massa extrapartícula. Quando a massa de catalisador foi duplicada (de 0,2 g para 0,4 g) a taxa de reação foi duplicada. Portanto,

foi considerado que o efeito de transferência de massa extrapartícula pode ser negligenciado.

Figura 35 – Efeito da variação da massa de catalisador na taxa de formação da γ -valerolactona.



Fonte: Autor

Por outro lado, a Tabela 25 apresenta os resultados do critério de Weisz e Prater, que avaliaram o efeito da transferência intrapartícula. Inicialmente, o critério foi aplicado na condição mais severa que poderia apresentar limitações por transferência de massa intrapartícula. O resultado desse teste é dado na entrada 1 da Tabela 25. O critério aplicado ao hidrogênio obteve um valor de 0,12, enquanto que o critério aplicado ao ácido levulínico foi de 0,13. Ambos valores foram inferiores ao valor limite, 0,3, recomendado por Weisz e Prater. Desta forma foi considerado que as condições de reação não apresentariam limitações por transferência de massa intrapartícula.

Após realizados toda a série de experimentos descritas na seção 3.4, o critério de Φ_{WP} foi aplicado a cada uma das reações na condição inicial. Os resultados são listados na Tabela 25. Em todas as condições testadas o critério de Weisz e Prater tanto para o ácido Levulínico como do hidrogênio foi inferior a 0,3.

Tabela 25 – Cálculo do critério de Weisz e Prater

	P (30°C)	LA	T	Difusividade efetiva*		Taxa de reação	WP	
	psi	mol m ⁻³	°C	H ₂	AL	mol h ⁻¹ g ⁻¹ L ⁻¹	H ₂	AL
1	3,10	290	200	9,278	2,630	0,721	0,12	0,13
2	2,07	169	175	7,429	2,106	0,023	0,01	0,01
3	1,03	290	175	7,429	2,106	0,065	0,05	0,01
4	2,07	290	175	7,429	2,106	0,149	0,06	0,03
5	2,07	410	175	7,429	2,106	0,154	0,07	0,02
6	3,10	290	175	7,429	2,106	0,182	0,05	0,04
7	3,10	410	200	9,278	2,630	0,536	0,09	0,07
8	1,03	410	200	9,278	2,630	0,364	0,14	0,05
9	1,03	169	200	9,278	2,630	0,361	0,14	0,11
10	2,07	290	200	9,278	2,630	0,328	0,08	0,06
11	3,10	169	200	9,278	2,630	0,543	0,09	0,17
12	1,03	169	150	6,075	1,722	0,065	0,08	0,03
13	3,10	410	150	6,075	1,722	0,083	0,04	0,02
14	3,10	169	150	6,075	1,722	0,110	0,05	0,05
15	2,07	410	150	6,075	1,722	0,040	0,05	0,01
16	2,07	290	150	6,075	1,722	0,060	0,05	0,02

T: Temperatura. H₂: Hidrogênio. LA: Ácido levulínico. *Unidade difusividade efetiva: 10⁻⁸ cm/s.
 Fonte: Autor.

C Quantificação do níquel depositado

Este apêndice apresenta as medidas de quantificação do níquel depositado. Foram utilizadas duas técnicas. A primeira utiliza a quantificação do níquel que permanece remanescente na solução após o procedimento de deposição. Então, por balanço de massa é inferida indiretamente a quantidade de níquel que foi depositada. A segunda técnica foi espectroscopia de raios-X por dispersão em energia, na qual foi caracterizado o material após o processo de redução. Dessa medida foi estimada a proporção entre o níquel suportado e o óxido de titânio.

C.1 Níquel remanescente em solução

C.1.1 Curva de calibração

Foram preparadas soluções (*sol*) de precursor do níquel em concentrações $0,08 \text{ g L}^{-1}$, $0,33 \text{ g L}^{-1}$, $0,66 \text{ g L}^{-1}$, $0,98 \text{ g L}^{-1}$ e $1,31 \text{ g L}^{-1}$ em uma solução aquosa com fração mássica de hidróxido de amônio 10 %. Para cada solução foi realizada a varredura entre os comprimentos de onda 200 nm to 1000 nm no espectrômetro de UV-Vis e determinada a intensidade do pico em 365 nm, referente ao complexo $\text{Ni}-(\text{NH}_3)_n$ [214]. A solução de hidróxido de amônio favorece a formação desse complexo. A curva de calibração é dada pela Equação 154. A partir da curva de calibração foi determinado o valor do parâmetro b igual a $(0,067 \pm 0,001) \text{ L/g}$.

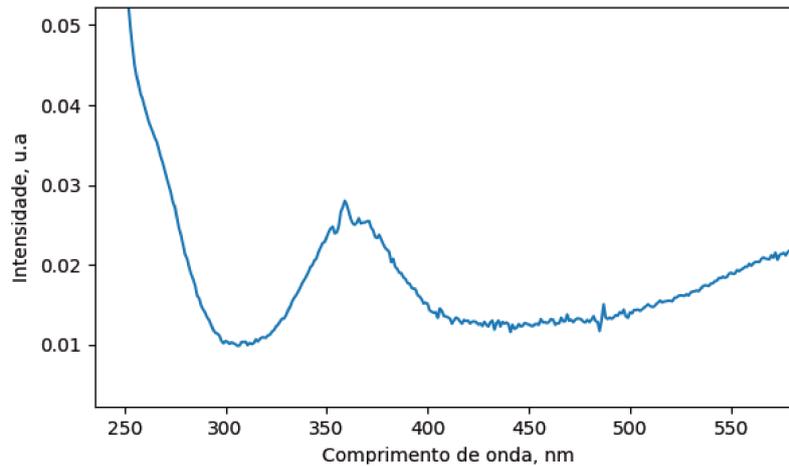
$$I_{\text{Ni-NH}_3, \text{sol}_i} = b \times c_{\text{Ni}, \text{sol}_i} \quad (154)$$

C.1.2 Quantificação

A partir da solução remanescente da deposição de níquel, uma alíquota de 2 mL foi centrifugada a 11000 rpm para remoção de possíveis sólidos suspensos. A 850 μL da solução centrifugada foram adicionados 150 μL de solução aquosa de hidróxido de amônio, ($w_{\text{NH}_4\text{OH}} = 30 \%$). Essa solução foi analisada por espectroscopia no UV-Vis (seção 3.3.4). A concentração do níquel em solução foi realizada segunda curva de calibração determinada no item anterior. A massa de

níquel ($m_{\text{Ni,sol}}$) na solução remanescente após deposição foi calculada segundo Equação 155.

Figura 36 – Espectro UV-Vis da solução remanescente. Pico de absorção em 365 nm devido ao complexo $\text{Ni}-(\text{NH}_3)_n$.



$$m_{\text{Ni,sol}} = \frac{c_{\text{Ni}}^{\text{alíquota}}}{0,850} V_{\text{sol}} \frac{3 \times 58,69}{304,12} \quad [\text{mg}] \quad (155)$$

Na qual $c_{\text{Ni}}^{\text{Alíquota}}$ é a concentração de níquel determinada segundo a curva de calibração (Eq. 154) e V_{sol} é o volume de solução recuperada após deposição do níquel (erro da medição, $\pm 1 \text{ mL}$).

A quantificação do níquel suportado na titânia foi estimada indiretamente, pela diferença entre a quantidade de níquel adicionado na solução antes da deposição ($m_{\text{Ni},0}$) e o níquel quantificado na solução remanescente dados pela Equação 155. Os valores do níquel adicionado inicialmente na solução são dados pela Equação 156, considerando a massa de precursor reportada na Tabela 6 ($m_{\text{Precursor}}$). O Fator 0,82 é utilizado para descontar a umidade na massa de precursor, calculado segundo análise por termogravimetria do precursor de níquel em atmosfera oxidante. A massa de níquel suportado é estimada segundo Equação 157, na qual m_{TiO_2} é a massa de suporte utilizada, em mg.

$$m_{\text{Ni},0} = 0,82 \frac{3 \times 58,69}{304,12} m_{\text{Precursor}} \quad (156)$$

$$m_{\text{Ni,sup}} = m_{\text{Ni},0} - m_{\text{Ni,sol}} \quad (157)$$

$$w_{\text{Ni}} = \frac{m_{\text{Ni,sup}}}{m_{\text{TiO}_2} + m_{\text{Ni,sup}}} \quad (158)$$

C.2 Resultados

A Tabela 26 apresenta os resultados das análises para a determinação de Ni suportado no TiO₂ para os catalisadores 5Ni-TiO₂, 23Ni-TiO₂ e 35Ni-TiO₂. Os resultados na Tabela correspondem à média dos valores obtidos para cada síntese realizada

Tabela 26 – Valores de intensidade do pico de absorção em 365 nm relativo ao complexo Ni–NH₃, concentração do precursor do níquel nas soluções remanescentes após deposição, quantidade de níquel remanescente (não depositado), quantidade de níquel depositado no suporte e teor de níquel no catalisador.

Material	Volume recuperado/ mL	Intensidade (365 nm)/ 10 ⁻³	Precursor/ (g/L)	Níquel remanes./ mg	Níquel depositado/ mg	Teor mássico níquel/%
5Ni-TiO ₂	53	1,5	0,03	0,8	105	5,0
23Ni-TiO ₂	51	3,5	0,06	1,8	592	22,8
35Ni-TiO ₂	52	9,2	0,16	3,8	1090	35,3

Fonte: Autor

C.3 Determinação do níquel suportado por espectroscopia de raios-X por dispersão em energia

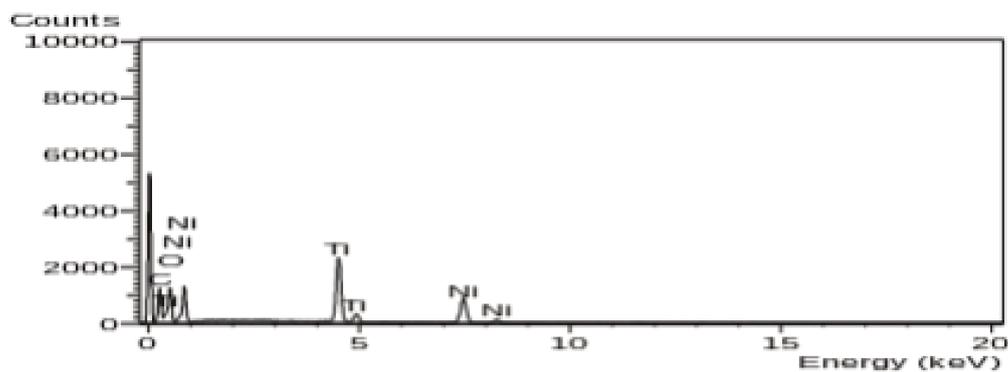
O catalisador 35Ni-TiO₂-400 foi caracterizado por espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDS). A medida foi realizada em alta magnificação (1000x) em cinco posições diferentes da amostra e uma em baixa magnificação (100x). A medida de EDS determina a proporção entre os elementos presentes na amostra. Devido que o oxigênio não é adequadamente quantificado por EDS, foi calculada a relação (f_{Ni}) entre a massa de níquel (Ni) e a soma das massas de níquel (Ni) e titânio (Ti) determinadas na medida. Esse valor foi convertido, por equivalência, a teor mássico do níquel no catalisador (w_{Ni}), segundo Equação 159. Nessa Equação M_{TiO_2} e M_{Ti} são as massas molares do óxido de titânio e do titânio, respectivamente.

$$w_{Ni} = \frac{1}{\frac{M_{TiO_2}}{M_{Ti}} \left(\frac{1}{f_{Ni}} - 1 \right)} \quad (159)$$

Tabela 27 – Teor mássico de níquel no catalisador 35Ni-TiO₂-400 segundo quantificação por EDS

Posição da sonda na amostra	Magnificação	$f_{Ni} = m_{Ni}/(m_{Ni} + m_{Ti})$	$w_{Ni}/\%$
1	1000x	0,506	38
2	1000x	0,470	35
3	1000x	0,497	37
4	1000x	0,485	36
5	1000x	0,474	35
1	100x	0,477	35

Fonte: Autor.

Figura 37 – Espectro EDS do material 35Ni-TiO₂-400. A presença de carbono é devida a fita utilizada na medida.

Fonte: Autor

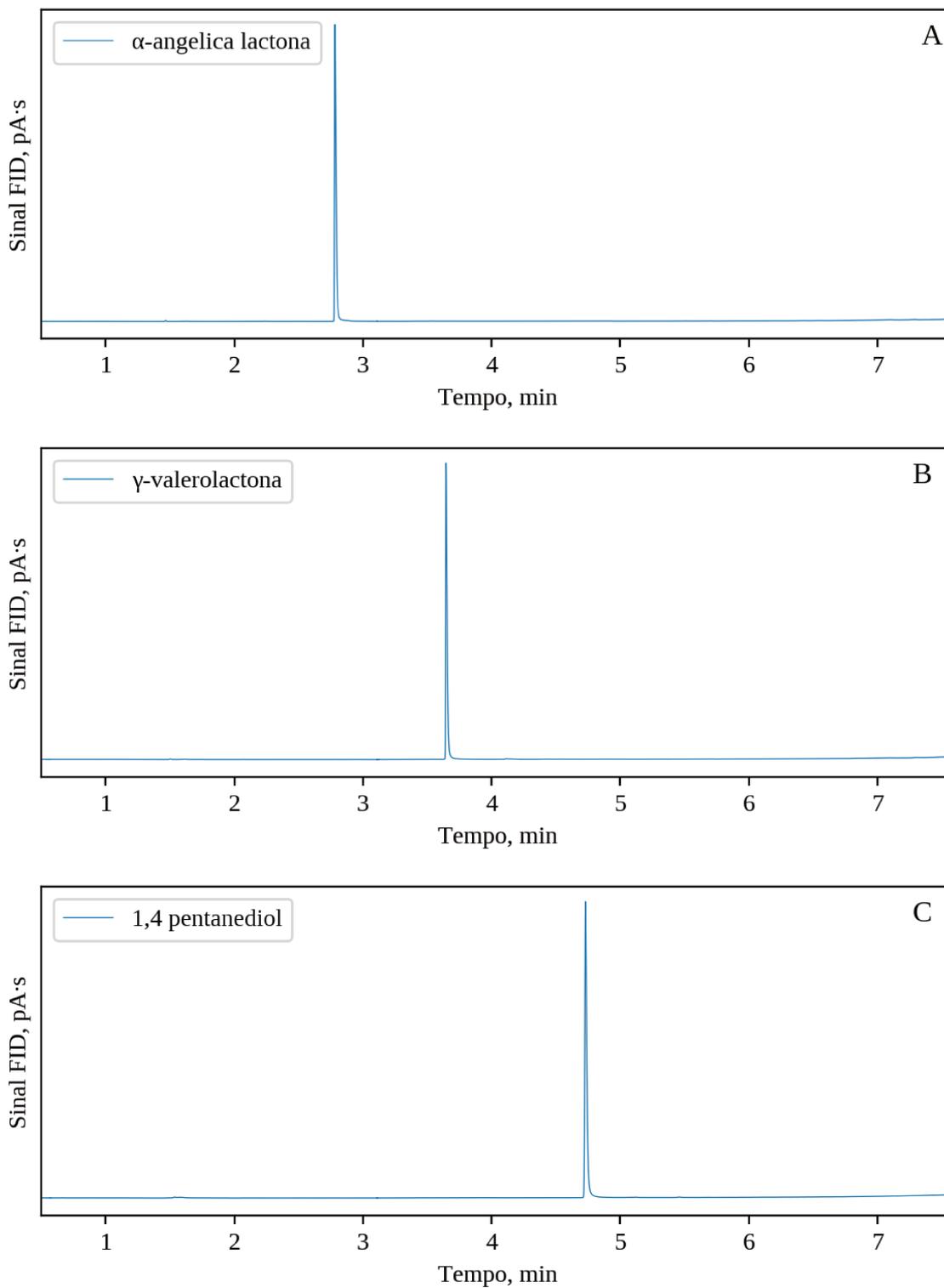
D Método de cromatografia gasosa e cromatogramas exemplo dos padrões e das alíquotas

Descrição do método de cromatografia gasosa

GC system 7890A (Agilent Technology), com autosampler 7693 (G4513A).	
Equipamento:	Detector: FID
	Coluna: HP-Innowax. ID: 0.25 mm, comprimento: 30 m. Límite de temperatura: -20°C a 260°C.
	Liner: Agilent Focus Liner, com lã de quartzo desativada (860 µL)
Injeção:	Volume de injeção: 0.5 µL
	Tempo da seringa no injetor: 0.1 min
	Solvente para lavagem: água
	Lavagens antes de injeção: 8
	Lavagens após injeção: 7
Injetor:	Temperatura: 250°C
	Modo: split
	split ratio: 50:1
Coluna:	Fluxo: 1.7 mL/min
	modo: Volume constante
Detector:	Temperatura: 300°C
	Combustível: 35 mL/min
	Hidrogênio: 300 mL/min
	Oxigênio: 25 mL/min
	Gas maker
Programa:	He: 25 mL/min
	Temperatura inicial: 90°C
	Manter em 90°C: 1 min
	Taxa de aquecimento: 30°/min
	Temperatura final: 230 °C
	Manter temperatura: 2 min

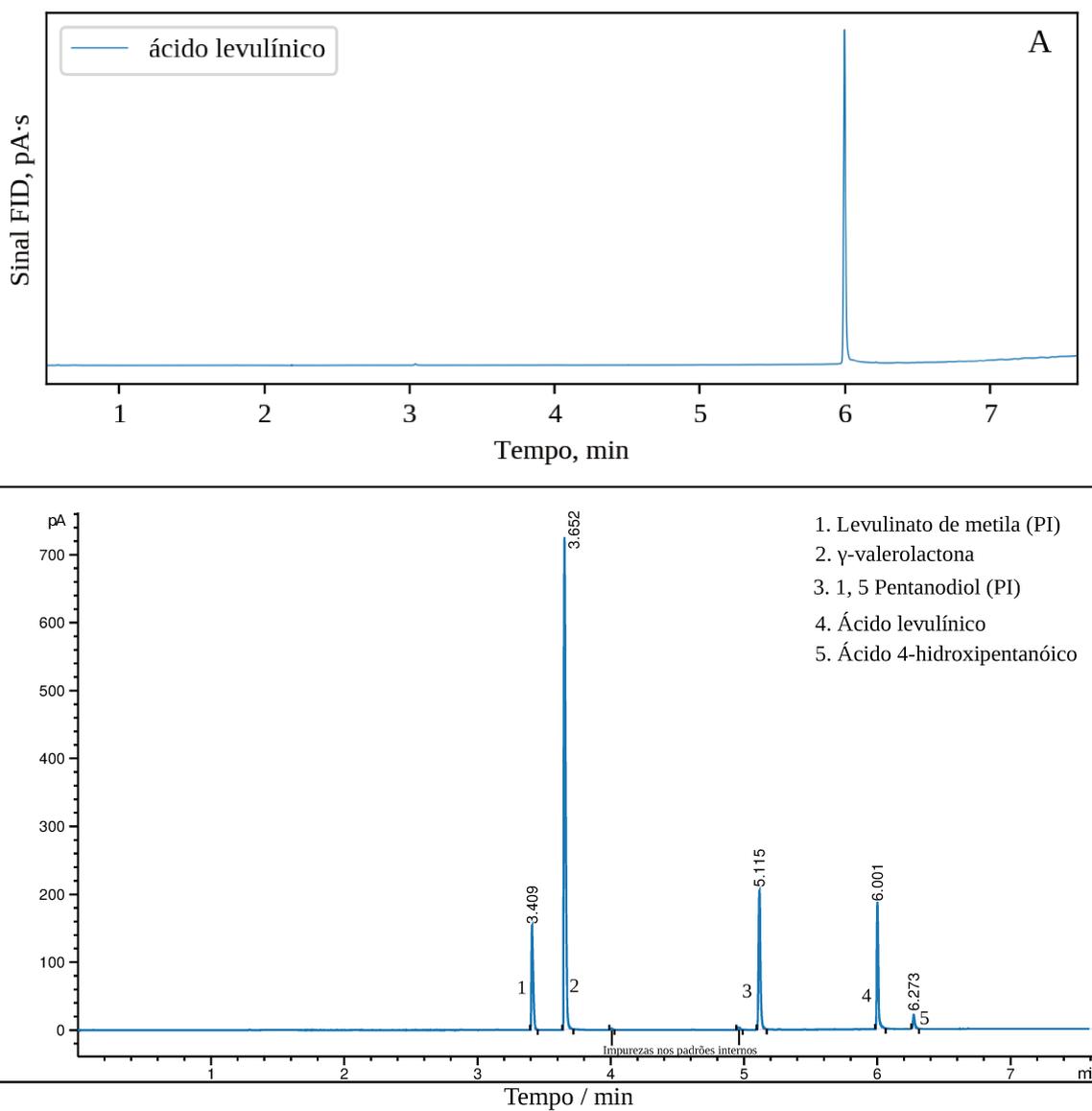
Cromatogramas de padrões e alíquota de reação

Figura 38 – A. Cromatograma de γ -valerolactona. B. α – angelica lactona. C. 1,4-pentanediol.



Fonte: Autor

Figura 39 – Cromatograma de A. ácido levulínico. B. da alíquota amostrada em 3 h da reação a 200 °C, $c_{AL,0} = 410 \text{ mol m}^{-3}$ e $p_{H_2} = 5,36 \text{ MPa}$ a 30 °C



Fonte: Autor

E Gráficos do ajuste dos parâmetros de modelos

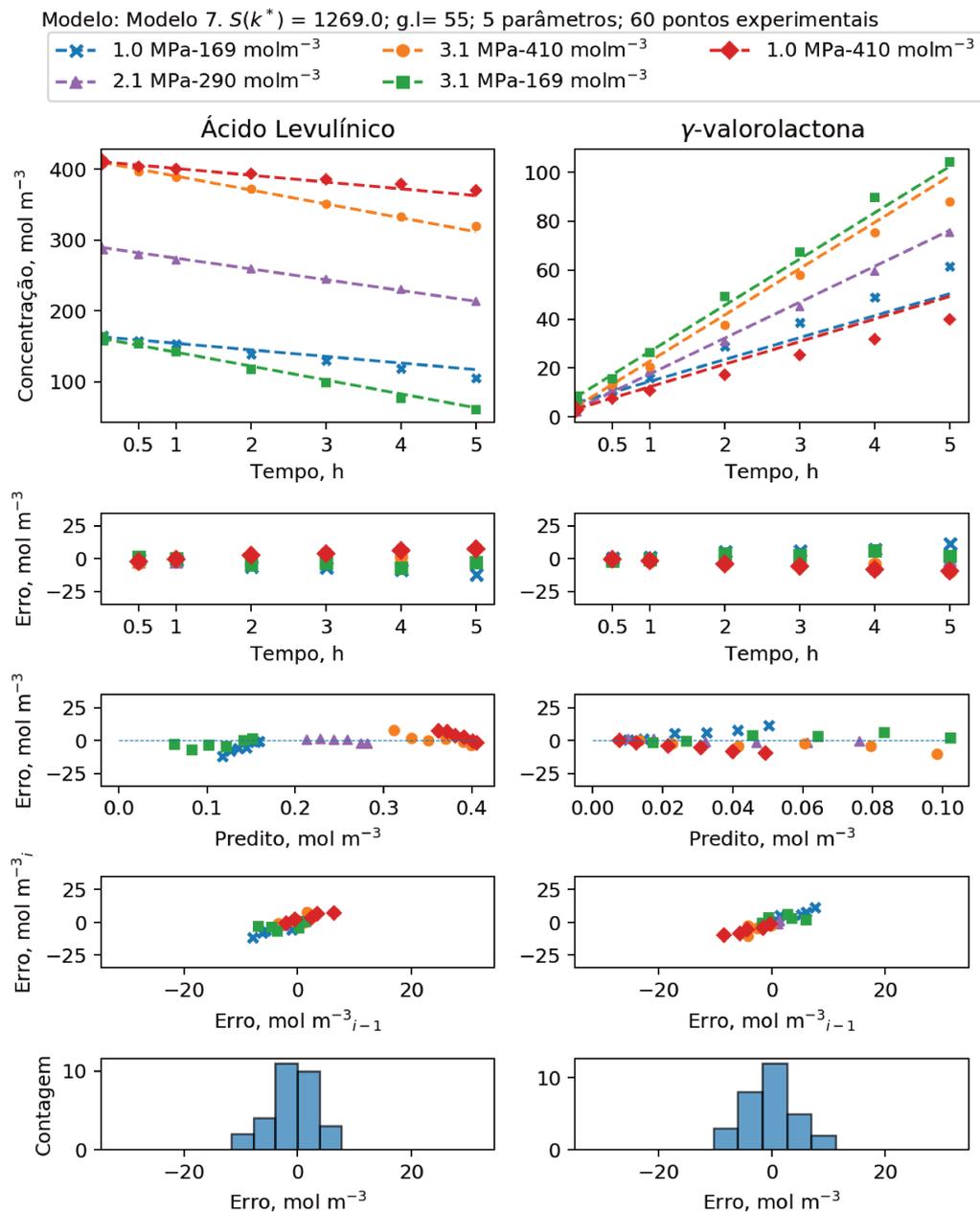
Este apêndice apresenta alguns dos resultados do ajuste dos modelos aos dados experimentais.

Tabela 28 – Resultados do teste significância dos parâmetros do Modelo 11, com nível de significância de 0,05

Parâmetro	F_{modelo}	F_{tab}
E_{sr}	10 056,4	3,9
K_{AL}	4428,3	3,9
K_{H_2}	778,0	3,9
K_{GVL}	64,7	3,9
K_{eq}	34,4	3,9

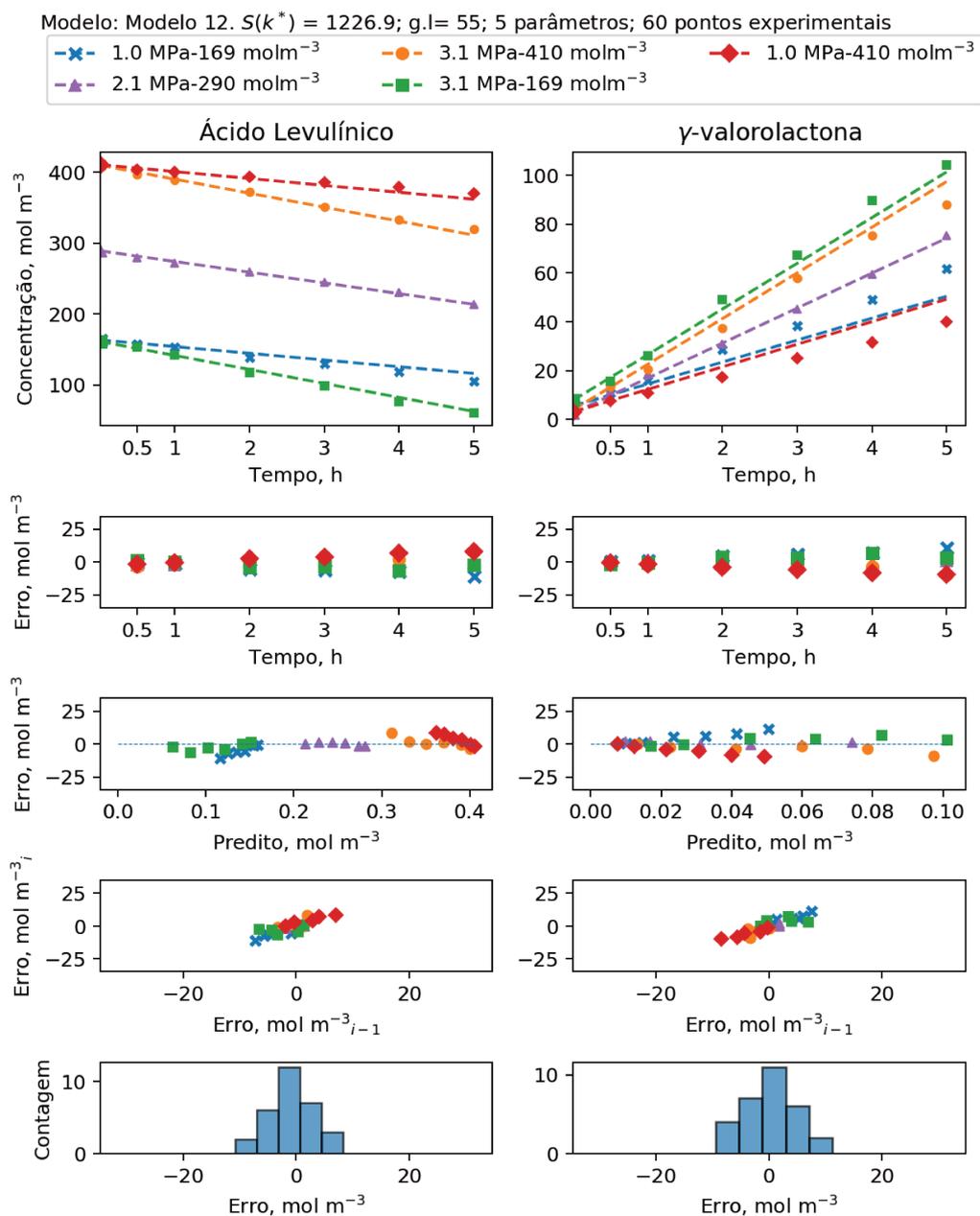
Para cada parâmetro foi derivado um modelo alternativo derivado do modelo 11 sem o termo contendo o parâmetro. Os dois modelos foram comparados segundo a metodologia de modelos aninhados (seção 3.5.5). Fonte: Autor.

Figura 40 – Ajuste do modelo 7 aos dados experimentais obtidos a 150°C



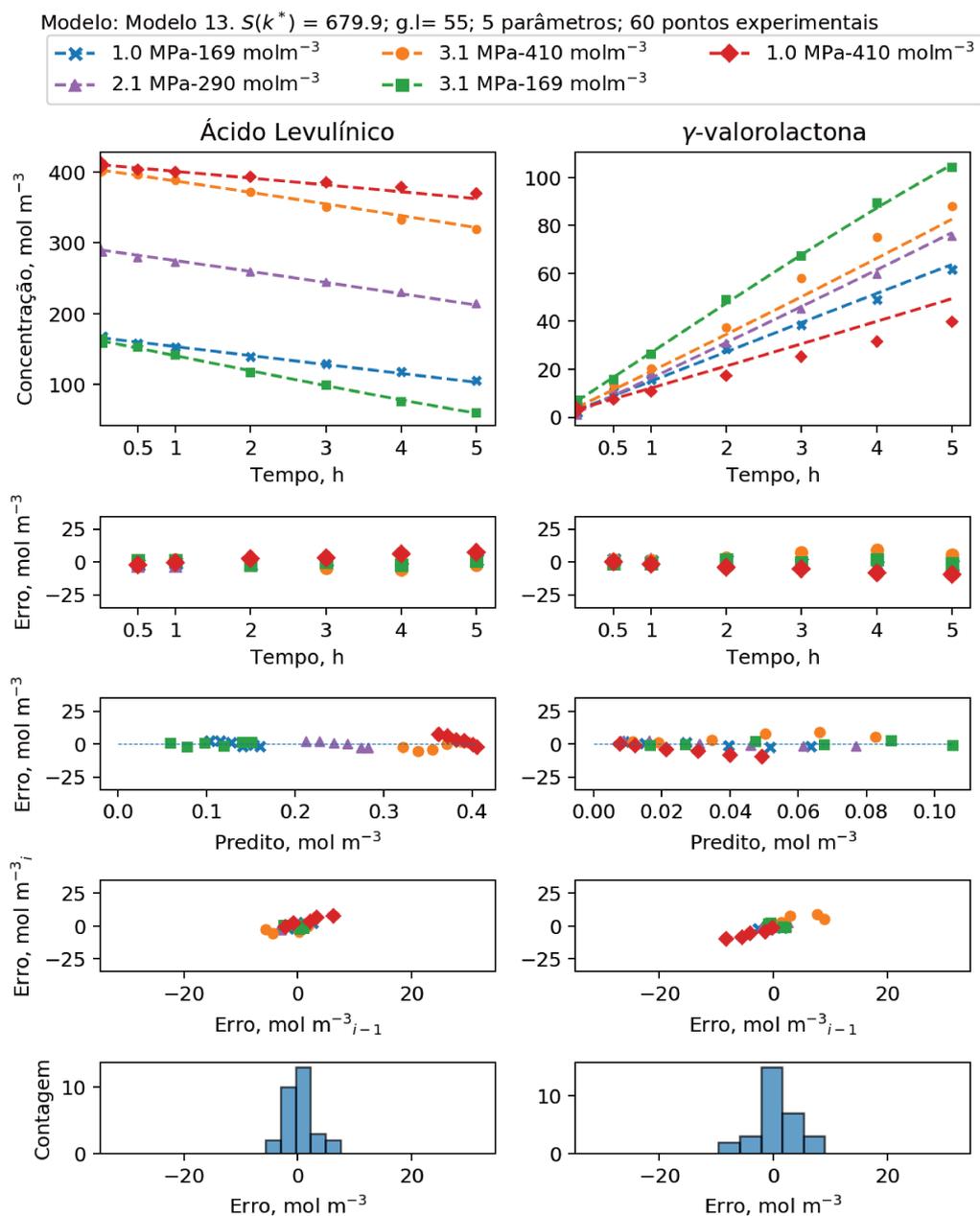
Fonte: Autor

Figura 41 – Ajuste do modelo 12 aos dados experimentais obtidos a 150°C



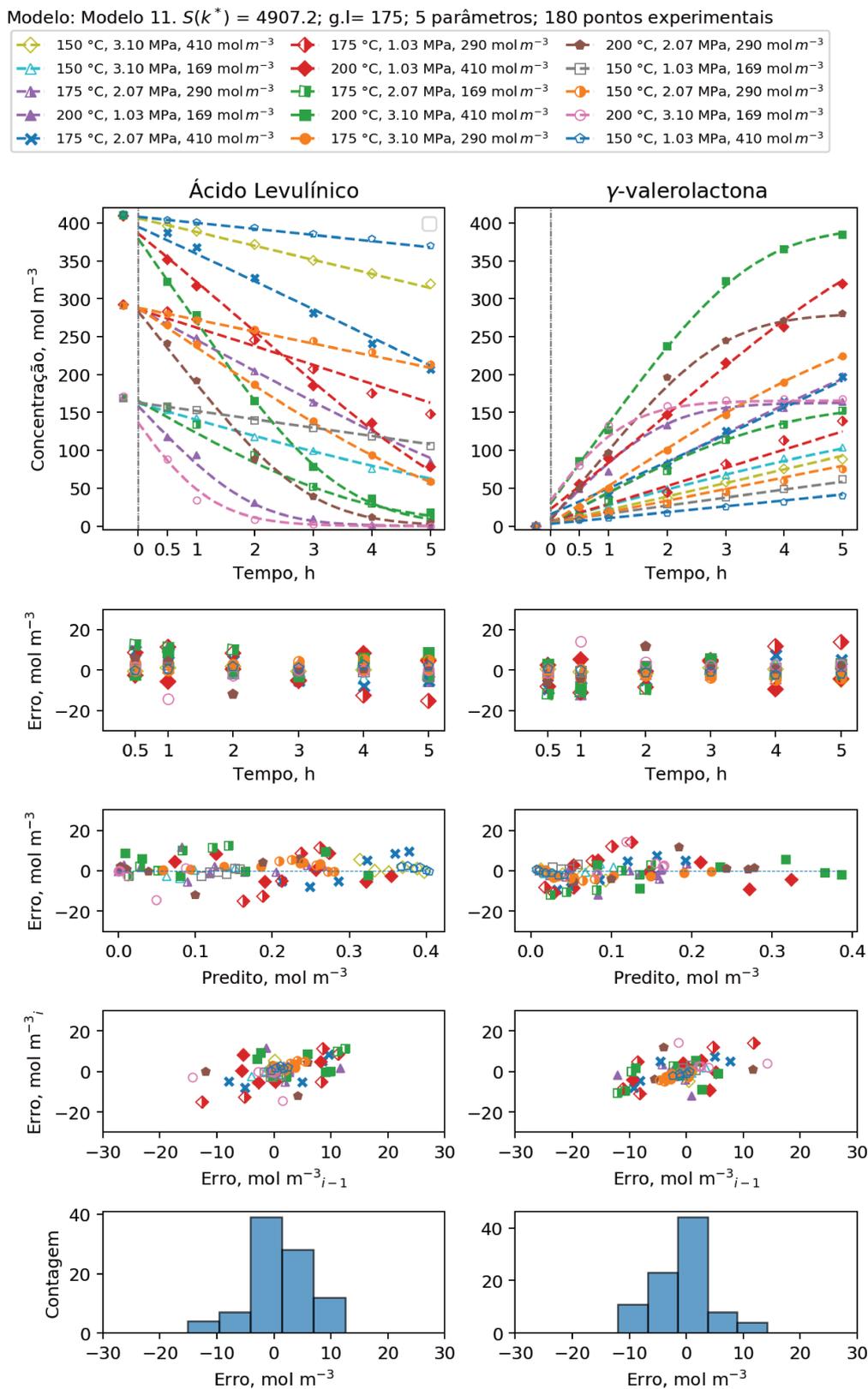
Fonte: Autor

Figura 42 – Ajuste do modelo 13 aos dados experimentais obtidos a 150°C



Fonte: Autor

Figura 43 – Ajuste do modelo 11 aos dados experimentais obtidos a 150°C, 175°C e 200°C



Fonte: Autor