

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

Tese de doutorado

**CATALISADORES DE FERRO E MOLIBDÊNIO
SUPORTADOS EM CARVÃO ATIVADO PARA REAÇÃO
DE HIDROGENÓLISE DE DERIVADOS DE BIOMASSA**

Viviana Oliveira Mateus

Salvador
2019

VIVIANA OLIVEIRA MATEUS

**CATALISADORES DE FERRO E MOLIBDÊNIO
SUPORTADO EM CARVÃO ATIVADO PARA REAÇÃO
DE HIDROGENÓLISE DE DERIVADOS DE BIOMASSA**

Tese submetida ao programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Bahia, como parte dos requisitos para a obtenção do título de doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Artur J. S. Mascarenhas

Salvador
2019

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Universitário de Bibliotecas (SIBI/UFBA),
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Mateus, Viviana Oliveira
CATALISADORES DE FERRO E MOLIBDÊNIO SUPORTADO EM
CARVÃO ATIVADO PARA REAÇÃO DE HIDROGENÓLISE DE
DERIVADOS DE BIOMASSA / Viviana Oliveira Mateus. --
SALVADOR, 2019.
176 f. : il

Orientador: Artur José de Freitas Mascarenhas.
Tese (Doutorado - Doutorado em Química) --
Universidade Federal da Bahia, UNIVERSIDADE FEDERAL
DA BAHIA, INSTITUTO DE QUÍMICA, 2019.


1. Biomassa. 2. Hidrogenólise. 3. Carvão ativado.
4. Molibdênio. 5. Ferro. I. Mascarenhas, Artur José
de Freitas. II. Título.


TERMO DE APROVAÇÃO


VIVIANA OLIVEIRA MATEUS


"CATALISADORES DE FERRO E MOLIBDÊNIO SUPORTADOS EM CARVÃO ATIVADO
PARA REAÇÃO DE HIDROGENÓLISE DE DERIVADOS DE BIOMASSA"


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

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

Prof. Dr. Adriane Viana do Rosário 
Doutorado em Química, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar)
Universidade Federal da Bahia

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


Prof. Dr. Luiz Antônio Magalhães Pontes
Doutorado em Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Rodrigo de Paula 
Doutorado em Química, Universidade de Aveiro (UA)
Universidade Federal do Recôncavo da Bahia

Salvador, 11 de dezembro de 2019.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus acima de tudo.

Aos meus pais e família pelo apoio incondicional.

Aos meus sobrinhos pelo imenso amor e momentos de descontração.

Agradeço ao Prof. Dr. Artur José Santos Mascarenhas pela confiança, orientação e atenção no desenvolvimento deste trabalho.

Aos amigos do Laboratório e amizade em todos os momentos: Profa. Fernanda, Prof. Raildo, Prof. Maurício, Darllen, Viviane, Vilberto, Fredson, Oséas, Nilton, Rose, Mirtes.

Aos amigos da Universidade Salvador: Prof. Diniz, Prof. Luiz Pontes, Prof. Júlio, Prof. Iran, Carlos Romel, Prof Selmo, Raisal, Diego, Daniel, João, Larisse, Lorena Gomes, Darlan, Jean Marciel, Lilian, dentre outros.

Ao Prof. Dr. Silvio do Desterro Cunha da Pós-Graduação em Química por disponibilizar o cromatógrafo para o desenvolver das análises dos componentes formadas na fase líquida do processo.

Ao LAMUME - Laboratório Multi-Usuário de Microscopia Eletrônica, do Instituto de Física pelas micrografias.

A Universidade do Porto pela oportunidade em empregar os catalisadores na reação da hidrogenólise da celulose.

Aos professores doutores José Luís Figueiredo e Manuel Fernando Ribeiro Pereira da Universidade do Porto pela orientação.

A Dra. Lucília S. Ribeiro pelo acompanhamento e orientação quanto ao trabalho desenvolvido na Universidade do Porto.

RESUMO

A inserção de matéria advinda de fontes inesgotáveis é requerida pelo comércio e, portanto, a indústria. A biomassa surgiu como uma alternativa promissora na diversificação das plataformas utilizadas industrialmente, a transformação da biomassa direcionada a processos que garantam preços competitivos em relação aos advindos dos combustíveis fósseis é desejável. Catalisadores ácidos são requeridos no processo, no sentido de favorecer a hidrólise da celulose nas reações de hidrogenólise da celulose para auxiliar na formação dos açúcares e na desidratação do glicerol a acroleína nas reações de hidrogenólise do glicerol, por exemplo. Em contrapartida as características metálicas dos catalisadores tendem a favorecer a hidrogenação levando a formação do 1,2 e 1,3 propanodiol nas reações de hidrogenólise do glicerol e a sorbitol nas reações de hidrogenólise da celulose. Comumente, a hidrogenólise é empregada no sentido de proporcionar a quebra das ligações C-C e C-O que compõem a estrutura da biomassa como as da celulose e a do glicerol. Os efeitos das características ácidas e metálicas dos catalisadores, portanto, tendem a favorecer ao processo da quebra das rígidas ligações presentes na celulose, bem como no direcionamento das reações de hidrogenólise do glicerol a formação de insumos químicos muito requerido pela indústria como o propeno em condições brandas de reação. Os catalisadores contendo molibdênio e ferro suportados em carvão parece ser um caminho promissor, por possuir características ácidas e texturais que provavelmente favoreçam a conversão da celulose, bem como a do glicerol. O emprego do carvão ativado neste caso, para favorecer a dispersão dos catalisadores e, portanto, a disponibilidade dos centros ativos para reagir. Neste contexto, o estudo de catalisadores de ferro e molibdênio suportado em carvão ativado para reação de hidrogenólise de derivados de biomassa (hidrogenólise da celulose e hidrogenólise do glicerol) foi estudado e explicitado as muitas características apreciáveis para seu uso nestas reações. A hidrogenólise do glicerol à 500 °C mostrou ser mais promissora para a obtenção de propeno nos catalisadores contendo molibdênio, enquanto à 300 °C mostrou ser mais seletiva para a obtenção de metano, etano, eteno ou CO. A produção de propeno apresentou rendimento de 15 % ao total das 6 horas de reação à 500 °C para o CMF. A caracterização pós teste dos catalisadores submetidos à 300 °C e 500°C indicou que as fases discutidas no TPR na caracterização foram obtidas e, portanto, as fases Fe_2MoO_4 , $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$, FeMoO_4 , MoO_2 , Fe nas amostras contendo molibdênio e ferro, bem como a fase Mo_8O_{23} foram observadas. O TG pós teste catalítico indicou presença de grande quantidade de óxidos para todos os casos. A hidrogenólise da celulose realizadas a 205°C mostrou ser promissora na obtenção das moléculas de HMF e furfural s 50 bar. O catalisador CF indicou favorecer a formação do glicerol, CM ao HMF e furfural e o CMF à formação do HMF e acetol majoritariamente. Os resultados indicaram que a acidez governa a reação, bem como a fase ativa. Estes resultados indicam que a hidrogenação foi favorecida no catalisador CF, enquanto que o CM e CMF ocorreu a hidrogenólise provavelmente. A pressão de 50 bar pode ter favorecido à redução *in situ* do catalisador e possivelmente os mecanismos da hidrogenólise da celulose foi favorecida para o CM e CMF.

Palavras-chave: Biomassa, hidrogenólise, carvão ativado, molibdênio e ferro

ABSTRACT

The insertion of matter from inexhaustible sources is required by commerce and therefore industry. Biomass has emerged as a promising alternative in the diversification of the industrial platforms, the transformation of biomass directed to processes that guarantee competitive prices in relation to those coming from fossil fuels is desirable. Acid catalysts are required in the process in order to favor the hydrolysis of cellulose in the hydrogenolysis reactions of cellulose to aid in the formation of sugars and the dehydration of glycerol to acrolein in the hydrogenolysis reactions of glycerol, for example. In contrast, the metallic characteristics of the catalysts tend to favor hydrogenation leading to the formation of 1,2 and 1,3 propanediol in the hydrogenolysis reactions of glycerol and sorbitol in the hydrogenolysis reactions of the cellulose. Commonly, hydrogenolysis is employed in the sense of providing breakage of the C-C and C-O bonds that make up the structure of the biomass such as cellulose and glycerol. The effects of the acidic and metallic characteristics of the catalysts, therefore, tend to favor the process of breaking the rigid bonds present in the cellulose, as well as in the direction of the reactions of hydrogenolysis of the glycerol, the formation of chemical inputs much required by industry as propene under conditions reactions. The catalysts containing molybdenum and iron supported on charcoal seem to be a promising route, as it has acidic and textural characteristics that probably favor the conversion of cellulose, as well as that of glycerol. The use of the activated carbon in this case, to favor the dispersion of the catalysts and, therefore, the availability of the active centers to react. In this context, the study of iron and molybdenum catalysts supported on activated carbon for the reaction of hydrogenolysis of biomass derivatives (hydrogenolysis of cellulose and hydrogenolysis of glycerol) was studied and the many appreciable characteristics for its use in these reactions were explained. Hydrogenolysis of glycerol at 500 °C proved to be more promising for obtaining propylene in catalysts containing molybdenum, while at 300 °C it proved to be more selective for obtaining methane, ethane, ethylene or CO. Propylene production yielded 15% of the total 6 hours of reaction at 500 °C for CMF. The post-test characterization of catalysts submitted to 300 °C and 500°C indicated that the phases discussed in the TPR in the characterization were obtained and, therefore, the Fe_2MoO_4 , $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$, FeMoO_4 , MoO_2 , Fe phases in the samples containing molybdenum and iron, as well as the Mo_8O_{23} phase were observed. The TG post catalytic test indicated the presence of a large amount of oxides for all cases. Hydrogenolysis of cellulose carried out at 205°C has shown promise in obtaining HMF and furfural molecules at 50 bar. The catalyst CF indicated favoring the formation of glycerol, CM to HMF and furfural and CMF to the formation of HMF and acetol mainly. The results indicated that acidity governs the reaction, as well as the active phase. These results indicate that hydrogenation was favored in the CF catalyst, while CM and CMF probably occurred in hydrogenolysis. The 50 bar pressure may have favored the in situ reduction of the catalyst and possibly the mechanisms of cellulose hydrogenolysis were favored for CM and CMF.

Keywords: Biomass, hydrogenolysis, activated carbon, molybdenum and iron.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Plataformas químicas obtidas a partir da biomassa	20
Figura 2. Rotas químicas de transformações do glicerol	21
Figura 3. Quantidade de glicerina gerada no Brasil segundo a ANP segundo de 2006 a 2017	22
Figura 4. Infraestrutura de produção de biodiesel segundo a ANP – 2017	22
Figura 5. Principais setores industriais de utilização do glicerol	23
Figura 6. Esquema da reação de propeno a partir de dióis	24
Figura 7. Esquema da conversão de glicerol com e sem adição de hidrogênio adicional	24
Figura 8. Número de documentos analisados no Espacenet por país depositante através das palavras chaves: “glycer”, “hydrogenolysis” e “propylene”. A sigla WO significa Tratado de Cooperação entre Países	27
Figura 9. Perfil do crescimento do depósito de patentes no mundo.	28
Figura 10. Esquema da produção de propeno à nível industrial,	30
Figura 11. Rota de reação da conversão de glicerol em propeno, o produto no parêntese não foi detectado durante a reação	30
Figura 12. Rotas de reação da hidrogenólise do glicerol em álcool alílico, propanóis e propeno.	32
Figura 13. Esquema de reação proposto para conversão de glicerol em oleofinas leves	32
Figura 14. Esquema da planta para hidrogenólise	42
Figura 15. Curvas TG e DTG geradas a partir da amostra de molibdato de amônio com aquecimento a 10 °C min ⁻¹ e atmosfera de nitrogênio.	44
Figura 16. Difratoograma de raios-X do óxido de molibdênio obtido pela calcinação do molibdato de amônio a 500 °C.	45
Figura 17. Curva de TG/DTG/DTA das amostras precursoras gerado a partir do aquecimento a 10 °C min ⁻¹ e atmosfera de nitrogênio para a amostra CA.	46
Figura 18. Difratoograma de raios-X da amostra CA refinados pelo método de Rietveld.	46
Figura 19. Espectro no infravermelho com transformada de Fourier para o carvão ativado (CA).	47
Figura 20. Curva de TG/DTG/DTA das amostras precursoras preparadas pelo método da impregnação em lama: a) CF, b) CM e c) CMF. Condições: massa de amostra = 5 – 10 mg; razão de aquecimento $\beta = 10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, vazão de nitrogênio = 50 mL min ⁻¹ .	48
Figura 21. Curvas TG/DTG/DTA das amostras precursoras preparadas pelo método da precipitação: (a) JCF-P, (b) JCM-P; (c) JCMF11-P, (d) JCMF31-P e (e) JCMF32-P. Condições: massa = 5 – 10 mg; $\beta = 10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e vazão de nitrogênio = 50 mL min ⁻¹ .	51
Figura 22. Curva de TG/DTG das amostras precursoras preparadas pelo método da impregnação, gerados a partir do aquecimento a 10 °C min ⁻¹ e atmosfera de nitrogênio. (a) ICF, (b) ICM, (c) ICMF11, (d) ICMF31 e (e) ICMF32.	53
Figura 23. Difratoograma de raios-X dos catalisadores obtidos pela impregnação em lama refinados pelo método de Rietveld: (a) CF; (b) CM; (c) CMF.	54-55
Figura 24. Difratoograma de raios-X dos catalisadores refinados pelo método de Rietveld: (a) JCF; (b) JCM; (c) JCMF11, (d) JCMF31 e (e) JCMF32.	56-57
Figura 25. Difratoograma de raios-X dos catalisadores refinados pelo método de Rietveld: (a) ICF; (b) ICM; (c) ICMF11, (d) ICMF31 e (e) ICMF32.	58-59
Figura 26. Espectro no infravermelho com transformada de Fourier dos precursores obtidos pelo método da impregnação em lama: CF, CM, CMF.	62
Figura 27. Espectro no infravermelho com transformada de Fourier dos catalisadores obtidos pelo método da impregnação em lama: CF, CM e CMF.	63
Figura 28 – Espectro de Infravermelho com Transformada de Fourier das amostras de catalisadores precursores preparados pelo método da precipitação JCF, JCM, JCMF11, JCMF31 e JCMF32.	63
Figura 29– Espectro de Infravermelho com Transformada de Fourier das amostras dos catalisadores JCF, JCM, JCMF11, JCMF31 e JCMF32.	65

Figuras 30: Espectro de Infravermelho com Transformada de Fourier dos precursores obtidos pelo método da impregnação ICF, ICM, ICMF11.	66
Figura 31. Análise da microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos catalisadores preparados pelo método da impregnação em lama: (a) CF, (b) CM e (c) CMF.	67
Figura 32 – Análise da microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos catalisadores preparados pelo método da impregnação em lama: (a) CF, (b) CM e (c) CMF.	67
Figura 33 – Análise dos catalisadores preparados pelo método da precipitação por MEV: a) JCF, b) JCM, c) JCMF11; d) JCMF31; e) JCMF 32.	69
Figura 34: Análise dos catalisadores preparados pelo método da precipitação por MEV: a) ICF, b) ICM, c) ICMF11; d) ICMF31; e) ICMF 32.	72
Figura 35: (a) Isoterma de adsorção de nitrogênio e (b) distribuição de tamanho de poros pelo método DFT para a amostra CA (carvão ativado).	73
Figura 36: Isotermas de adsorção de nitrogênio dos catalisadores preparados por diferentes métodos da impregnação em lama e a distribuição de tamanho de poros pelo método DFT: (a) CF; (b) CM e (c) CMF.	76
Figura 37: Isotermas de adsorção de nitrogênio do carvão e dos catalisadores preparados por diferentes métodos da precipitação: (a) JCF; (b) JCM, (c) JCMF11, (d) JCMF31 e (e) JCMF32.	79-81
Figura 38: Isotermas de adsorção de nitrogênio do carvão e dos catalisadores preparados por diferentes métodos da impregnação: (a) ICF; (b) ICM, (c) ICMF11, (d) ICMF31 e (e) ICMF32.	83-84
Figura 39: Dessorção termoprogramada com NH ₃ dos catalisadores obtidos por impregnação em lama: (a) CF; (b) CM e (c) CMF.	86
Figura 40: Dessorção termoprogramada com NH ₃ dos sólidos obtidos pelo método da precipitação: (a) JCM; (b) JCF e (c) JCMF11, (d) JCMF31 e (e) JCMF32.	88
Figura 41 – Dessorção termoprogramada com NH ₃ dos sólidos obtidos pelo método da impregnação: (a) ICM; (b) ICF, (c) ICMF11, (d) ICMF31 e (e) ICMF32.	90
Figura 42 – Redução Termoprogramada das amostras de catalisadores: (a) CF, (b) CM, (c) CMF.	92
Figura 43: Redução Termoprogramada das amostras de catalisadores preparados pelo método da precipitação: a) JCF, b) JCM, c) JCMF11, (d) JCMF31 e (e) JCMF32.	94
Figura 44: Redução termoprogramada das amostras de catalisadores preparados pelo método da impregnação: (a) ICF, (b) ICM, (c) ICMF11, (d) ICMF31 e (e) ICMF32.	97
Figura 45: Difratoograma de raios -X do catalisador CF à 500°C sob fluxo de 40 mL de H ₂	99
Figura 46 – Difratoograma de raios -X do catalisador CM à 500°C sob fluxo de 40 mL de H ₂	100
Figura 47: Difratoograma de raios -X do catalisador CMF à 500°C sob fluxo de 40 mL de H ₂	100
Figura 48: Conversão em função dos produtos gasosos e líquidos advindos da hidrogenólise do glicerol em função do tempo a 500 °C, 1 atm, 5.4 h ⁻¹ WHSV para os catalisadores: (a) CF; (b) CM e (c) CMF.	101
Figura 49: Rendimentos dos produtos gasosos e líquidos em função do tempo advindos da hidrogenólise do glicerol a 500 °C, 1 atm, 5,4 h ⁻¹ WHSV para os catalisadores: (a) CF; (b) CM e (c) CMF.	103
Figura 50. Média dos produtos obtidos nas seis horas de reação à 500 °C para o catalisador CMF.	106
Figura 51. Média dos produtos obtidos nas seis horas de reação à 500 °C para o catalisador CM.	107
Figura 52: Curva de TG/DTG das amostras pós teste à 500 °C min ⁻¹ sob fluxo de H ₂ . a) PCF500, b) PCM500 e c) PCMF500.	109
Figura 53: Difratoograma de raios-X dos catalisadores pós teste à 500 °C em fluxo de H ₂ por 6 horas de reação: (a) PCF500; (b) PCM500; (c) PCMF500.	109
Figura 54: Conversão dos produtos gasosos e líquidos advindos da hidrogenólise do glicerol em função do tempo a 300 °C, 1 atm, 5.4 h ⁻¹ WHSV para os catalisadores pelo método da impregnação em lama: (a) CF; (b) CM e (c) CMF.	111

Figura 55: Rendimentos dos produtos gasosos e líquidos em função do tempo advindos da hidrogenólise do glicerol a 300 °C, 1 atm, 5,4 h ⁻¹ WHSV para os catalisadores pelo método da impregnação em lama: (a) CF; (b) CM e (c) CMF.	113
Figura 56: Conversão em função dos produtos gasosos e líquidos advindos da hidrogenólise do glicerol em função do tempo a 300 °C, 1 atm, 5.4 h ⁻¹ WHSV para os catalisadores pelo método da precipitação: (a) JCF; (b) JCM, (c) JCMF11, (d) JCMF31 e (e) JCMF32.	114
Figura 57: Rendimentos dos produtos gasosos e líquidos em função do tempo advindos da hidrogenólise do glicerol a 300 °C, 1 atm, 5,4 h ⁻¹ WHSV para os catalisadores pelo método da precipitação: (a) JCF; (b) JCM, (c) JCMF11, (d) JCMF31 e (e) JCMF32.	115- 116
Figura 58. Conversão em função dos produtos gasosos e líquidos advindos da hidrogenólise do glicerol em função do tempo a 300 °C, 1 atm, 5.4 h ⁻¹ WHSV para os catalisadores pelo método da impregnação: (a) ICF; (b) ICM, (c) ICMF11, (d) ICMF31 e (e) ICMF32	118
Figura 59. Rendimentos dos produtos gasosos e líquidos em função do tempo advindos da hidrogenólise do glicerol a 300 °C, 1 atm, 5,4 h ⁻¹ WHSV para os catalisadores pelo método da impregnação: (a) ICF; (b) ICM, (c) ICMF11, (d) ICMF31 e (e) ICMF32..	119- 120
Figura 60. Curva de TG/DTG das amostras pós testes obtidos pelo método da impregnação em lama gerado a partir do aquecimento a 10 °C min ⁻¹ e atmosfera em ar. (a) PCF300, (b) PCM300 e (c) PCMF300.	122
Figura 61. Curva de TG/DTG das amostras pós testes obtidos pelo método da impregnação em lama gerado a partir do aquecimento a 10 °C min ⁻¹ e atmosfera em ar. (a) PJCMF31 e (b) PJCMF32.	122
Figura 62. Curva de TG/DTG das amostras pós testes obtidos pelo método da impregnação em lama gerado a partir do aquecimento a 10 °C min ⁻¹ e atmosfera em ar. (a) PICMF11 e (b) PICMF31.	123
Figura 63. Difratoograma de raios-X dos catalisadores pós teste à 300 °C em fluxo de H ₂ por 6 horas de reação: PICMF11 e PJCMF31.	125
Figura 64. Difratoograma de raios-X dos catalisadores pós teste à 300 °C em fluxo de H ₂ por 6 horas de reação: PJCM; PJCMF11; PJCMF31 e PJCM32.	126- 127
Figura 65. Difratoograma de raios-X dos catalisadores pós teste à 300 °C em fluxo de H ₂ por 6 horas de reação: PICMF11 e PJCMF31.	128
Figura 66. Estrutura química da celulose, onde as linhas tracejadas mostram ligações de hidrogênio.	131
Figura 67. (a) Síntese de HMF e LA da celulose. (b) Mecanismo para conversão de HMF em AL.	132
Figura 68. Esquema ilustrativo da transformação simultânea da biomassa a HMF, enfim, one-pot.	133
Figura 69. Evolução da produção mundial de celulose nos últimos 50 anos.	133
Figura 70. Composição da Produção Mundial de Celulose, por Continente	134
Figura 71: Molécula de 5-hidroximetilfurfural (HMF)	136
Figura 72: Reação de hidrólise do 5-hidroximetilfurfural (HMF) a ácido levulínico.	136
Figura 73: Rotas de transformação da celulose passando por glicose.	137
Figura 74: Esquema da hidrogenólise do HMF a DMF.	138
Figura 75: Esquema dos produtos gerados a partir do HMF	138
Figura 76: Mecanismo de desidratação da frutose para 5-HMF e subsequente hidratação para formação do ácido levulínico e fórmico	141
Figura 77: Átomos numerados no processo de desidratação da frutose e formação dos subprodutos ácidos	141
Figura 78: Espécies envolvidas na formação de huminas	143
Figura 79: Esquema do reator utilizado para a hidrogenólise da celulose	148
Figura 79: Seletividade dos produtos obtidos em função do tempo advindos da hidrogenólise do glicerol a 205 °C, 50 bar e 300 rpm para os catalisadores: (a) CF; (b) CM e (c) CMF.	148

Figura 80: Conversão catalítica da celulose submetida a 205 °C por 5 horas de reação, sob 50 bar de pressão.	149
Figura 81: Seletividade dos produtos obtidos em função do tempo advindos da hidrogenólise da celulose a 205 °C, 50 bar e 300 rpm para os catalisadores: (a) CF; (b) CM e (c) CMF.	150
Figura 82: Vias de reação para a conversão de celulose. As reações identificadas incluem hidrólise (A), isomerização (B), desidratação (C), reidratação (D), hidrogenação (E) e hidrogenólise (F)	152
Figura 83: Esquema de obtenção dos produtos de reação na presença do catalisador CF.	153
Figura 84: Rendimento dos produtos obtidos em função do tempo advindos da hidrogenólise da celulose a 205°C, 50 bar e 300 rpm para os catalisadores: (a) JCF; (b) JCMF11, (c) ICF e (d) ICM.	155
Figura A1. Curva de TG/DTG do carvão ativado (CA) e dos catalisadores gerados a partir do aquecimento a 10 °C min ⁻¹ em ar: a) CA, b) CF, c) CM e d) CMF.	175

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Emprego do glicerol na obtenção de diversos produtos de 2006 a 2017 através da hidrogenólise.	26
Tabela 2. Nomenclatura adotada para os catalisadores preparados nesta tese e suas porcentagens mássicas.	39
Tabela 3. Método aplicado à coluna cromatográfica para análise de produtos gasosos.	41
Tabela 4. Método aplicado à coluna cromatográfica para análise de produtos líquidos.	42
Tabela 5. Composição de fases e indicadores estatísticos do refinamento Rietveld do perfil de difração de raios X da amostra de carvão ativado CA.	47
Tabela 6. Perda de massa obtidas pelas curvas de TG/DTG das amostras precursoras preparados pelo método da impregnação em lama (CF, CM e CMF).	49
Tabela 7. Perda de massa obtidas pelas curvas de TG/DTG das amostras precursoras preparadas pelo método da precipitação.	52
Tabela 8. Perdas de massa obtidas pelas curvas de TG/DTG das amostras precursoras preparadas pelo método da impregnação.	52
Tabela 9. Fases encontradas a partir do refinamento dos catalisadores (CF, CM, CMF), fração mássica de cada fase e os indicadores estatísticos obtidos após o refinamento dos dados de difração pelo método Rietveld.	55
Tabela 10. Fases encontradas a partir do refinamento dos catalisadores (JCF, JCM, JCMF11, JCMF31 e JCMF32), fração mássica de cada fase e os indicadores estatísticos obtidos após o refinamento dos dados de difração pelo método Rietveld.	57
Tabela 11. Fases encontradas a partir do refinamento dos catalisadores (ICF, ICM, ICMF11, ICMF31 e ICMF32), fração mássica de cada fase e os indicadores estatísticos obtidos após o refinamento dos dados de difração pelo método Rietveld.	60
Tabela 12. Resultados de análise elementar por EDX. Os teores de C foram estimados por TG em atmosfera oxidante.	62
Tabela 13 - Análise das amostras por Energia Dispersiva de Raios-X: CF, CM, CMF.	68
Tabela 14 - Análise por Energia Dispersiva de Raios-X dos catalisadores preparados pelo método da precipitação: JCF, JCM, JCMF11, JCMF31 e JCMF32.	71
Tabela 15 - Análise por Energia Dispersiva de Raios-X dos catalisadores preparados pelo método da impregnação: ICF, ICM, ICMF11, ICMF31 e ICMF32.	71
Tabela 16: Análise textural do carvão ativado (CA) utilizado como suporte.	75
Tabela 17: Análise texturais dos catalisadores obtidos pelo método da impregnação em lama.	78
Tabela 18: Análise texturais dos catalisadores preparados pelo método da precipitação.	82
Tabela 19: Análise texturais dos catalisadores preparados pelo método da impregnação.	85
Tabela 20: Resultados obtidos com o método de Dessorção à Temperatura Programada da amônia para os catalisadores obtidos pelo método da impregnação em lama (CF, CM e CMF).	87
Tabela 21: Resultados obtidos com o método de Dessorção à Temperatura Programada da amônia para os catalisadores obtidos pelo método da precipitação (JCF, JCM, JCMF11, JCMF31 e JCMF32).	89
Tabela 22: Resultados obtidos com o método de Dessorção à Temperatura Programada da amônia para os catalisadores obtidos pelo método da impregnação (ICF, ICM, ICMF11, ICMF31 e ICMF32).	91
Tabela 23 – Redução termoprogramada dos catalisadores obtidos pelo método da impregnação em lama: CM, CF e CMF.	93
Tabela 24: Redução termoprogramada dos catalisadores obtidos pelo método pela precipitação: JCM, JCF, JCMF11, JCMF31 e JCMF32.	96
Tabela 25: Redução termoprogramada dos catalisadores preparados por impregnação: (a) ICM, (b) ICF, (c) ICMF11, (d) ICMF31 e (e) ICMF32.	98
Tabela 26: Perda de massa obtidas pelas curvas de TG/DTG dos catalisadores submetidos aos testes catalíticos à 500 °C gerados a partir do aquecimento a 10 °C	108

min ⁻¹ em ar para os catalisadores preparados pelo método da impregnação em lama (PCF500, PCM500 e PCMF500).	
Tabela 27: Perda de massa obtidas pelas curvas de TG/DTG dos catalisadores submetidos aos testes catalíticos gerados a partir do aquecimento a 10 °C min ⁻¹ em ar para os catalisadores preparados pelo método da impregnação em lama (PCF, PCM e PCMF).	124
Tabela 28. Emprego da biomassa na obtenção de diversos produtos de 2007 a 2019	135
Tabela 29: Efeito da temperatura na conversão da celulose (CAO et al., 2013)	139
Tabela 30: Relação da celulose moída e grau de polimerização encontradas utilizando celulose moída em diferente tempo (h) e frequência (rpm)	140

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	16
Capítulo 1 – Hidrogenólise do Glicerol a Propeno	18
1.1 A BIOMASSA E SUAS APLICAÇÕES	18
1.2 GLICEROQUÍMICA	20
1.3 HIDROGENÓLISE DO GLICEROL	23
1.3.1 PANORAMA MUNDIAL DO USO DO GLICEROL	25
1.3.1.1 Produção de Propeno	29
1.3.2 CATALISADORES NA HIDROGENÓLISE DO GLICEROL A PROPENO	31
1.3.2.1 Catalisadores de ferro e molibdênio	33
2. Objetivos	36
2.1 Geral	36
2.2 Específicos	36
3 METODOLOGIA	37
3.1 PREPARO DE CATALISADORES	37
3.1.1 Impregnação em lama	37
3.1.2 Precipitação	38
3.1.3 Impregnação	39
3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	39
3.3 TESTE CATALÍTICO	41
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS PRECURSORES	44
4.1.1 Óxido de molibdênio	44
4.1.2 Carvão ativado	45
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	48
4.2.1 Análises térmicas dos precursores catalíticos (TG/DTG/DTA)	48
4.2.2 Difractometria de raios-X	54
4.2.3 Análise elementar	61
4.2.4 Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	62
4.2.5 Caracterização morfológica (MEV/EDS)	67
4.2.6 Análise textural	73

4.2.7 Dessorção a temperatura programada de amônia (TPD-NH₃)	86
4.2.8 Redução termoprogramada (TPR)	91
4.2.9 Teste catalítico	99
4.2.10 Caracterização do pré tratamento dos catalisadores à 500 °C	99
4.2.11 Hidrogenólise do glicerol à 500 °C	101
4.2.12 Caracterização pós teste dos catalisadores empregados na hidrogenólise do glicerol à 500 °C	107
4.2.13 Hidrogenólise do glicerol à 300 °C	111
4.2.14 Caracterização pós teste dos catalisadores empregados na hidrogenólise do glicerol à 300 °C	121
5. Conclusões	130
Capítulo 2 – Hidrogenólise da celulose sobre catalisadores Fe,Mo/C	131
1. INTRODUÇÃO	131
1.1 Panorama do uso da celulose e sua disponibilidade mundial	133
2. HIDROMETILFURFURAL (HMF)	136
2.1 Hidrogenólise da celulose a 5-hidroximetilfurfural	138
2.1.2 Catalisadores empregados na hidrogenólise da celulose	142
2.2 Panorama do uso da celulose e do propeno contextualizado	144
Emprego dos catalisadores Fe,Mo/C na hidrogenólise da celulose	146
3. Objetivos	146
3.1 Geral	146
3.2 Específicos	146
4. Metodologia	146
4.1 Hidrogenólise da celulose	147
5. Resultados e Discussão	149
5.1 Teste catalítico da hidrogenólise da celulose	149
6. CONCLUSÃO	157
7. REFERÊNCIAS	158
APÊNDICE	174

INTRODUÇÃO

As necessidades do mercado em diversificar as fontes de obtenção dos insumos químicos através de matérias primas renováveis, abundantes e economicamente viáveis reforça a importância da utilização da biomassa no âmbito industrial. A biomassa é uma fonte de insumos advinda de compostos orgânicos de origem animal ou vegetal como, por exemplo, as plantas e os excrementos. O aproveitamento da biomassa é estudado e empregado por diferentes rotas (físico química, bioquímica e termoquímica) como fonte de energia, mas também de produtos químicos de alto valor agregado (YU et al., 2014; CARDOSO, 2012).

O uso da biomassa é limitado pela tímida disponibilidade no mercado de tecnologias capazes de transformar as estruturas rígidas e complexas da biomassa em possíveis substituintes das advindas por fontes fósseis. Grande parte da biomassa disponível, tanto para a geração de energia quanto para a produção de insumos químicos, é de natureza lignocelulósica, de modo que a celulose é a mais abundante fonte de biomassa da terra. Por outro lado, a grande quantidade de glicerina impura, obtida como um coproduto na produção de biodiesel, tem gerado um excedente, cujo aproveitamento se faz necessário, a fim de resolver questões ambientais e econômicas, valorizando a cadeia produtiva do biodiesel (RIBEIRO, 2015; CHIMENTÃO et al., 2019).

Até o ano de 2020, a demanda por celulose será por volta de 170 milhões de toneladas e a de propeno, em torno de 59,6 milhões de toneladas. Portanto, celulose e glicerol são algumas fontes disponíveis no mercado para obtenção de produtos químicos em substituição aos advindos do processamento do petróleo, como o propeno e o 5-hidroximetilfurfural HMF (YU et al 2014; FUNCHAL, M. 2018; RIBEIRO et al., 2015).

A possibilidade da produção de propeno advinda do glicerol suscitou o engajamento dos pesquisadores nesta linha de pesquisa. Atualmente, a produção de propeno é proveniente do petróleo e sua aplicação na indústria de polímeros é extensa. A inserção de outra matéria prima como o glicerol, diminuiria a dependência do petróleo e atenuaria a emissão de poluentes para a atmosfera. A notoriedade do glicerol no campo da pesquisa e do mercado

industrial é devido às propriedades físico-químicas favoráveis, tais como baixa toxicidade, ausência de cor e odor (ARRUDA et al., 2007), justificam a versatilidade do glicerol e seu uso em diversas cadeias produtivas industriais. Para a conversão do glicerol a propeno, faz-se necessário o uso de catalisadores heterogêneos bifuncionais, que contenham simultaneamente sítios ácidos para a desidratação do glicerol a acetol e sítios metálicos para a hidrogenação deste intermediário produzindo propanodióis ou propeno, a depender da extensão da hidrogenação.

A celulose é abundante, de baixa toxicidade e de fácil manuseio, mas a sua complexidade estrutural faz com que seu processamento envolva processos endotérmicos, governados por altas temperaturas e pela cinética que diminuem, em geral, a seletividade a moléculas plataforma como o HMF (RIBEIRO, L. S., ÓRFÃO, J. J. M., PEREIRA, M. F. R., 2015). O HMF é comumente utilizado na produção de diversos produtos de interesse, como o 2,5 dimetilfurfural, podendo ser obtido através da hidrogenólise, que precisa de catalisadores heterogêneos ácidos para a hidrólise da celulose e sítios metálicos para a hidrogenação, a fim de que seja produzido HMF.

A química envolvida na hidrogenólise envolve basicamente a ruptura das ligações C-C ou C-O simultaneamente a cisão homolítica do H₂. Com posse destas informações, o processo de hidrogenólise será pensado no sentido de favorecer a formação do propeno e do 5-hidrometilfurfural. Neste momento, o domínio de todas as etapas do processo mediante a otimização das variáveis será fundamental para o desenvolvimento de produto controlado e com rendimento apreciável.

Capítulo 1 – Hidrogenólise do Glicerol a Propeno

1. INTRODUÇÃO

1.1. A BIOMASSA E SUAS APLICAÇÕES

A biomassa faz referência a compostos orgânicos advindos de fontes renováveis podendo ser de origem: animal, vegetal e de microrganismos. Nos primórdios do homem na Terra foi comumente utilizada como fonte de energia e substituído mais tarde por combustíveis fósseis (LI et al, 2017). A diversidade da biomassa e seu valor energético está atrelado a diversos fatores como costumes, recursos ambientais e cultura. A quantidade energética gerada ao ser utilizada é de elevado interesse comercial no que se refere a sua importância como fonte energia sustentável e ambientalmente correta (LI et al, 2017).

Dada a relevância da biomassa como fonte de matéria prima na produção de energia, a sua conceituação comumente é difundida mediante o ponto de vista energético. Veja abaixo o conceito da biomassa, segundo a visão de alguns autores:

“A biomassa é uma das principais fontes de energia renováveis, oferecendo o potencial para reduzir o impacto ambiental no fornecimento de energia. É uma fonte versátil a partir da qual o calor, a eletricidade e os biocombustíveis líquidos podem ser gerados. A sua utilização também pode melhorar a segurança energética, o desenvolvimento das regiões rurais e o emprego.” (LAM, 2017)

“A biomassa é considerada uma fonte promissora de energia renovável para atenuar as mudanças climáticas. As usinas de energia de biomassa, bem como as usinas de energia de coqueima de carvão e biomassa podem fornecer energia confiável de grande escala com a flexibilidade para atender a demanda potencialmente imprevisível de eletricidade.” (RIAZA et al, 2017)

A significância dada à biomassa no campo da energia elétrica está atrelada diretamente à sua disponibilidade, mão de obra barata, domínio do manejo da matéria prima bruta e sua transformação em ambiente industrial do

seu processamento para essa finalidade. No Brasil, por exemplo, em meados dos anos 1975, se utilizou da produção do etanol a partir da cana-de-açúcar como combustível, diversificou a produção ao empregá-lo na obtenção de eletricidade; bem como faz uso de serragem, licor negro, bagaço de cascas e resíduos de árvores na produção de papel (GOLDEMBERG; MOREIRA, 2005; CRUZ et al, 2012). Desde então, o Brasil tem desempenhado um papel de destaque no que tange a diversificação da sua matriz energética, 45 % aproximadamente de sua energia advém de fontes renováveis (hidrelétrica e biomassa) contribuindo para a implementação da química verde sustentável a nível mundial (MOTA, 2013).

Os Estados Unidos, entretanto, são o país que mais estendeu seu uso: 18 % da energia elétrica utilizada é advinda de biomassa, 52 % dela é consumida como biocombustível. Com esses índices detém o domínio da produção e consumo diante da quantidade processada, consequência do tamanho dada à importância da biomassa como diversificadora da sua cadeia produtiva. Isto é compreendido, quando ampliamos o conceito dado à biomassa a nível político. Nos EUA a biomassa é vista como ferramenta política potencial, no direcionamento das melhorias das políticas de desenvolvimento sustentável e políticas de energia orientadas para as fontes de biomassa (BILGILI et al, 2017). Isto pode sugerir que os Estados Unidos vislumbram em pouco tempo ser um grande exportador de tecnologias direcionadas ao emprego da biomassa. O glicerol encontra-se nesse ensejo e já detém a maior parte dos depósitos de patentes requeridas como está apresentado na Figura 8 envolvendo a produção do propeno. Outras rotas de interesse a partir da biomassa são mostradas na Figura 1, estas sendo exploradas, compreendida e levada para o ambiente industrial podem trazer controle político, econômico e produção mais limpa frente às atuais a diversos países.

Aos sistemas envolvendo os carboidratos a partir da celulose são destaque dentre as rotas expostas na Figura 1, principalmente, os açúcares constituídos por 5 e 6 carbonos. Esta característica pode favorecer a produção de furfural e seus derivados tais como o 5-hidroximetilfurfural (5-HMF), este de elevado interesse comercial (GALAVERNA; PASTRE, 2017).

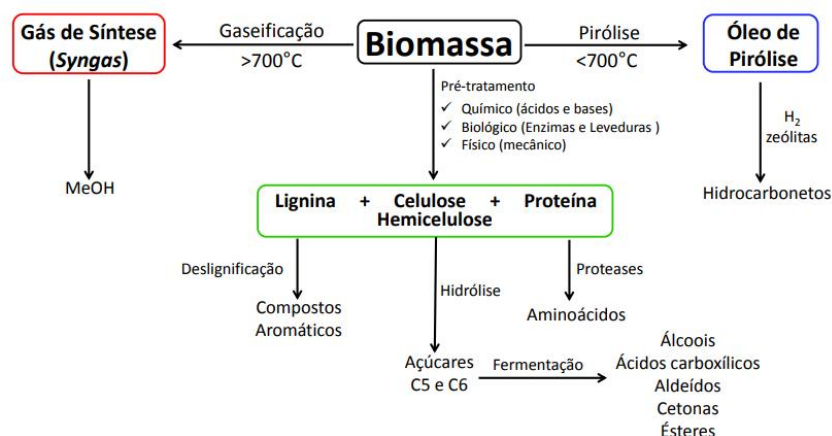


Figura 1. Plataformas químicas obtidas a partir da biomassa (GALAVERNA; PASTRE, 2017).

1.2 GLICEROQUÍMICA

O glicerol é um coproduto de pureza menor que 75 % gerado simultaneamente a produção de biodiesel, a partir da transesterificação dos óleos vegetais ou óleos graxos residuais principalmente. Caso a pureza seja maior que 75 % será chamado glicerina loira, se 95% ou mais glicerina. O glicerol ou 1,2,3-propanotriol (ARRUDA et al, 2007) é uma matéria prima considerada por muitos estudiosos com potencial de ser uma alternativa viável para a humanidade enfrentar a escassez de energia oriunda dos combustíveis fósseis e a poluição advinda de sua exploração (GONÇALVES et al, 2009).

Ao conjunto de ações que propõem diversificar a matriz de aplicação do glicerol a nível industrial é conhecida como gliceroquímica. Em geral, isto é possível através da utilização de diferentes rotas de conversão catalítica como, por exemplo, a hidrogenólise. Na Figura 2 são mostrados os produtos advindos da hidrogenólise do glicerol, sendo o 1,2 propanodiol e 1,3 propanodiol exemplos de destaque.

Segundo dados descritos no Anuário estatístico de 2017 da ANP, um total de 4,3 milhões de m³/ano foram disponibilizados de biodiesel (B100), concomitantemente 374,5 mil m³/ano de glicerina como subproduto da produção de biodiesel (B100) foi produzida em 2017. O Brasil, entretanto, tem a capacidade de produzir aproximadamente 7,6 milhões de m³/ano (21,2 mil m³/dia) de biodiesel e, portanto, 56,2% da capacidade total. Por outro lado, não

possui quantidade de refinarias necessárias para obter glicerol com maior grau de pureza.

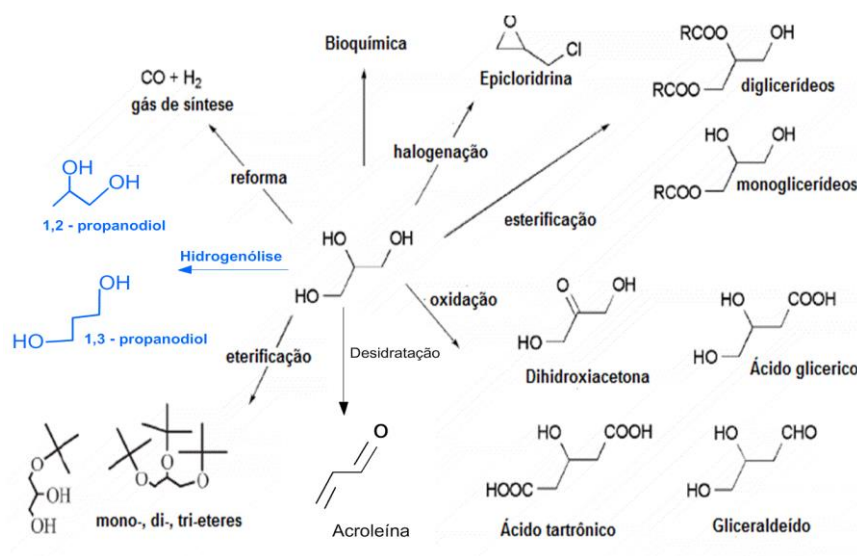


Figura 2. Rotas químicas de transformações do glicerol (KATRYNIOK, 2010).

A Figura 3 mostra a distribuição da produção de glicerina nas diversas regiões brasileiras. É visto que na região Norte e Sul produzem a maior parte da glicerina, enquanto nas regiões Sul e Centro-Oeste possuem a maior parte das refinarias disponíveis no Brasil como mostrado na Figura 4. Isto explica o aumento da oferta de emprego e investimentos em novas tecnologias para essas regiões. Contrário a essa situação é visto o Nordeste, com uma produção estagnada em até 30.000,00 m³/ano produzido de glicerina de 2008 até 2017.

A glicerina é disponibilizada no Brasil por um preço em torno de R\$ 400,00/tonelada. No mercado pode ser utilizada na cadeia produtiva de vários insumos como: farmacêutica, alimentícia, cosméticos, têxtil, como mostrado na Figura 5 (Costa, 2010; Mota, 2013; ANP, 2017). Por outro lado, as quantidades de glicerina consumida por essas fontes acabam por não absorver o total disponível no mercado, neste contexto vias que utilizem o glicerol bruto são de interesse industrial, algumas dela puderam ser vistas na Figura 2.

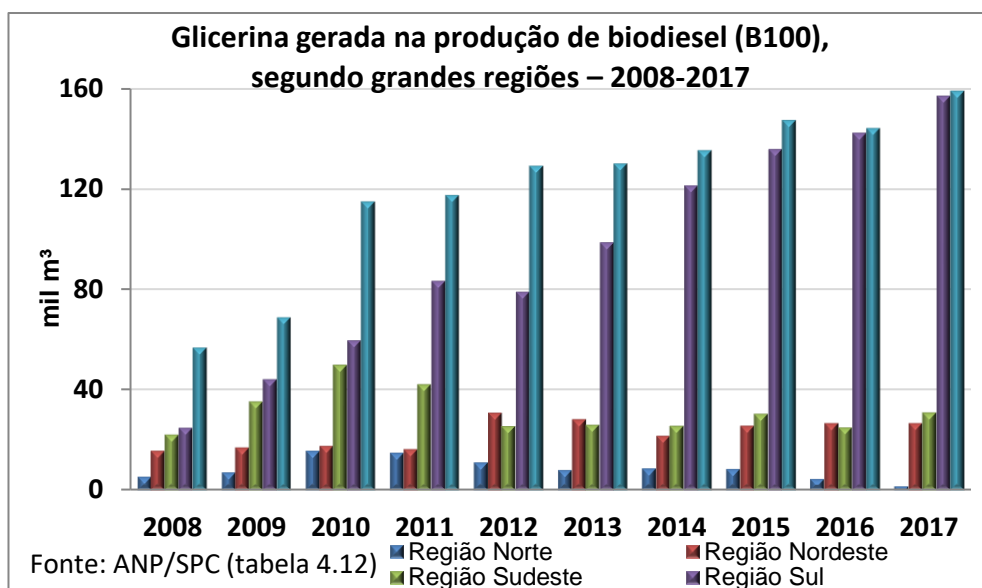


Figura 3. Quantidade de glicerina gerada no Brasil segundo a ANP segundo de 2008 a 2017 (ANP, 2017).

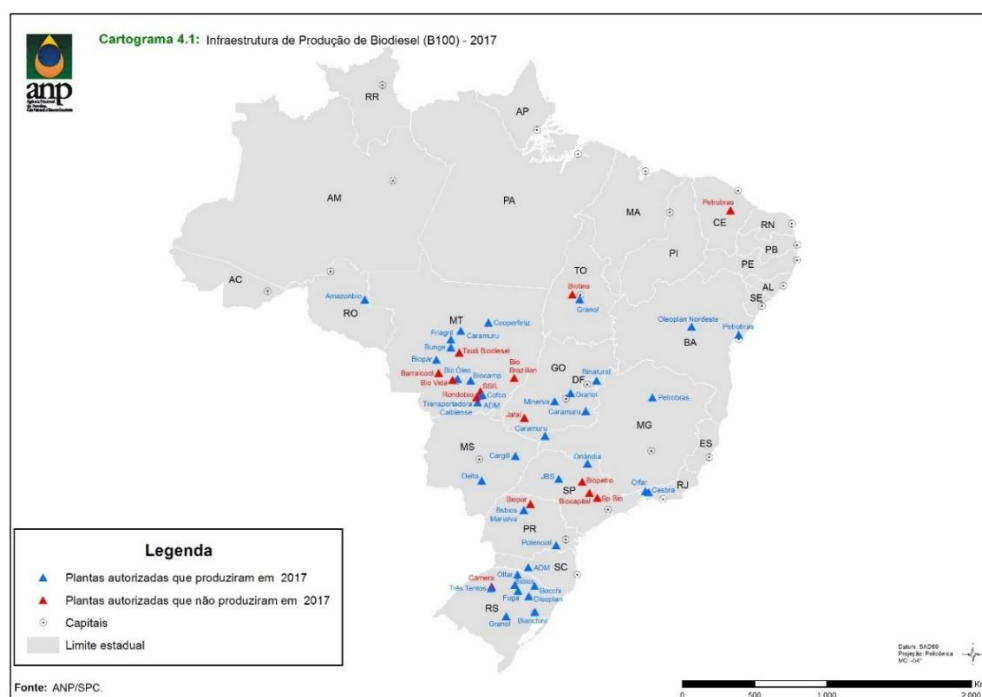


Figura 4. Infraestrutura de produção de biodiesel segundo a ANP – 2017 (ANP, 2017)

É de interesse industrial que alternativas de utilização de glicerol sejam implementadas na tentativa de elevar seu valor de mercado. A elevada disponibilidade no mercado de glicerol impuro acarreta seu baixo valor de mercado, em torno de R\$ 80,00/tonelada, o torna relevante como matéria prima

na formação de produtos de maior valor de mercado como, por exemplo, o propeno (BIOMERCADO, 2013; MOTA et al, 2015;).

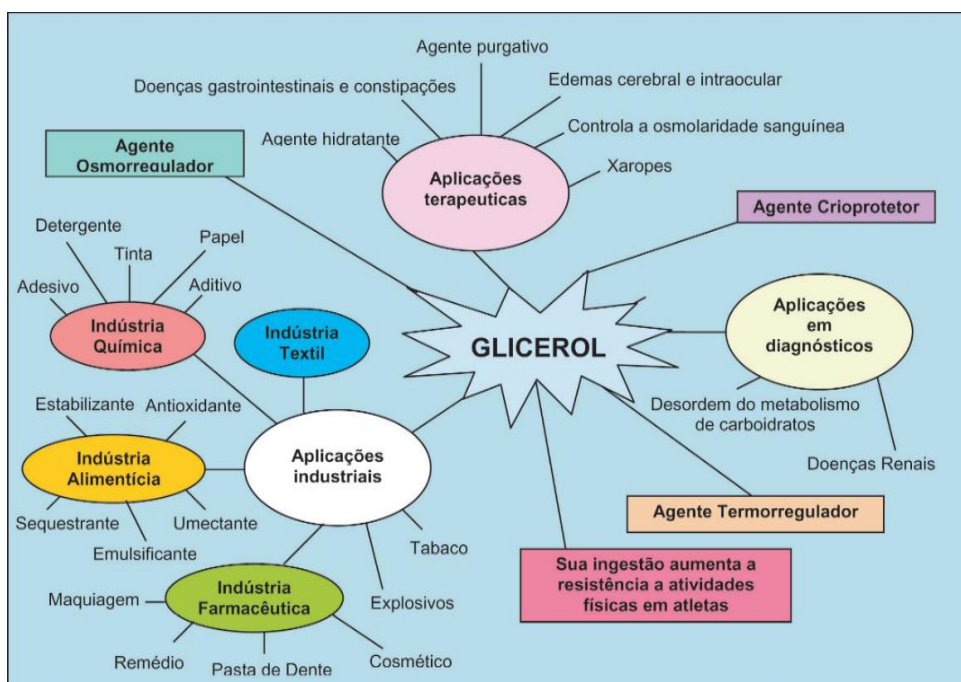


Figura 5. Principais setores industriais de utilização do glicerol (COSTA, 2010).

A obtenção do propeno advém comumente de combustíveis fósseis, que devido ao seu alto preço e ao apelo mundial por fontes mais limpas, direciona muitos estudiosos no entendimento de rotas de conversão catalíticas que favoreçam a produção deste insumo. Diversas rotas de conversão do glicerol são empregadas, a hidrogenólise é uma das que nos últimos anos tem sido bastante utilizada principalmente na obtenção 1,2 propanodiol (TAT TO, 2016).

1.3. HIDROGENÓLISE DO GLICEROL

A química da hidrogenólise do glicerol envolve a ruptura das ligações C-C ou C-O, a cisão homolítica do H₂ ocorre simultaneamente ao processo. O mecanismo envolvido do processo admite duas etapas. Numa primeira etapa, que ocorre sobre sítios ácidos do catalisador, ocorre a desidratação do glicerol a acetol e/ou 3-hidroxiopropanal, seguido de uma etapa de desidrogenação, sobre sítios metálicos, que favorece a formação de propilenoglicol (1,2-propanodiol ou 1,3-propanodiol) (JORRÍN 2010; FREITAS et al, 2017). A

hidrogenólise consecutiva dos dióis levaria à produção do propeno como representado pela Figura 6.

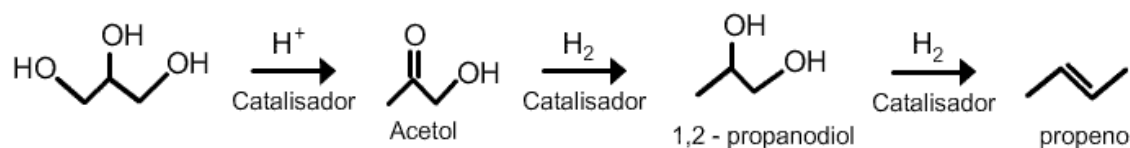


Figura 6. Esquema da reação de propeno a partir de dióis (MOTA, 2011).

A reduzida literatura destinada à obtenção de propeno a partir do glicerol dificulta o entendimento dos processos envolvidos na reação. Entretanto, alguns esforços têm sido destinados no sentido de fomentar e aumentar a informação nesta linha de pesquisa. Em geral, é sabido que a formação de propeno pode ocorrer sob uma razão de glicerol/hidrogênio 2:1 na presença de catalisadores específicos (MOTA et al, 2009). Os catalisadores metálicos mais empregados são os Ru, Cu, Ni, Pt (BARBELLI et al, 2012; FREITAS et al, 2017). Estes catalisadores sob as condições severas de operação exigidas pela reação, por conta, principalmente, da energia demandada para cisão das ligações que envolvem a molécula de hidrogênio (H_2), caminha no sentido a desfavorecer a seletividade e a estabilidade dos catalisadores na reação. A formação de acetol e ou acroleína, através de 3-Hidroxiopropenal (3-HPA), um produto muito instável (não detectado por HPLC), pode diminuir a seletividade do glicerol a diversos produtos de interesse (FREITAS et al, 2017). A força ácida dos catalisadores tende a controlar os produtos obtidos, sítios ácidos fortes de Brönsted tendem a formar acroleína, enquanto que os sítios ácidos de Lewis acetol como mostrado na Figura 7 (CHAI, 2007).

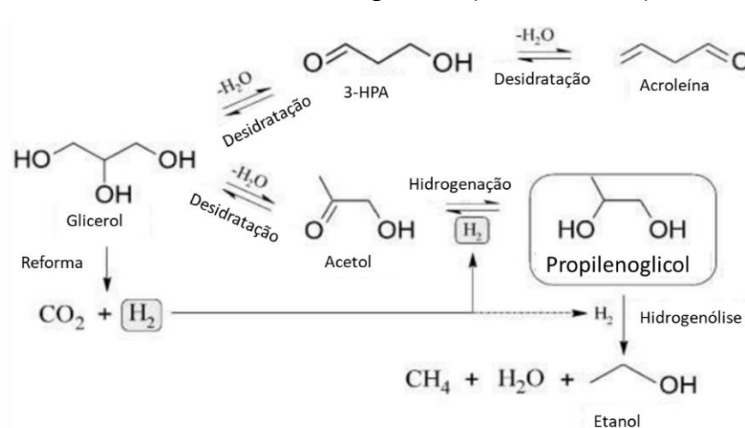


Figura 7. Esquema da conversão de glicerol com e sem adição de hidrogênio adicional (FREITAS et al, 2017).

Segundo Freitas e colaboradores (2017), a hidrogenólise pode ser vista como um mecanismo da química verde a ser utilizada caso o hidrogênio no processo utilizado seja o produzido “*in situ*” (Figura 7). Isto evitaria a utilização do hidrogênio advindo de fontes fósseis, diminuindo a dependência dos combustíveis fósseis. Catalisadores contendo Ni e Cu suportados em Al_2O_3 e/ou ZSM-5 foram testados e observou-se que a formação de 1,2 propanodiol foi favorecida sem adição de H_2 adicional, apesar de a sua presença levar a uma maior seletividade ao produto de interesse. Neste sentido, catalisadores que atuem, na presença ou não de hidrogênio, em condições mais brandas, seletivos e estáveis são necessários na utilização da hidrogenólise como rota de obtenção de diversos produtos como o propeno.

1.3.1 Panorama mundial do uso do glicerol

A Tabela 1 mostra a evolução do emprego do glicerol na obtenção de diversos produtos através da hidrogenólise. É visto que nos últimos 10 anos é bastante empregado na obtenção do 1,2 propanodiol, inicialmente, em condições severas e ao longo dos anos em condições próximas a ambiente (298 K e 1 bar). Esta investida pode levar a condições ótimas de reações mais brandas, seguras e econômicas a nível industrial.

Tabela 1: Emprego do glicerol na obtenção de diversos produtos de 2006 a 2017 através da hidrogenólise.

Catalisador	T (K)	Pressão de H ₂ (Mpa)	Seletividade (%)	Tempo (h)	Produto principal	Referência
SAPO-34	673	0,1	90	1	Eteno	COSTA et al. (2007)
Cu/ZnO	473	4,2 MPa	83,6	12	1,2-Propanodiol	WANG (2007)
Ru/TiO ₂	443	3 MPa	86,8	12	1,2-Propanodiol	FENG et al. (2007)
Cu/ZnO	473	20 bar	93	16	1,2-Propanodiol	BALARAJU et al. (2008)
CuO/SiO ₂	453	9 MPa	99	12	1,2-Propanodiol	HUANG et al. (2009)
Cu _{1.5} /Mg _{4.5} Al ₂ O _{7.5}	453	3	98,6	20	1,2-Propanodiol	YUAN et al. (2010)
CuAg/Al ₂ O ₃	473	1,5	96	10	1,2-Propanodiol	ZHOU et al. (2010)
MoFe/Carvão ativado	573	0,1	80	2	Propeno	MOTA, C. (2010)
Pd _{0.04} Cu _{0.4} /Mg _{5.56} Al ₂ O _{8.56}	453	2	97,8	10	1,2-Propanodiol	XIA et al. (2011)
Cu _{0.4} /Zn _{0.3} Mg _{5.3} Al ₂ O _{8.6}	453	2	99,4	10	1,2-Propanodiol	XIA et al. (2012)
CuCr ₂ O ₄	513	0,1	40	8	1,2-Propanodiol	JUNIOR (2012)
3CuB/SiO ₂	473	5	98	56	1,2-Propanodiol	ZHU et al. (2013)
Cu-ZnO-Al ₂ O ₃	473	6	93,9	6	1,2-Propanodiol	LIU et al (2014)
1,2PHZSM-5	773	0,04	33	4	Propeno	COSTA (2014)
Cu _{1.5} /Ca _{2.0} AlO _{3.5}	453	2	98	21	1,2-Propanodiol	ZHENG et al. (2015)
PdCu-KF/ γ -Al ₂ O ₃	473	2,5	98	20	1,2-Propanodiol	FENG et al. (2015)
Ni(3)-Cu(77)-SiO ₂	493	3	93	12	1,2-Propanodiol	LEE et al. (2016)
20ZrCu-Al ₂ O ₃	503	3,5	95,3	3	1,2-Propanodiol	CAI et al. (2016)
Cu e Ni/Al ₂ O ₃ e/ou ZSM-5	573 K	4	70	6	1,2-Propanodiol	FREITAS et al. (2017)

A análise dos resultados expostos na Tabela 1 permite visualizar a relevância da investigação do glicerol como fomentador de novos insumos. O propeno é um desses que somente os EUA detêm 37 % do número de patentes depositadas, como mostrado na Figura 8. A análise foi feita tomando como base o código BO1J23/881, na Espacenet pela CIP, por apresentar um total de 775 patentes que faz referência a catalisadores contendo metais ou óxidos metálicos ou hidróxidos, B01 faz referência aos processos químico ou físico. As palavras chaves utilizadas na busca foram as no campo de busca “título”: “glycer”, “hydrogenolysis” e “propylene”.

Com base nos dados expostos na Figura 8 é constatado que a maior parte das patentes depositadas é encontrada nos Estados Unidos. A França cabe o segundo lugar e, a posteriori, Alemanha (8%). Isto explica o fato do menor número de artigos encontrados na produção do propeno.

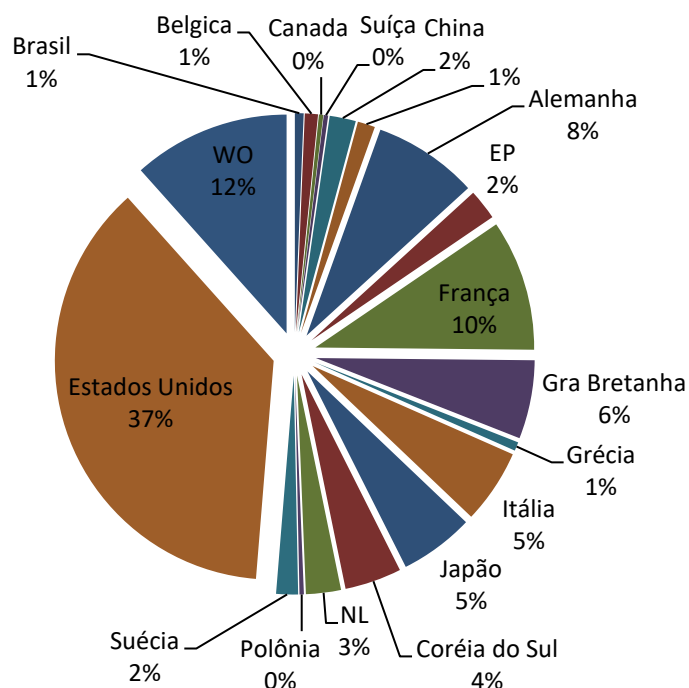


Figura 8. Número de documentos analisados no Espacenet por país depositante através das palavras chaves: “glycer”, “hydrogenolysis” e “propylene”. A sigla WO significa Tratado de Cooperação entre Países (Fonte: Própria).

Na Figura 9 é observado que ao longo de século XX é crescente o número de depósito de patente de catalisadores no campo da obtenção de propeno a partir do glicerol. Provavelmente, por conta da política de

diversificação as fontes energéticas no mundo. O Brasil faz parte, em torno, de 1% deste acumulado como mostrado pela Figura 8.

A patente depositada em 2010 por MOTA et al (INPI, 2010) está dentre esses 1%. O estudo do propeno obtido a partir do glicerol foi atribuído ao uso de catalisadores contendo metais dos grupos 6, 8, 9 e 10 da tabela periódica suportados em carvão ativado, argilas, aluminas, zeólitas e/ou peneiras moleculares. Em 2016, Mota et al caracterizou e testou catalisadores contendo Mo e Fe suportados em carvão ativado na transformação do glicerol a partir da hidrogenação em condições brandas de reação (1 atm e 550 °C) com seletividade por volta de 57 % a propeno (MOTA et al, 2016).

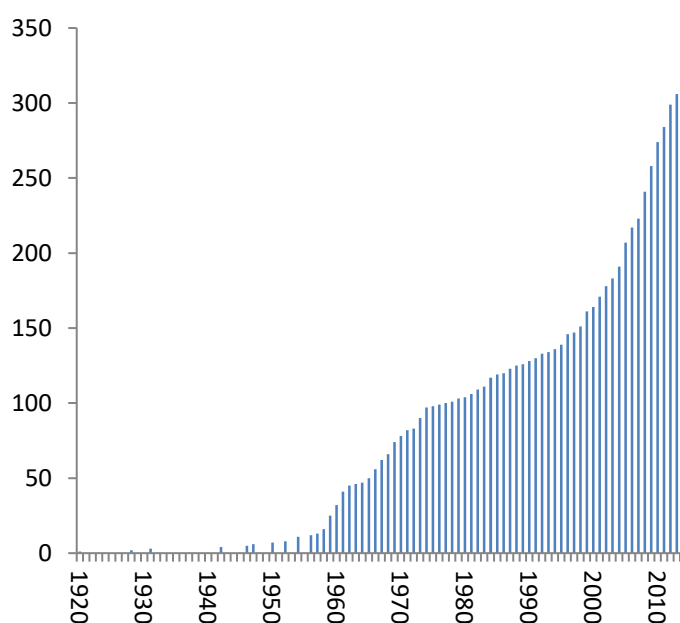


Figura 9. Perfil do crescimento do depósito de patentes no mundo (Fonte1: Própria).

As pesquisas realizadas em torno do depósito de patentes no mundo relativo à tecnologia do glicerol/glicerina depositados mostram os Estados Unidos como os responsáveis pelo maior número de pedidos. Isto sugere que o Brasil seria um dos maiores compradores, por ser um dos maiores detentores naturais desta matéria-prima e, por estar muito a ensejar em diversificar sua matriz energética.

1.3.1.1 *Produção de propeno*

O propeno é matéria prima indispensável no setor industrial, comumente, é utilizado na produção de diversos produtos químicos e polímeros, tais como o polipropileno (LI et al, 2016). Estes produtos são vendidos em larga escala comercialmente e, portanto, de grande interesse comercial, mas a produção de propeno depende hoje quase que exclusivamente da indústria do petróleo. Cerca de 80 milhões de toneladas por ano de propeno são produzidas no mundo a partir de fontes fósseis (MOTA et al 2015).

Muitos esforços têm sido dispendidos no sentido de substituir o petróleo por outros combustíveis, matérias primas renováveis e ecologicamente mais amigáveis. Investimentos na produção de biocombustíveis a partir de biomassa foram realizados e hoje, no Brasil e no mundo, a produção de etanol e biodiesel são tecnologias em franco desenvolvimento. No caso específico da produção de biodiesel, o volume do glicerol obtido como coproduto é ascendente. Para muitos pesquisadores este crescimento agrava um problema, e para outros deve ser visto como uma oportunidade e uma promissora estratégia energética, através da utilização do glicerol como matéria prima para obtenção de outros produtos rentáveis, tais como o propeno. Esta iniciativa pode favorecer o equilíbrio entre o desenvolvimento econômico e o meio ambiente no Brasil (GONÇALVES et al, 2009).

Industrialmente, o propeno é obtido pelo craqueamento da nafta através da reforma a vapor (ZHOU, 2012). O processo de craqueamento a vapor representa atualmente cerca de 180 a 200 milhões de toneladas de emissões de CO₂ em todo o mundo. A redução das emissões pode ajudar a cumprir as metas de emissão estabelecidas pelo Protocolo de Quioto. O custo de energia é responsável por aproximadamente 70% dos custos de produção em plantas típicas de olefinas à base de etano ou nafta (REN et al, 2006).

Esforços têm sido empregado no desenvolvimento de novas fontes de obtenção do propeno como, por exemplo, a partir da utilização de peneiras moleculares ácidas, desidrogenação do propano com o uso de catalisadores nobres, gás natural, carvão, metanol como mostrado na Figura 10 (CHEN, 2012; YU et al, 2014; MOTA, 2016 apud ZHANG, 2013; HAN, et al 2014;). Testes catalíticos em reator de leito fixo a 450 ° C, por 7 h à pressão ambiente foram realizadas e averiguou-se o rendimento a propeno por volta de 55 %

usando zeólitos Al-ITQ-13 a partir de metanol. Este resultado foi justificado pela presença de sítios ácidos fracos e densidade ácida moderada (PENG-HUI et al, 2017).

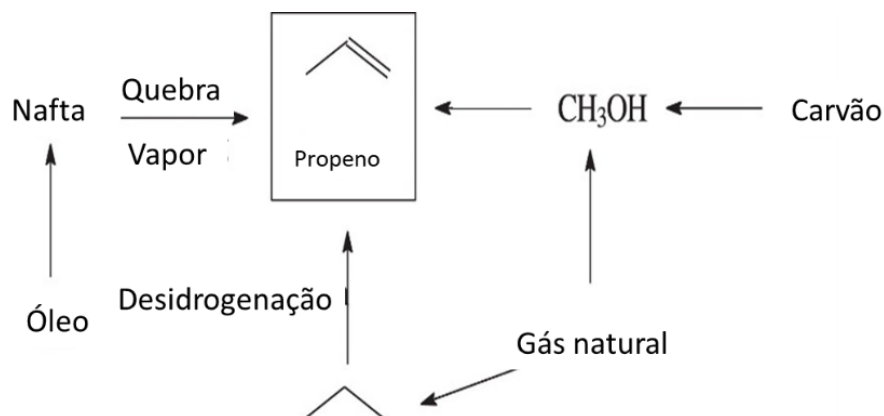


Figura 10. Esquema da produção de propeno à nível industrial (MOTA, 2016)

Sun e colaboradores (2015) citaram uma rota de produção em que a presença de 2-propanol não foi detectada. É observado que o propeno é produzido da desidratação do 1-propanol formado a partir da desidratação ácida do 1,2-propanodiol a propanal. Catalisadores contendo $WO_3/CuO/Al_2O_3$ foram testados e foi averiguado que o menor teor de Cu e a presença de WO_3 aumentou a seletividade para 1-propanol e propeno ao promover a desidratação de 1,2-propanodiol (Figura 11).

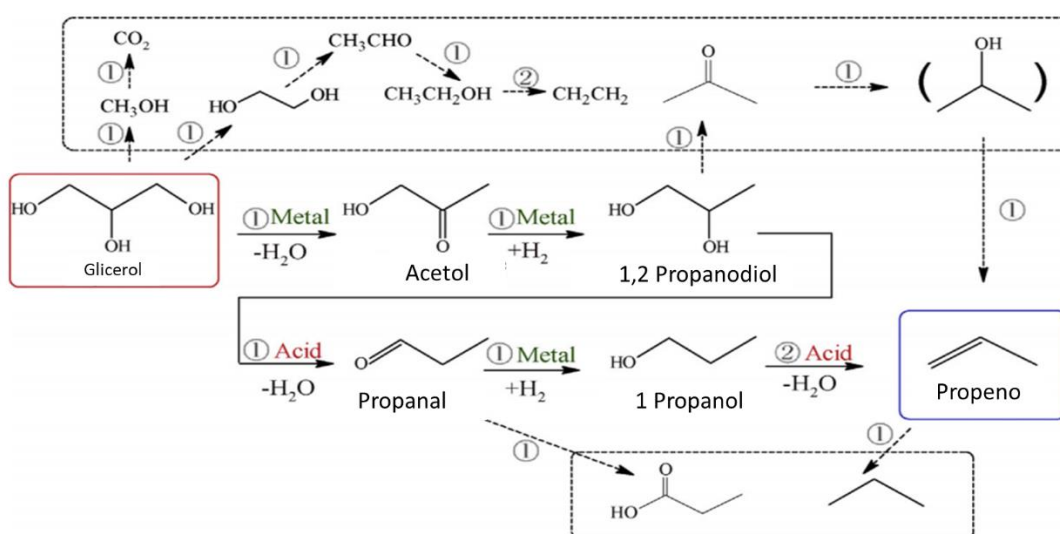


Figura 11. Rota de reação da conversão de glicerol em propeno, o produto no parêntese não foi detectado durante a reação (SUN et al, 2015).

1.3.2 Catalisadores na hidrogenólise do glicerol a propeno

Os metais nobres são comumente utilizados por conta da alta reatividade, mas devido aos altos custos oneram o processo. Por conta disto, catalisadores suportados impregnados com metais de reatividade e preço apreciáveis são investigados (FIGUEIREDO, 1987; BARBELLI et al, 2012; FREITAS et al, 2017). O níquel, neste contexto, é bastante empregado, pois é economicamente viável e abundante, entretanto tende a aumentar a seletividade a CH_4 e H_2 devido sua elevada reatividade nas reações de hidrogenólise do glicerol (FIGUEIREDO, 1987; YIN et al, 2013; FREITAS et al, 2017).

Na literatura é relatada que a elevada reatividade do Ni tende a favorecer a quebra da ligação C-C no glicerol e, portanto, a formação de CH_4 e H_2 nas reações de hidrogenólise do glicerol. Além disso, em temperaturas baixas (100–300°C) tende a hidrogenar as olefinas em alcanos e em temperaturas maiores que 500°C a transformar alcenos e alcanos em H_2 devido sua elevada capacidade de hidrogenação (ZAKARIA, 2012). Por outro lado, a reação de hidrogenólise depende da ruptura de ligação C-C associada a hidrogenação das moléculas adsorvidas para obtenção da molécula de interesse (SCHMAL, 2011). Neste contexto, é possível dizer que o Ni possui características primordiais para o ocorrer da hidrogenólise, mas não as adequadas para favorecer a formação à propeno.

Nas Figuras 12 e 13 são explicitados possíveis mecanismos de reação envolvendo a formação do acetol e do 3-hidroxiopropanal como intermediários da reação da hidrogenólise do glicerol, respectivamente. Tanto a formação do acetol, quanto a do 3-hidroxiopropanal é possível a depender das características ácidas dos catalisadores. A acidez favorece a desidratação do glicerol, enquanto que a hidrogenação a moléculas de interesse como o propeno, 1,2 propanodiol, 1-propanol, 2-propanol como mostrado na Figura 12.

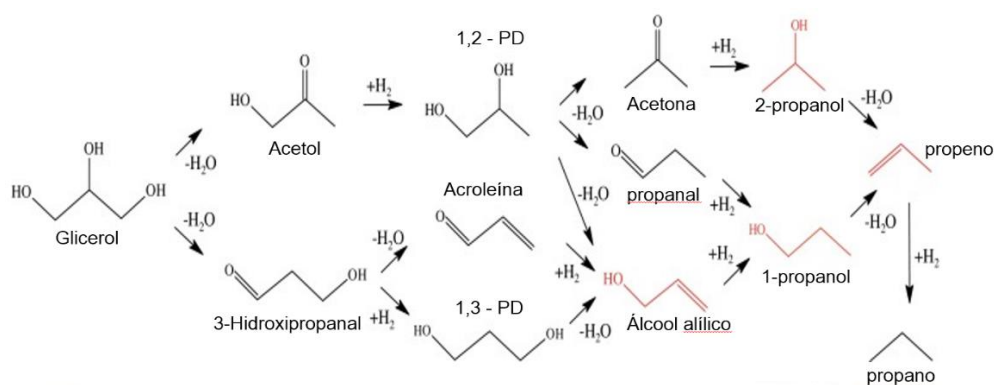


Figura 12. Rotas de reação da hidrogenólise do glicerol em álcool alílico, propanóis e propeno (SUN et al, 2016).

Na Figura 13, o mecanismo de reação proposto envolve a formação de acetaldeído, formaldeído, álcool vinílico e/ou formaldeído a partir de 3-hidroxiopropanal, este advindo da desidratação do glicerol sob catalisadores suportados em ZSM-5 como Ni, Cr e Cu em leito fixo, nas condições de reação à 600°C e 1 atm.

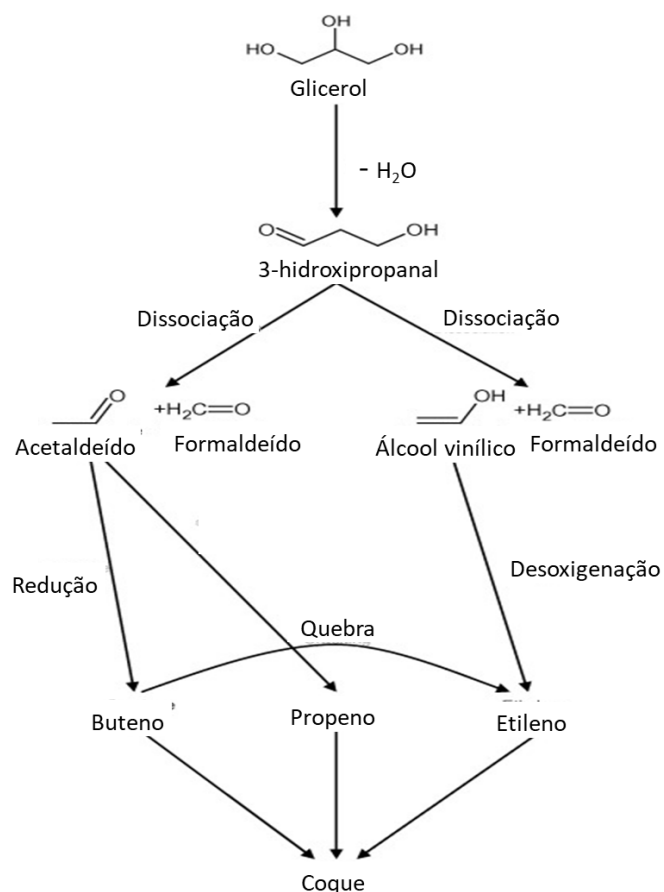


Figura 13. Esquema de reação proposto para conversão de glicerol em olefinas leves (ZAKARIA, 2012).

O álcool vinílico sofreria o processo de desoxigenação, liberando oxigênio para formar etileno. Ao mesmo tempo, outras reações colaterais envolvendo o acetaldeído desencadeariam a formação de propileno e butileno. Como a dissociação da ligação carbonila do acetaldeído e, ao mesmo tempo, podendo ocorrer a protonação do acetaldeído para formar o butileno. Entretanto, o experimento mostrou que a produção de butileno foi quase insignificante e isso pode ser explicado pelo craqueamento do butileno para formar etileno (ZAKARIA, 2012).

É possível constatar baseados nos mecanismos propostos (Figuras 12 e 13) que a produção das olefinas requer um equilíbrio entre as reações de desidratação, produção de hidrogênio e transferência de hidrogênio. Isto é possível através do controle das condições de reação (ZAKARIA, 2013), acidez e características físico-químicas dos catalisadores.

Uma alternativa interessante são os catalisadores contendo molibdênio e ferro, que foram estudados na tentativa de compreender o sistema que propiciou a conversão significativa a propeno em condições amenas de operação (Mota, et al., 2010).

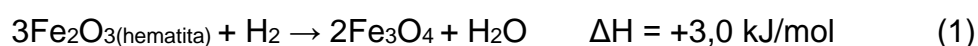
1.3.2.1 Catalisadores de ferro e molibdênio

Os catalisadores de Fe - Mo são majoritariamente constituídos pela fase molibdato de ferro, $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, podendo ser obtido por algum sal de ferro e um molibdato (FILHO, 1985; MOTA et al, 2016). A versatilidade deste catalisador é apreciada pela capacidade que o Mo apresenta de estabilizar o Fe na superfície, facilitando a redução dos óxidos de ferro (Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeO) e suas transformações de fase a fases ativas (ROUTRAY et al, 2010). Isto por conta da presença dos íons Mo na superfície do óxido como espécies estabilizadas em diferentes estados de oxidação Mo^{6+} a Mo^0 (HABER, 1994).

A dificuldade em reduzir o Fe pelo H_2 despertou o interesse em muitos pesquisadores e o emprego de óxidos poucos redutíveis SiO_2 , Al_2O_3 , MnO , e MoO_3 foram investigadas. O MoO_3 se destaca por ser comumente utilizado pela indústria nas reações de Fischer–Tropsch por conta de sua baixa redutibilidade e a excelente estabilidade dos catalisadores de íons promovidos por Mo. Na literatura é explicado que a ligação estabelecida Fe – O – Mo, fornece carga

negativa através do oxigênio inibindo a redução dos óxidos de Fe (MA et al, 2011; QIN et al, 2011).

A redução dos óxidos de ferro com H₂ é governada por cinética favorável, processos endotérmicos favorecidos termodinamicamente segundo o processo e as mudanças de fases dos óxidos de ferro que ocorrem basicamente em temperatura abaixo de 573 °C (WAGNER, 2008; NÍMEC, 2010; QIN et al, 2011) como mostrada nas equações (1-4) abaixo.



A facilidade da interconversão entre as possíveis fases dos óxidos de ferro e a energia requerida pelos processos que envolvem a clivagem da ligação H₂, como nos processos da hidrogenólise, dificultam o controle das fases reduzida de interesse ao longo do tempo de reação. Além disso, a presença dos óxidos da wustita não estequiométricos abaixo de 570 °C podem se decompor em Fe₃O₄ e Fe (equação 5) acentuando as dificuldades supracitadas (QIN et al, 2011; NÍMEC et al., 2010).



Além disso, catalisador de ferro desempenha um papel muito importante no sistema de grafitização. Neste contexto, picos em 2θ de 25,9, 26,4, 42,7°, com os picos de menor intensidade observados em valores de 2θ de 53,56 e 78,22° podem ser observados nos dados de difração de raios-X nas amostras contendo carbono, estes referentes ao carbono grafite segundo a ficha cristalográfica JCPDS 00-041-1487 (VARISLI et al., 2017). Isto é possível ao assumir que o carbono se difunde na estrutura de ferro, formando a fase de cementita (F₃C), corrompendo a superfície do catalisador e, conseqüentemente, o carbono filamentoso começa a crescer na superfície transformada (SACCO et al., 1984; NÍMEC et al., 2010 apud LIAW e DAVIS, 2000). A formação da cementina é favorecida quando o limite de solubilidade

do carbono é ultrapassado, cristalizando no sistema ortorrômbico (com 12 átomos de Fe e 4 de C por célula unitária) com formação de lamelas finas e escuras (HOLLEMAN et al., 1985).

2. OBJETIVOS

2.1 GERAL

Desenvolver catalisadores ativos a serem empregados na produção de propeno a partir da hidrogenólise do glicerol.

2.2 ESPECÍFICOS

- 2.2.1. Preparar catalisadores ativos suportados em carvão ativado para a reação de hidrogenólise;
- 2.2.2. Caracterizar a físico-química dos catalisadores preparados por diversas técnicas analíticas;
- 2.2.3. Avaliar os catalisadores obtidos na reação de hidrogenólise do glicerol;
- 2.2.4. Estabelecer as melhores condições físico-químicas a ser aplicadas no processo da reação da hidrogenólise do glicerol;
- 2.2.5. Estudar os processos de desativação e regeneração;
- 2.2.6. Estabelecer relações estrutura-atividade.

3. METODOLOGIA

3.1 PREPARO DE CATALISADORES

3.1.1 Método da impregnação em lama

O procedimento de preparação do catalisador foi baseado na patente PI0806337-0 A2 (Mota *et al.*, 2010).

O óxido de molibdênio foi preparado pesando 40 g do heptamolibdato de amônio [(NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O] e então levado a mufla para calcinação. Foi utilizada a programação com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ até a temperatura de 500 °C, onde permaneceu por um período de 2 horas. O óxido de molibdênio obtido foi utilizado após resfriamento natural até a temperatura ambiente.

O catalisador contendo ferro e molibdênio (CMF) foi preparado pela impregnação do óxido de molibdênio na presença do carvão ativado, maturado por 2 h, em agitação constante, a 60°C. A posteriori o ferro foi impregnado através de uma solução contendo nitrato de ferro precipitado com hidróxido de amônio P.A.

Inicialmente, em um béquer foi adicionado 7 g de óxido de molibdênio solubilizado em 20 mL de água deionizada, mantidos sob agitação constante a 25 °C. Posteriormente, foi adicionado a 12 g de carvão ativado em pó disperso em 35 mL de água deionizada. A suspensão foi transferida para um balão de rota evaporador para evaporação do solvente, sob pressão reduzida e aquecimento a 60 °C até que o material perca umidade.

Numa segunda etapa, 3 g de nitrato de ferro são dissolvidos em 35 mL de água deionizada. O ferro é precipitado pela adição de hidróxido de amônio (30 % v/v) a solução até que todo o ferro seja precipitado. Esta suspensão foi misturada ao composto preparado na etapa anterior. O pH foi mantido entre 11 e 13 com a adição de hidróxido de amônio. A suspensão foi transferida para o rota evaporador sob pressão reduzida e aquecimento até a secagem parcial do material. Em seguida, o material foi seco em estufa a 100°C por 24 h, peneirado a 100 mesh e calcinado ao ar por 2 h a 400°C a 10°C min⁻¹.

Os óxidos de ferro e molibdênio puros foram obtidos empregando a mesma metodologia. A Tabela 2 mostra a nomenclatura utilizada para identificar cada catalisador preparado.

3.1.2 Precipitação

O método utilizado para o procedimento de preparação dos catalisadores e suas proporções foi utilizado a técnica de precipitação. Este método promoveu a precipitação do nitrato de ferro na presença do óxido de molibdênio e do carvão ativado. *A priori* o óxido de molibdênio foi preparado através da calcinação na mufla, com uma massa pesada de 40 g de heptamolibdato de amônio $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, por 2 horas, em uma taxa de aquecimento de 10 °C até a uma temperatura de 500 °C. Após todo o procedimento, o óxido de molibdênio foi resfriado até temperatura ambiente. O precipitado foi maturado por 2h, em agitação constante, a 60°C. O catalisador preparado foi realizado em diferentes proporções 1:1, 2:3 e 3:1. O catalisador 1:1 foi preparado com 5 g de óxido de molibdênio em 16,7 mL de água deionizada e 5 g de nitrato de ferro em 50,45 mL de água deionizada. As duas soluções foram precipitadas sobre uma solução de 12 g de carvão em pó ativado em 33,3 mL de água deionizada e então mantidos sob agitação constante a 60 °C por 2 horas. Durante o processo de aquecimento e agitação a solução passou por um controle de pH com a finalidade de atingisse um valor entre 11 e 13 para isso adiciona-se hidróxido de amônio (30% v/v). Posteriormente, foi adicionado e inserida mistura final em um balão de rota evaporador para que fosse submetida a uma redução de volume, pela evaporação da água sob pressão reduzida e um leve aquecimento até a percepção de que o material perdeu umidade. O material mais seco então foi transferido para a estufa, onde passou por mais uma secagem a temperatura de 80 °C por 24 h, sendo peneirado posteriormente com uma peneira de 100 mesh e calcinado ao ar por 2 h a 400 °C e uma taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} . Todas as proporções dos catalisadores foram produzidas utilizando a mesma metodologia, porém as proporções de óxido de molibdênio e nitrato de ferro variaram como mostrado na Tabela 2, a nomenclatura está descrita na tabela 2.

3.1.3 Impregnação

Os catalisadores foram preparados por impregnação incipiente quase a secura de MoO_3 e o $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, em $\text{pH} = 11-13$, sobre carvão ativado em rotaevaporador à 60°C , na razão molar $\text{Mo/Fe} = 1:1, 2:3, 1:3$ mantendo-se a massa de carvão ativado constante, respeitando as quantidades e proporções utilizadas pelo método da precipitação. Os precursores foram secos à 80°C por 24 h, sendo peneirado posteriormente com uma peneira de 100 mesh e calcinados ao ar por 2 h a 400°C e taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$. A Tabela 2 mostra a nomenclatura e o teor nominal em porcentagem.

Tabela 2. Nomenclatura adotada para os catalisadores preparados nesta tese e suas porcentagens mássicas.

Método	Código	Teor nominal (%)		
		Fe_2O_3	MoO_3	C
Impregnação em lama	CF	9	-	91
	CM	-	37	63
	CMF	6	35	59
Precipitação	JCF	14	-	86
	JCM		29	71
	JCMF11	11	26	63
	JCMF31	26	22	52
	JCMF32	22	36	43
	ICF	46	-	54
Impregnação	ICM	-	32	68
	ICMF11	37	20	43
	ICMF31	61	16	23
	ICMF32	47	17	36

3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

A difração de raios-X (DRX) foi realizada nas amostras calcinadas em equipamento Shimadzu, modelo XDR – 600 com varredura de 10° a 80° , a 2°min^{-1} , utilizando radiação de $\text{Cu K}\alpha$ ($1,54 \text{ \AA}$), gerada a 40 kV e 30 mA. O software High Score Plus da PANanalytical foi utilizado para identificação das fichas cristalográficas relacionadas as fases, o banco de dados foi o PDF2 2003, PDF3 2003, COD e a quantificação foi realizada pelo GSAS utilizando o método Rietveld foi utilizado para refinar os dados.

As análises das amostras por termogravimetria (TG) foram realizadas em um aparelho Shimadzu TGA-50. Os experimentos foram conduzidos

partindo de 30°C até 1000°C, sob fluxo de ar sintético (50 mL min⁻¹) e razão de aquecimento de 10°C min⁻¹. Os resultados foram analisados a fim de estudar o comportamento térmico das amostras.

A espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi realizada em um aparelho Perkin Elmer 100 FTIR, modelo espectro 100 S. Foi utilizada uma massa, aproximadamente, de 0,002 g das amostras precursoras dispersas em brometo de potássio KBr (a resultar numa massa final de 0,2 g), prensadas em torno de 3 t para preparação das pastilhas de KBr a temperatura ambiente. Os espectros foram coletados com resolução 4 cm⁻¹ na região de 4000 a 400 cm⁻¹.

As isotermas de fisissorção de nitrogênio foram obtidas em equipamento Micromeritics ASAP 2020. Antes de serem analisadas, as amostras foram submetidas à degaseificação a 350°C por 3 h, sob vácuo. As propriedades texturais foram obtidas empregando-se os métodos BET, BJH, t-plot e Dubinin-Astakhov (DA).

As medidas de redução termoprogramada (TPR) foram feitas utilizando 30 mg de catalisador, numa vazão de 30 mL min⁻¹ de uma mistura de 5% de H₂/N₂ e, a posterior, aquecido até 1000°C, por 10°C min⁻¹. A análise foi realizada num equipamento Micromeritics Pulse ChemSorb, modelo 2705, equipado com detector de condutividade térmica (TCD).

As análises de Dessorção Termoprogramada (TPD) de CO₂ e NH₃ foi realizada em um equipamento Micromeritics Pulse ChemSorb, modelo 2705, equipado com detector de condutividade térmica (TCD). Aproximadamente 100 mg das amostras foram pré-tratadas a 300 °C por 1 h sob vazão de hélio (25 mL min⁻¹). Em seguida, a amostra é resfriada até a temperatura ambiente para a remoção de possíveis espécies fisissorvida na superfície da amostra. Após o pré-tratamento é iniciada a etapa de quimissorção sob vazão de 25 mL min⁻¹ de 9,9 % de amônia em hélio a temperatura ambiente por 1 h (25 mL min⁻¹) e, com a finalidade de eliminar as moléculas de amônia fisissorvida, a amostra passa por um tratamento térmico a 150 °C por 1 h em vazão de hélio (25 mL min⁻¹) sendo resfriado até a temperatura ambiente. Após esta etapa, tem início à análise de dessorção termoprogramada, aquecendo a amostra da temperatura ambiente até 1000 °C numa taxa de 10 °Cmin⁻¹ em vazão de hélio (25 mL min⁻¹) e a quantidade de amônia dessorvida foi monitorada por um

detector de condutividade térmica. O TPD-CO₂ foi realizado sob as mesmas condições utilizadas para a de TPD-NH₃, substituindo a amônia pelo CO₂ nas análises.

A realização da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para as amostras foram feitas depositando os sólidos sobre uma fita de carbono em um suporte de aço inox sob numa corrente de 4 mA, tensão de 1 kV. As micrografias foram coletadas em diferentes ampliações, usando um microscópio eletrônico de varredura JEOL modelo JSM-6610 com aceleração de voltagem de 15 kV. O mapeamento da superfície foi realizado por Energia Dispersiva de raios-X (EDS).

3.3 TESTE CATALÍTICO

O teste catalítico utilizado foi realizado em batelada como mostrado pela Figura 14, empregando uma solução de glicerol 10% sob uma vazão de alimentação de 3 mL h⁻¹ e H₂ por 40 mL min⁻¹ em um reator de leito fixo por cerca de 6 horas a 500°C contendo 63,0 mg do catalisador. A análise dos produtos foi realizada por técnicas cromatográficas, tanto para sistemas gasosos quanto líquidos.

Os produtos gasosos formados foram analisados in situ em um CG (cromatografia gasosa) acoplada ao reator de leito fixo. O cromatógrafo a gás VARIAN – CP 3800, detector FID, com uma coluna de alumina CP – AL₂O₃/Na₂SO₄ de dimensões (50 m x 0,53 mm x 10 µm) do fabricante Chrompack, sob rampa de aquecimento descrito na Tabela 3, tendo hélio como gás de arraste na vazão de 4 mL min⁻¹ com split de 100 foi utilizado (ALVES et al., 2006).

Tabela 3. Método aplicado à coluna cromatográfica para análise de produtos gasosos.

Temperatura (°C)	Taxa (°C/min)	Patamar (min)
50	-	1
75	5	6
220	2	1,5

O detector de ionização de chama (FID) à 250°C, com vazão de hidrogênio de 40 mL/min e vazão de ar sintético de 400 mL min⁻¹, split de 100 foi empregada para análise dos produtos líquidos recolhidos e analisados também em um cromatógrafo CG VARIAN – CP 3800. A coluna empregada foi a Polietileno Glicol do tipo HP-INNOWAX do fabricante Agilent Technologies Inc. As suas dimensões são: 15 m x 0,55 mm x 1 µm. O gás de arraste foi o hidrogênio, na vazão de 4 mL min⁻¹. A rampa de aquecimento utilizada para a coluna encontra-se na Tabela 4 abaixo.

Tabela 4. Método aplicado à coluna cromatográfica para análise de produtos líquidos.

Temperatura (°C)	Taxa (°C/min)	Patamar (min)
50,00	-	1,00
80,00	9,00	3,00
220,00	12,00	1,00

Os padrões injetados foram: acroleína, 1-propanol, álcool alílico, etileno glicol, acetol, 1,2 e 1,3 propanodiol, glicerol, a solução de 10% de glicerol, propeno, metano, propano, etano.

Os resultados obtidos foram tratados e analisados. Com base nestes, foi possível identificar os parâmetros que interferiram na reação, bem como na implementação de alternativas viáveis na obtenção de melhores resultados.

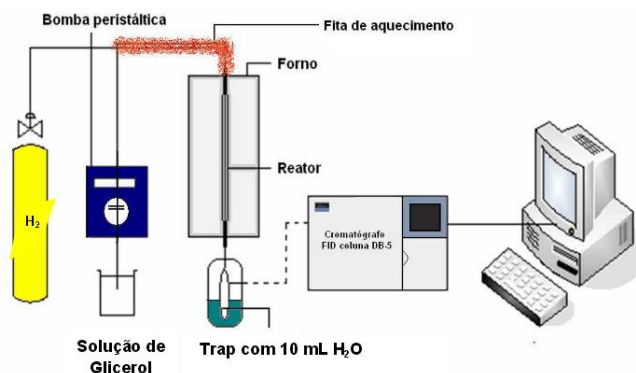


Figura 14. Esquema da planta para hidrogenólise (JUNIOR, 2012)

Para determinar a conversão (χ), a seletividade (S) e o rendimento (η) do glicerol foi usado as equações 6, 7, 8 respectivamente como descritas abaixo:

$$\chi_{glicerol}(\%) = \left| \frac{n_{entrada} - n_{saida}}{n_{entrada}} \right| \times 100 \quad (6)$$

$$S_{produto}(\%) = \left| \frac{n_{produto\ formado}}{n_{glicerol\ consumido}} \right| \times 100 \quad (7)$$

$$\eta_{produto}(\%) = \left| \frac{n_{produto\ formado}}{n_{glicerol\ entrada}} \right| \times 100 \quad (8)$$

em que:

$\chi_{glicerol}$ representa a conversão do glicerol;

$S_{produto}$ representa a seletividade a um determinado produto;

$\eta_{produto}$ representa o rendimento em um determinado produto;

$n_{glicerol\ inicial}$ é a quantidade de matéria em mol inicial de glicerol;

$n_{glicerol\ final}$ é a quantidade de matéria em mol de glicerol após reação;

$n_{produto\ formado}$ é a quantidade de matéria em mol de um determinado produto formado;

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS PRECURSORES

4.1.1 Óxido de molibdênio

O óxido de molibdênio (MoO_3) foi obtido a partir da calcinação do molibdato de amônio ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) a temperatura de $500\text{ }^\circ\text{C}$ por um período de 2 horas e taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. A temperatura de calcinação foi definida após análise dos resultados de TG mostrado na Figura 15.

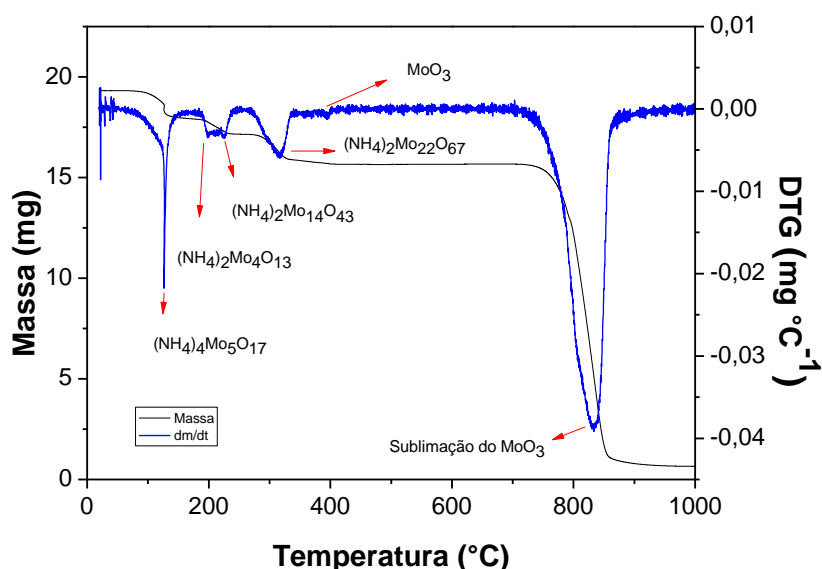


Figura 15. Curvas TG e DTG geradas a partir da amostra de molibdato de amônio com aquecimento a $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ e atmosfera de nitrogênio.

Foi observado perda de massa por desidratação nas temperaturas abaixo de 200°C . O segundo, terceiro e quarto estágios que ocorrem na faixa de temperatura de aproximadamente 115 a 310°C representam a perda de massa pela perda de água e de amônia da amostra advinda da polimerização. A temperatura na qual há formação do óxido de molibdênio é, aproximadamente, 400°C e a perda de massa que ocorre a temperatura acima de 700°C corresponde a sublimação do MoO_3 . Para obter o óxido de molibdênio sem que haja grande perda de massa o molibdato de amônio foi calcinado a temperatura de 500°C (SHAHEEN, 2000).

A preparação dos catalisadores contendo o óxido de molibdênio foi realizado a partir da calcinação do molibdato de amônio, para isso a análise de difratometria de raios-X foi feita no sólido obtido após a calcinação para comprovar a obtenção do óxido de molibdênio como mostrado na Figura 16.

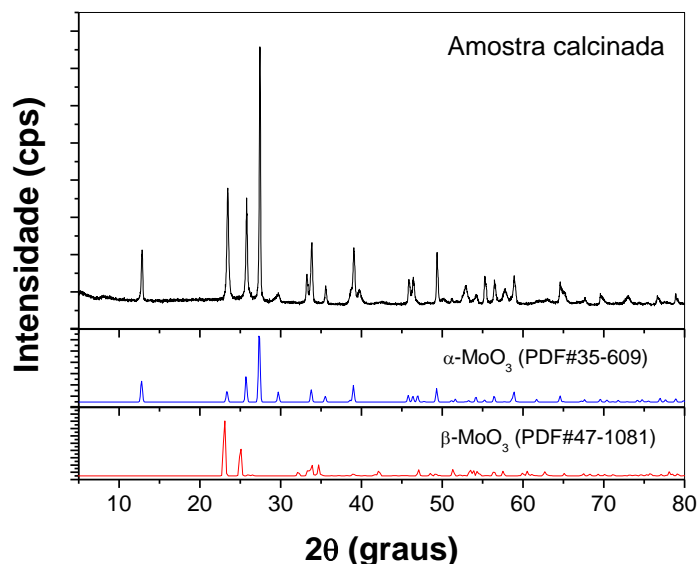


Figura 16. Difratograma de raios-X do óxido de molibdênio obtido pela calcinação do molibdato de amônio a 500 °C.

O material apresentou picos bem definidos, indicando ser cristalino. O perfil característico dos óxidos de molibdênio com estrutura cristalina ortorrômbica (α - MoO_3 , PDF#35-609) e monoclinica (β - MoO_3 , PDF#47-1081) foi notado. Os picos são compatíveis ao perfil cristalino do α - MoO_3 apresentando semelhança, concomitantemente, com a fase β - MoO_3 . Isto pode indicar que houve sobreposição das duas fases (β - MoO_3 e α - MoO_3). As fases ortorrômbica e monoclinica são encontradas na amostra, caracterizando a formação do óxido de molibdênio. Não foi encontrado o perfil da fase molibdato de amônio na amostra.

4.1.2 Carvão ativado

Os resultados termogravimétricos com as curvas DTA obtidos a partir da amostra CA (carvão ativado) está representado na Figura 17.

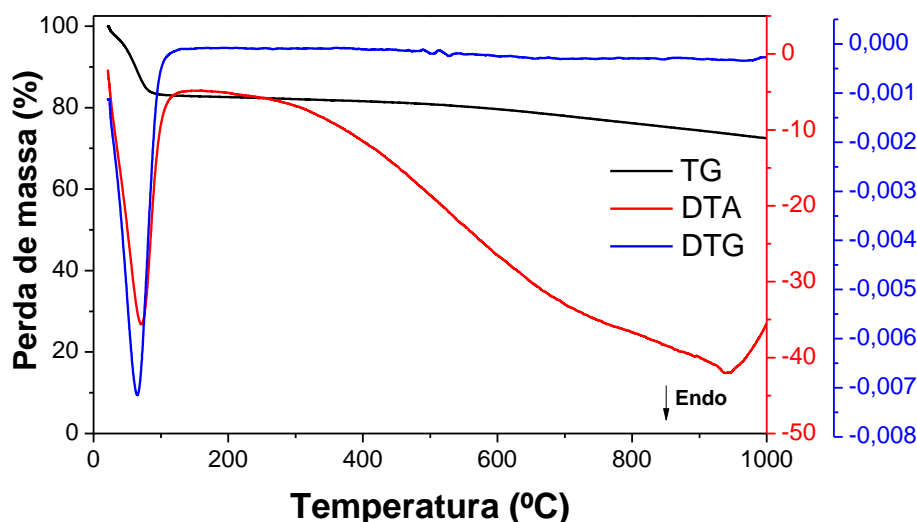


Figura 17. Curva de TG/DTG/DTA das amostras precursoras gerado a partir do aquecimento a $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e atmosfera de nitrogênio para a amostra CA.

A análise do TG sugere perda de massa associada a evaporação de água advindo de um processo endotérmico como mostra o DTA (Figura 17), na faixa de temperatura de 25 a 115°C em torno de 18 % de perda de massa relacionado a evaporação da água principalmente. O segundo evento de aproximadamente 115°C a 950°C é endotérmico e decorreu do decaimento acentuado em torno de 9,4 % de perda de massa. A quantidade de resíduo foi de 72,6 % ao final da análise termogravimétrica.

A Figura 18 mostra o difratograma refinado pelo método de Rietveld para o carvão ativado (CA), sólido utilizado no preparo dos catalisadores.

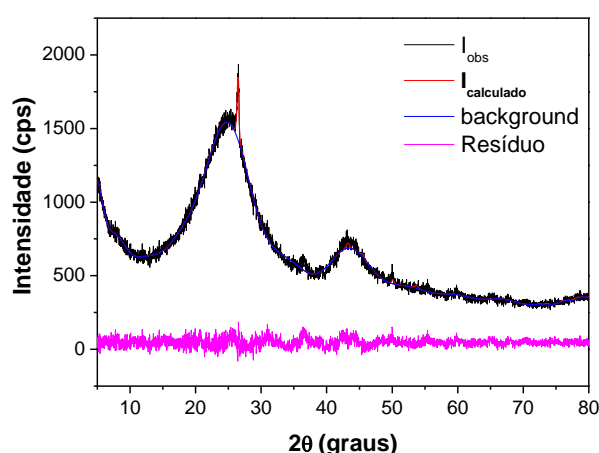


Figura 18. Difratograma de raios-X da amostra CA refinados pelo método de Rietveld.

Na Figura 18 é evidenciada a presença do pico referente ao carbono grafítico associado ao halo amorfo. Neste contexto é esperado que a presença

de carbono grafítico seja encontrada nos difratogramas dos demais catalisadores.

A Tabela 5 mostra a quantidade de cada fase presente na amostra CA, a fase amorfa está presente em maior quantidade do que a grafite. A fase grafite com um máximo em 15% em massa. Isto sugere que a presença de carbono grafite nos catalisadores possam atingir a quantidade máxima de 15 %.

Tabela 5. Composição de fases e indicadores estatísticos do refinamento Rietveld do perfil de difração de raios X da amostra de carvão ativado CA.

Amostra	Fase	ICSD	PDF	Teor (%)	Rwp	χ^2
CA	Carbono grafite	31829	01-075-2078	15	0,074	1,188
	Carbono amorfo*	-	-	85		

*O carbono amorfo foi calculado com base na área do background.

O espectro de infravermelho do carvão ativado (CA) pode ser visto na Figura 19.

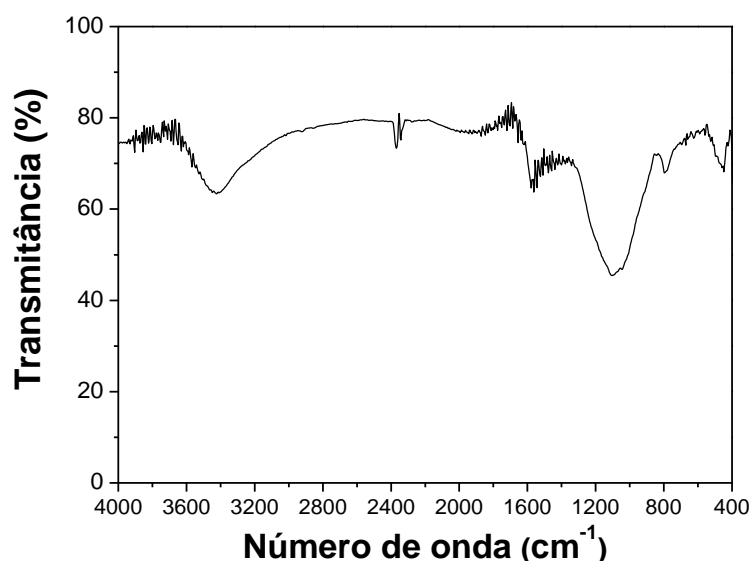


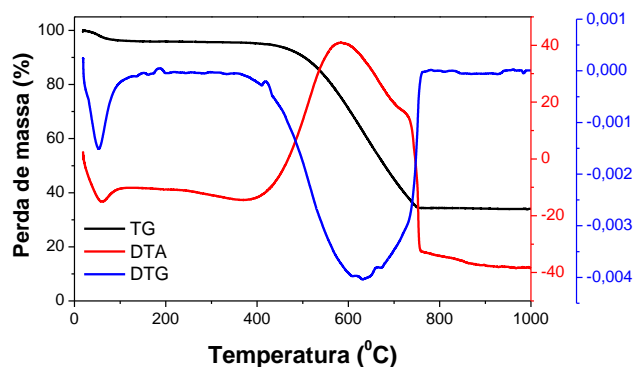
Figura 19. Espectro no infravermelho com transformada de Fourier para o carvão ativado (CA).

O espectro da amostra CA (Figura 19) mostra a presença de grupos –OH, associado a presença de moléculas de água adsorvidas em torno de 3500 cm^{-1} e grupos carboxilas (SOUZA, et al., 2018). A banda observada em aproximadamente 2352 cm^{-1} está relacionada à presença de CO_2 em fase gasosa (SCHMAL et al., 2011). Em 1630 cm^{-1} bandas fracas referentes a grupos ácidos carboxílicos e em 1277 cm^{-1} ao estiramento dos grupos C-O são observadas (SOUZA, et al., 2018).

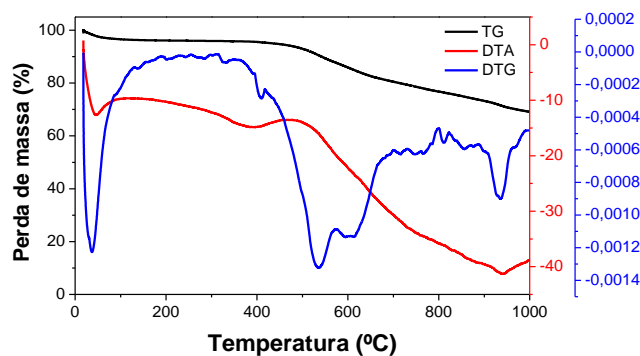
4.2. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

3.2.1 Análises térmicas dos precursores catalíticos

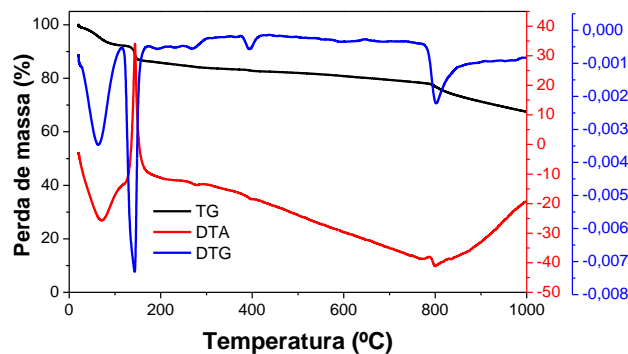
As curvas termogravimétricas, com as respectivas curvas DTA, obtidas a partir das amostras precursoras dos catalisadores CF, CM e CMF estão representados na Figura 20.



(a)



(b)



(c)

Figura 20. Curva de TG/DTG/DTA das amostras precursoras preparadas pelo método da impregnação em lama: a) CF, b) CM e c) CMF. Condições: massa de amostra = 5 – 10 mg; razão de aquecimento $\beta = 10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, vazão de nitrogênio = 50 mL min⁻¹.

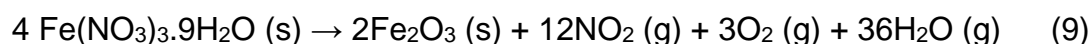
Em todas as análises do TG, a perda de massa associada a água fisissorvida em evento endotérmico mostrado pelas curvas de DTA estão presentes no primeiro evento dos catalisadores CF, CM e CMF (Figura 20). A Tabela 6 explicita os valores de perda de massa para este evento para todos os catalisadores, sendo observado a maior perda de massa para o CMF. Isto concorda com o método de preparação já que este foi o catalisador que continha uma maior quantidade de água para sua obtenção advinda da solução de nitrato de ferro.

Tabela 6. Perda de massa obtidas pelas curvas de TG/DTG das amostras precursoras preparados pelo método da impregnação em lama (CF, CM e CMF).

Amostra	Evento	Faixa de temperatura	Perda de massa (%)
CF	1	20 – 137	4,0
	2	360 – 788	61,2
CM	1	20 – 130	4,0
	2	417 – 800	18,6
	3	887 – 993	4,5
CMF	1	20 – 118	7,7
	2	118 – 170	6,0
	3	190 – 760	7,7
	4	760 – 1000	7,6

O segundo evento para o CF (Figura 20a) decorreu da desidroxilação da goethita a hematita, da perda de amônia e nitratos associados ao ferro resultando em um evento de caráter exotérmico (WILLIAM, 1986; FERREIRA, et al., 2012; MULLER, et al., 2014; OLIVEIRA, et al., 2016) de perda de massa próximas a 61,2 % como mostrado da Tabela 6.

A Equação 9 explicita a formação da hematita (Fe_2O_3), a partir da decomposição do $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$.



O segundo evento do catalisador CM (Figura 20b) é decorrente da perda de água e amônia advinda da polimerização e ocorrência da formação do óxido

de molibdênio como mostrado na Figura 15. As maiores temperaturas de ocorrência desses eventos foram para o CM em comparação as do óxido de molibdênio (Figura 15), isto demonstra que a presença do carvão aumentou a estabilidade dos compostos elevando a temperatura dos eventos de perda de água, amônia e formação de óxido de molibdênio.

O terceiro evento endotérmico observado para o CM (Figura 20b) é referente a sublimação do MoO_3 relacionado a uma perda de massa de 4,5 % (Tabela 6) aproximadamente, como mostrado pela decomposição do óxido de molibdênio na Figura 15.

No precursor CMF (Figura 20c) o segundo evento e terceiro é devido ao comportamento da decomposição do óxido de molibdênio, indicando que houve a perda de água e amônia, bem como a formação do óxido de molibdênio. Estes eventos são característicos de comportamento endotérmicos como mostrado pela Figura 15, entretanto para o precursor CMF o comportamento foi característico de evento exotérmico. Isto mostra que a decomposição dos nitratos resulta em evento exotérmico, semelhante ao ocorrido no CF (Figura 20a), já que segundo Muller (2014) a decomposição da goethita é caracterizado por um evento endotérmico. O quarto evento visto na amostra CMF é decorrente da sublimação do MoO_3 , semelhante a decomposição do óxido de molibdênio na Figura 15.

Ao realizar uma avaliação geral dos eventos que ocorreram de 200 a 800°C aproximadamente, para o catalisador CMF (Figura 20c) é notado comportamento semelhante ao visto na amostra CA (Figura 17). Isto indica que na amostra CMF houve a decomposição térmica do carvão ativado como mostrado pela análise da Figura 20c.

A Figura 21 apresenta os resultados de termogravimetria dos precursores preparados pelo método da precipitação.

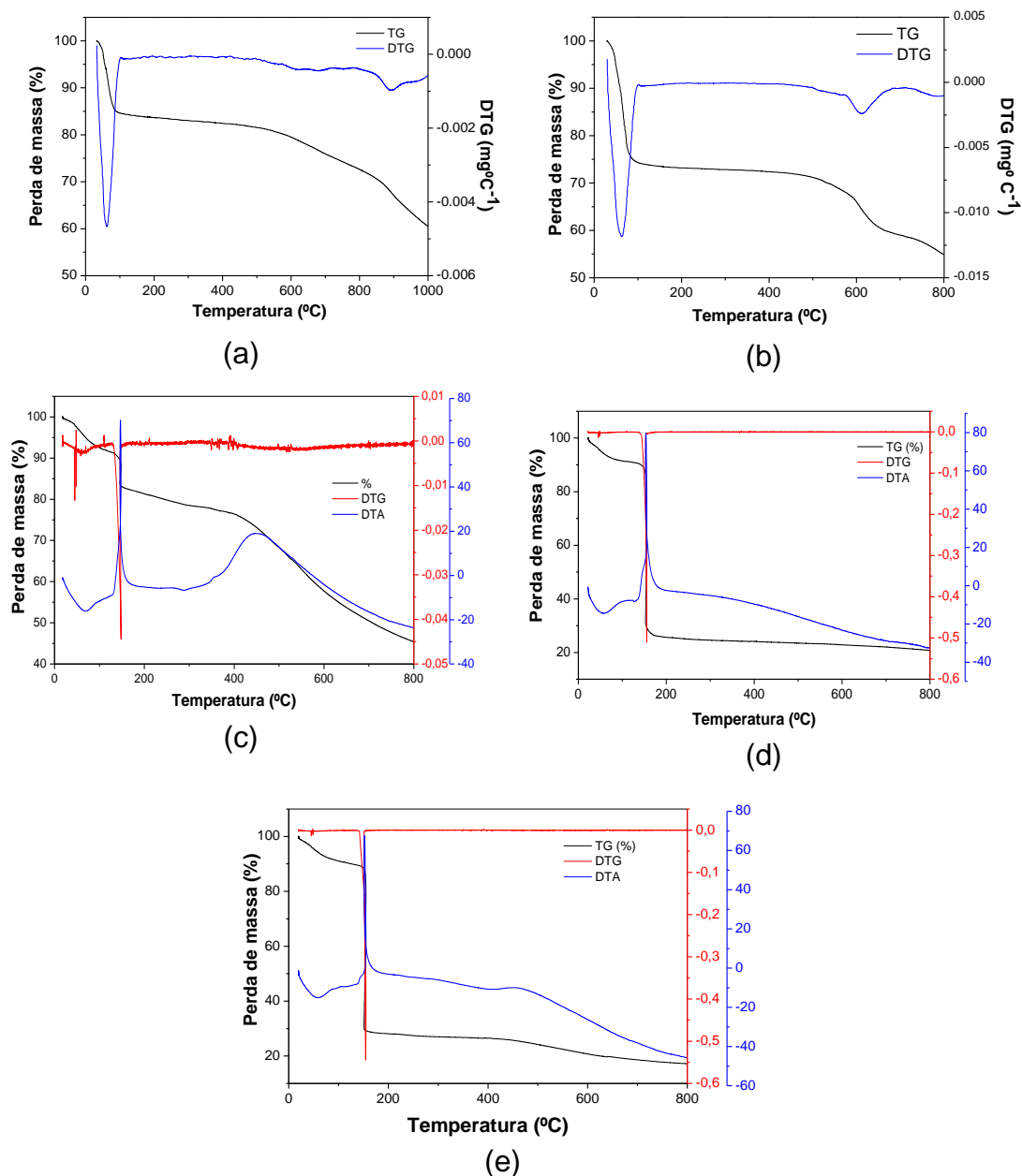


Figura 21. Curvas TG/DTG/DTA das amostras precursoras preparadas pelo método da precipitação: (a) JCF-P, (b) JCM-P; (c) JCMF11-P, (d) JCMF31-P e (e) JCMF32-P. Condições: massa = 5 – 10 mg; $\beta = 10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e vazão de nitrogênio = 50 mL min^{-1} .

Ao analisar a Figura 21 e a Tabela 7, observa-se que a decomposição térmica aconteceu em duas etapas e a maior perda de massa ocorreu para todos na primeira etapa, exceto para o JCF. É visto que os precursores JCMF11, JCMF31 e JCMF32 tiveram alta perda de massa em torno de 85 %. Isto pode indicar que ao final da decomposição térmica a presença dos óxidos foi predominante para estes precursores.

Tabela 7. Perda de massa obtidas pelas curvas de TG/DTG das amostras precursoras preparadas pelo método da precipitação.

Amostra	Evento	Faixa de temperatura	Perda de massa (%)
JCF	1	33 – 120	15
	2	498 – 945	17
JCM	1	30 – 110	25
	2	488 - 710	13
JCMF11	1	20 – 182	45
	2	311 - 770	28
JCMF31	1	30 – 175	83
	2	362 – 664	5,5
JCMF32	1	21 – 172	84
	2	312 - 687	5

A Figura 22 e a Tabela 8 apresentam os resultados de termogravimetria dos precursores preparados pelo método da impregnação.

Tabela 8. Perdas de massa obtidas pelas curvas de TG/DTG das amostras precursoras preparadas pelo método da impregnação.

Amostra	Evento	Faixa de temperatura	Perda de massa (%)
ICF	1	30 – 288	28
	2	705 – 896	19
ICM	1	30 – 148	11
	2	398 – 714	4
ICMF11	1	30 – 176	84
ICMF31	1	30 – 191	68
ICMF32	1	30 – 176	83

A análise da Figura 22 mostra que para os precursores gerados a partir do método da impregnação, a decomposição térmica ocorreu em duas etapas para a amostra ICF e ICM e em única etapa para as amostras ICFM11, ICFM31-P e ICFM32 como mostrado na Tabela 8.

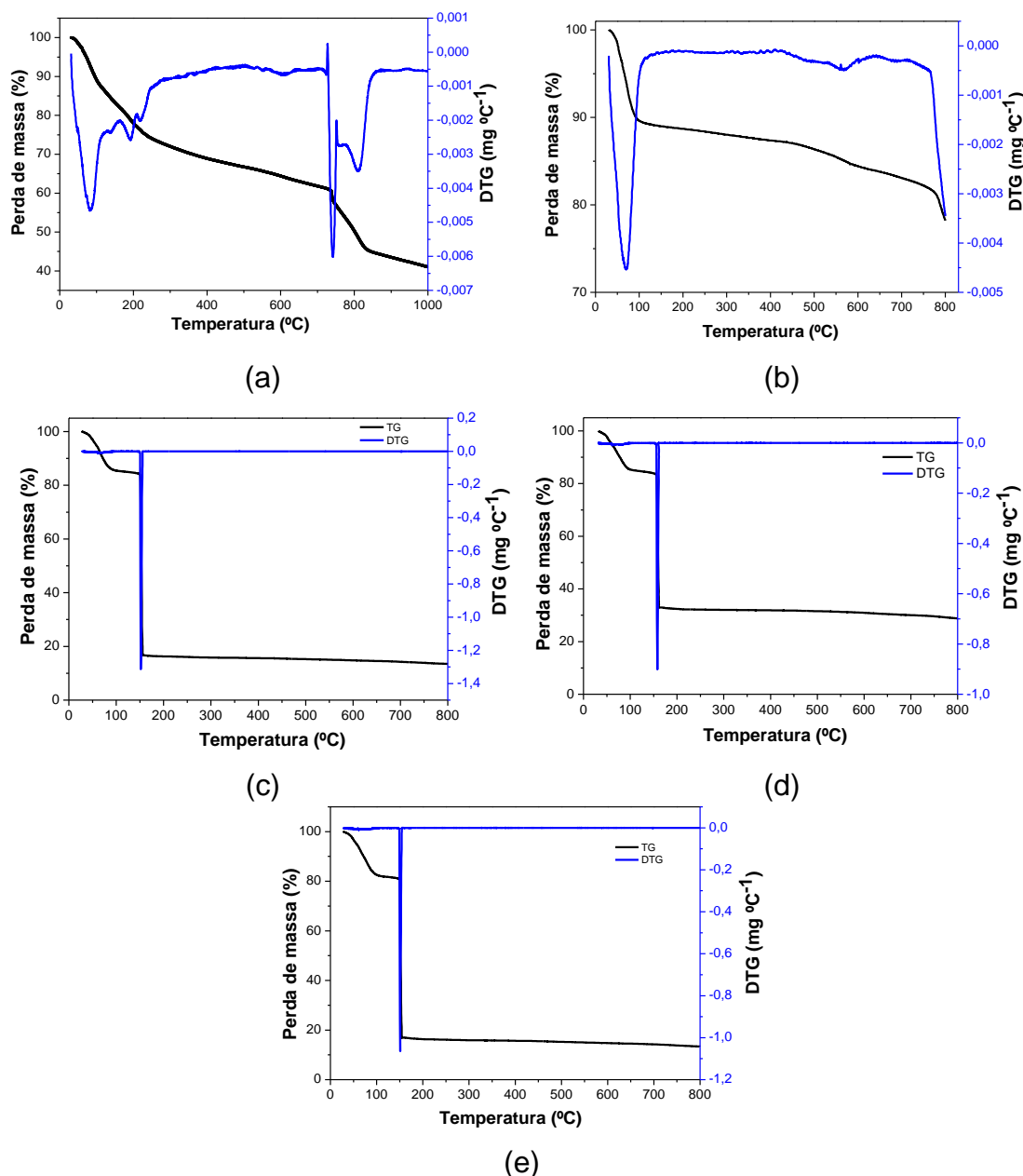


Figura 22. Curva de TG/DTG das amostras precursoras preparadas pelo método da impregnação, gerados a partir do aquecimento a $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e atmosfera de nitrogênio. (a) ICF, (b) ICM, (c) ICMF11, (d) ICMF31 e (e) ICMF32.

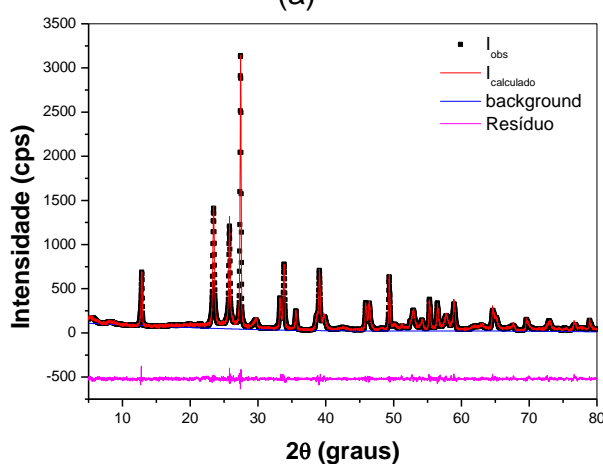
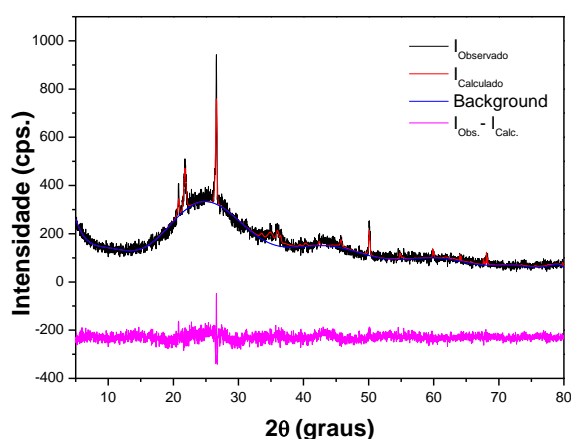
3.2.2. Difratometria de raios X

A Figura 23 apresenta o difratograma de raios-X refinados pelo método de Rietveld dos catalisadores obtidos pela impregnação em lama.

A presença do carbono grafítico é visualizada em todos os catalisadores, enquanto o carbono amorfo no CF e CMF. O CF apresentou a maior quantidade de carbono amorfo, por isso o halo amorfo mais proeminente do que o CMF. O carbono grafite está em maior quantidade no CMF, no entanto menos cristalino do que o CM por conta da ausência de carbono amorfo no CM. Isto pode sugerir

que a presença do ferro desfavoreceu a perda de carvão em função da temperatura de calcinação dos sólidos. A Tabela 9 explicita as quantidades de cada fase encontrada que justificam a análise supracitada.

A Figura 23a mostra os dados advindos pelo difratograma do catalisador CF em relação a ficha ICSD 31829, ficha cristalográfica que correspondente ao carvão grafite. Foi averiguado que o pico de maior intensidade em $26,6^\circ$ é correspondente ao carvão grafítico. Além disso, à fase α -FeOOH (goetita) em sítio ortorrômbico está presente (COD 96-900-3080), proveniente da formação do óxido de silício (SiO_2) produzido no momento do preparo do sólido em pH básico em béquer de vidro, portanto, sendo a fonte de silício. Ainda conta com a presença do carbono amorfo com pico de maior intensidade em $21,2^\circ$ (SUN et al., 2018), que estar em maior quantidade do que as demais fases como mostrado na Tabela 9.



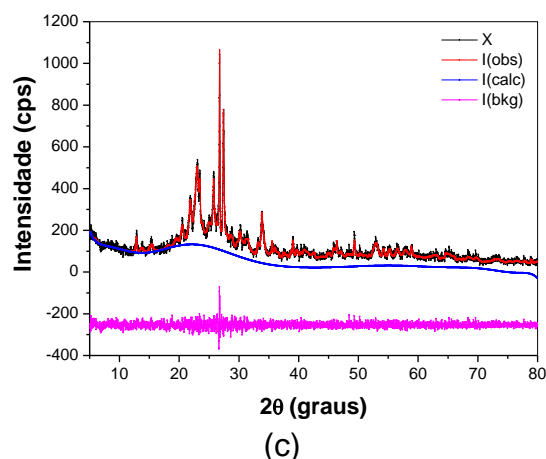


Figura 23. Difratoograma de raios-X dos catalisadores obtidos pela impregnação em lama refinados pelo método de Rietveld: (a) CF; (b) CM; (c) CMF.

As fases cristalográficas dos óxidos de ferro eram esperadas no CF, entretanto não foram encontradas. A literatura reporta a dificuldade de converter os sólidos contendo ferro a óxidos de ferro (QIN et al., 2011) e, isto é corroborado na análise das Figuras 23a e 23c. Na Figura 23 não foi visualizado a presença dos óxidos de ferro, indicando que a presença do molibdênio não favoreceu a formação dos óxidos de ferro em menor temperatura.

Tabela 9. Fases encontradas a partir do refinamento dos catalisadores (CF, CM, CMF), fração mássica de cada fase e os indicadores estatísticos obtidos após o refinamento dos dados de difração pelo método Rietveld.

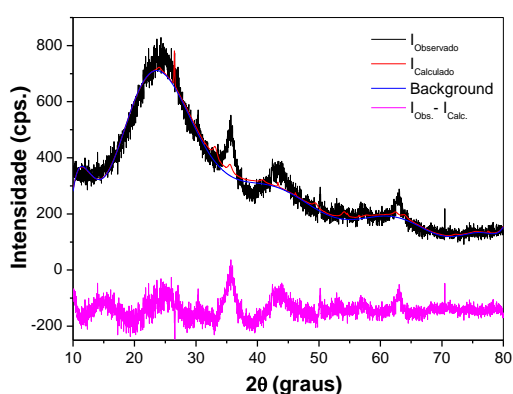
Amostra	Fase	ICSD	PDF	Teor (%)	Rwp	χ^2
CF	Carbono grafite	31829	01-075-2078	5	0,0936	1,405
	Carbono amorfo*	-	-	61		
	SiO ₂	41447	01-070-2517	22		
	FeOOH	-	96-900-3080**	12		
CM	Carbono grafite	31829	01-075-2078	7	0,0779	1,501
	MoO ₃ (ortorrômbico)	35076	01-076-1003	24		
	MoO ₃ (monoclínico)	80577	01-085-2405	27		
	Mo ₁₃ O ₃₃	78034	01-082-1930	42		
CMF	Carbono grafite	31829	01-075-2078	29	0,0233	1,372
	Carbono amorfo*	-	-	9		
	Fe ₂ (MoO ₄) ₃	16402	01-072-0935	43		
	MoO ₃ (ortorrômbico)	35076	01-076-1003	19		

*O carbono amorfo foi calculado com base na área do background.

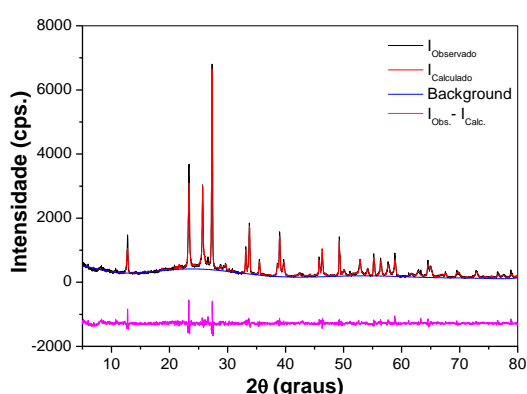
**O PDF se refere a base de dados da Crystallography Open Database (COD).

A Figura 23b mostra o difratograma do CM refinado pelo método Rietveld e picos referentes a fases MoO_3 , $\text{Mo}_{13}\text{O}_{33}$ e carvão grafitico foram encontradas. Os resultados em DRX das amostras do catalisador CMF é mostrado na Figura 23c, segundo QIN *et al* (2011) a fase $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ está presente em catalisadores de molibdênio e ferro. Foram encontrados a fase MoO_3 , carvão ativado e $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$. A fase Fe_2O_3 não foi encontrada, pois sua formação ocorre a partir de 500°C e as amostras foram calcinadas a 400°C . As fases do carvão ativado e do $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ podem estar sobrepostas, bem como as fases MoO_3 e $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$. Em comparação com óxido de molibdênio (Figura 16), o catalisador CMF (Figura 23c) perdeu parte da cristalinidade em ângulos acima de 55° devido a interações entre o molibdênio com o ferro e/ou carvão ativado.

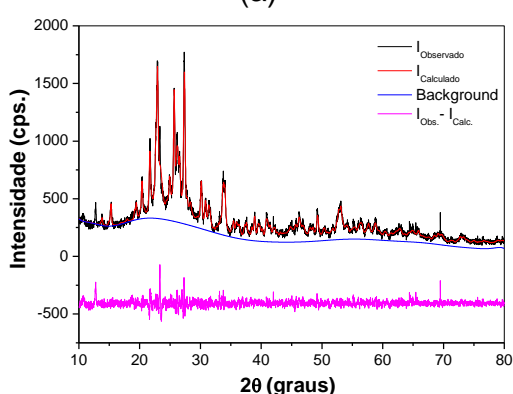
A Figura 24 apresenta o difratograma de raios-X refinado pelo método de Rietveld dos catalisadores obtidos pela precipitação.



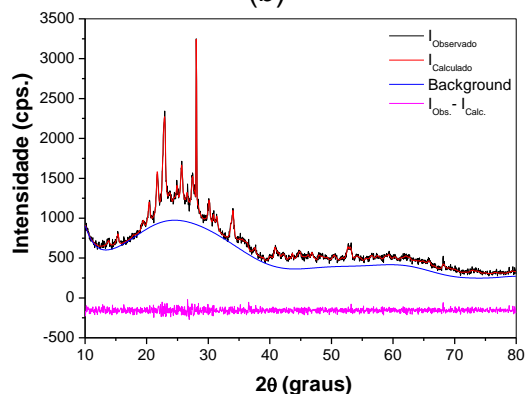
(a)



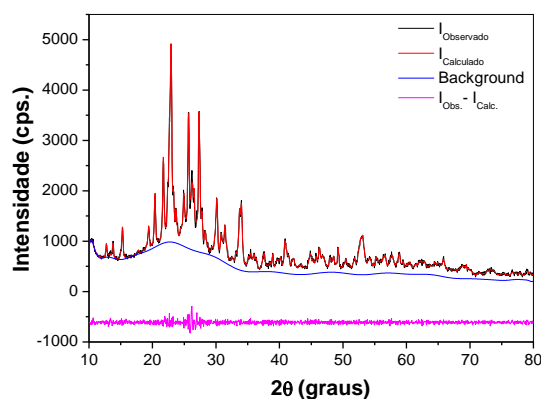
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 24. Difratoograma de raios-X dos catalisadores refinados pelo método de Rietveld: (a) JCF; (b) JCM; (c) JCMF11, (d) JCMF31 e (e) JCMF32.

Com posse desses dados (Figura 24) foi possível identificar a presença da fase de carvão grafitico para todos os catalisadores. A ficha ICSD 31829 foi a utilizada para refinar os difratogramas obtidos como mostrado na Tabela 10.

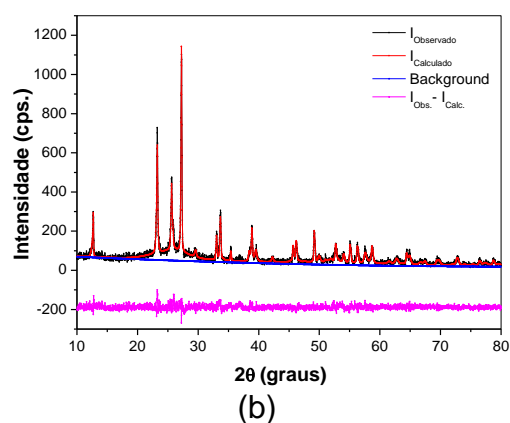
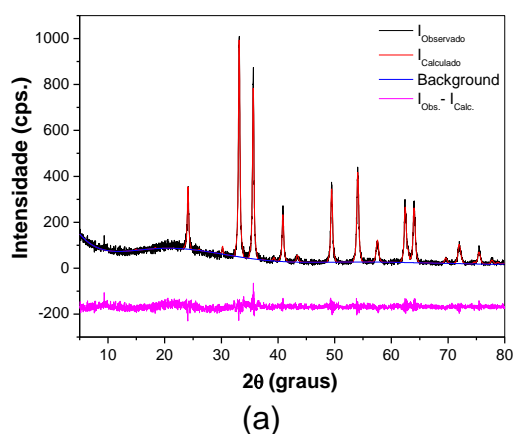
Tabela 10. Fases encontradas a partir do refinamento dos catalisadores (JCF, JCM, JCMF11, JCMF31 e JCMF32), fração mássica de cada fase e os indicadores estatísticos obtidos após o refinamento dos dados de difração pelo método Rietveld.

Amostra	Fase	ICSD	PDF	Teor (%)	Rwp	χ^2
JCF	Carbono grafite	31829	01-075-2078	-	0,0966	2,996
	Carbono amorfo*	-	-	-		
	Fe ₂ O ₃	22505	01-073-0603*	-		
JCM	Carbono grafite	31829	01-075-2078	26	0,0966	2,657
	Carbono amorfo*	-	-	58		
	MoO ₃ (ortorrômbico)	76365	01-089-5108	12		
	Mo ₉ O ₂₆	202435	01-084-1466	4		
JCMF11	Carbono grafite	31829	01-075-2078	55	0,0835	2,428
	Carbono amorfo*	-	-	10,3		
	Fe ₂ (MoO ₄) ₃	16402	01-072-0935	28		
	Mo ₄ O ₁₁	201573	01-084-0687	7,5		
JCMF31	Carbono grafite	31829	01-075-2078	28	0,0401	1,536
	Carbono amorfo*	-	-	11		
	MoO ₃ (ortorrômbico)	35076	01-076-1003	24		
	Fe ₂ (MoO ₄) ₃	16402	01-072-0935	42		
JCMF32	Carbono grafite	31829	01-075-2078	12	0,0405	1,972
	Carbono amorfo*	-	-	56,5		
	MoO ₃ (ortorrômbico)	35076	01-076-1003	8		
	FeMoO ₄	43013	01-089-2367	17		
	Fe ₂ (MoO ₄) ₃	16402	01-072-0935	6,5		

*O carbono amorfo foi calculado com base na área do background.

O catalisador JCF (Figura 24a) apresenta um perfil amorfo tendo as fases mais provável de estar presente o óxido de ferro (Fe_2O_3) em sítio romboédrico. Os demais catalisadores se mostraram cristalinos, as fases e suas relativas quantidades estão mostradas na Tabela 10. O catalisador JCM (Figura 24b) apresentou as fases Mo_4O_{11} em arranjo ortorrômbico e Mo_9O_{26} em monoclinico. Os demais catalisadores nas diferentes proporções de ferro e molibdênio (JCMF11, JCMF31 e JCMF32) apresentaram compostos como óxidos de molibdênio com estrutura cristalina ortorrômbica (Mo_4O_{11}), monoclinica (Mo_9O_{26} e), óxidos de molibdênio alfa ($\alpha\text{-MoO}_3$), óxidos de molibdênio beta ($\beta\text{-MoO}_3$) e molibdatos férricos ($\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ e FeMoO_4) em sítio monoclinico foram constatados por meio de fichas cristalográficas ICSD ou COD. De acordo com Qinet *al.* (2011), a fase $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ está presente em catalisadores de molibdênio e ferro. De acordo com as fichas cristalográficas foram notadas também o perfil de compostos como Mo_8O_{23} , porém em menores quantidades. Ao comparar a cristalinidade dos catalisadores (JCMF11, JCMF31 e JCMF32) é notado que o catalisador JCMF13 é o sólido com menor cristalinidade.

A Figura 25 corresponde aos difratogramas de raios X refinado pelo método de Rietveld dos catalisadores obtidos por impregnação.



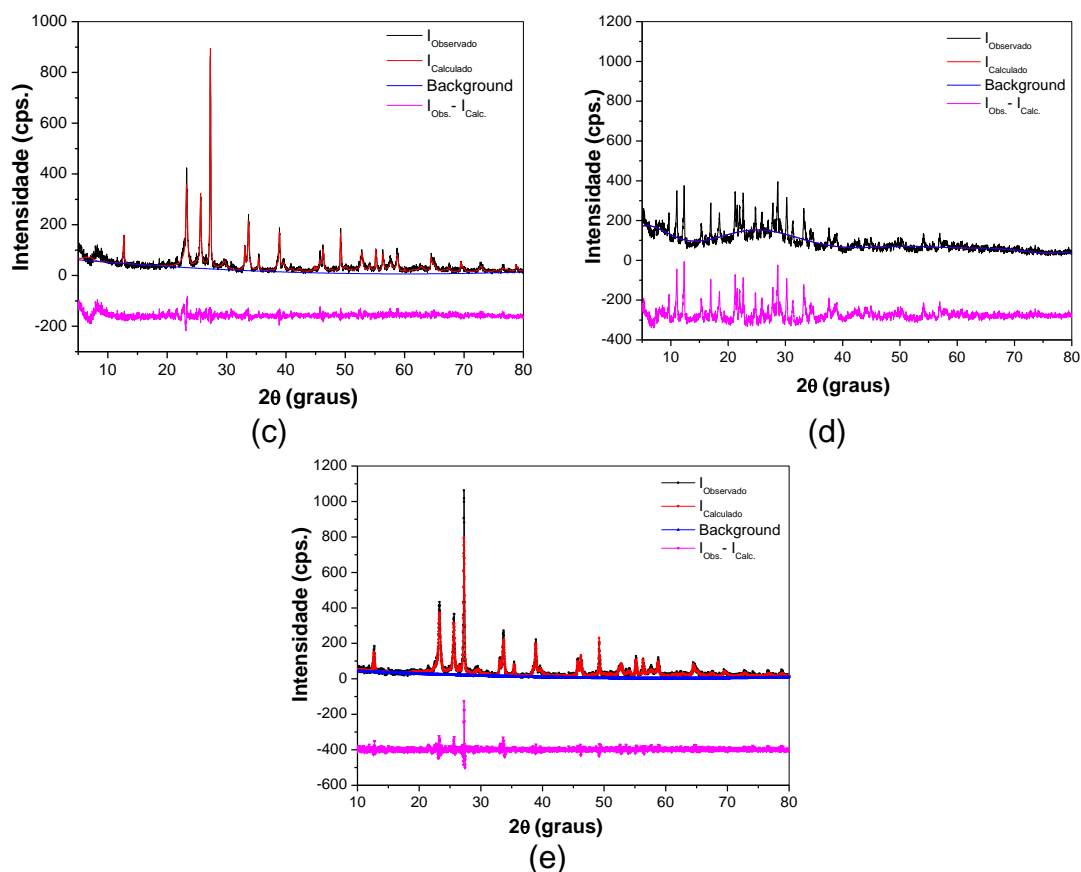


Figura 25. Difratoograma de raios-X dos catalisadores refinados pelo método de Rietveld: (a) ICF; (b) ICM; (c) ICMF11, (d) ICMF31 e (e) ICMF32.

A Figura 25a apresenta o difratograma da amostra ICF em que os óxidos de ferro correspondentes as fases de hematita e magnetita são observados, sendo que a quantidade de hematita é maior do que a de hematita como mostrado na Tabela 11. A ausência da fase gráfica foi notada na amostra ICF como mostra a Tabela 11.

A Figura 25b apresenta o difratograma do catalisador ICM e as fases óxidos de molibdênio (MoO_3) em sítio ortorrômbico e monoclinico foram observados e quantificados na ausência de carbono amorfo. A fase ortorrômbica foi a de maior quantidade como mostrado na Tabela 11.

Tabela 11. Fases encontradas a partir do refinamento dos catalisadores (ICF, ICM, ICMF11, ICMF31 e ICMF32), fração mássica de cada fase e os indicadores estatísticos obtidos após o refinamento dos dados de difração pelo método Rietveld.

Amostra	Fase	ICSD	PDF	Teor (%)	Rwp	χ^2
ICF	Carbono amorfo**	-	-	39	0,1415	1,413
	Fe ₂ O ₃ (hematita)	15840	01-072-0469	57		
	Fe ₂ O ₃ (magnetita)	87119	01-089-5892	4		
ICM	Carbono grafite	31829	01-075-2078	7	0,1428	1,454
	Carbono amorfo**	-	-	64		
	MoO ₃ (ortorrômbico)	76365	01-089-5108	24		
	MoO ₃ (monoclínico)	80577	01-085-2405	5		
ICMF11	Carbono grafite	31829	01-075-2078	46	0,2147	2,145
	Carbono amorfo**	-	-	10		
	MoO ₃ (ortorrômbico)	76365	01-089-5108	35		
	Mo ₄ O ₁₁	15814	01-072-0447	9		
ICMF31*	Carbono grafite	31829	01-075-2078	—	—	—
	Carbono amorfo**	-	-	—		
	Fe ₂ (MoO ₄) ₃	16402	01-072-0935	—		
ICMF32	Carbono grafite	31829	01-075-2078	3	0,1901	1,887
	Carbono amorfo**	-	-	6		
	MoO ₃ (ortorrômbico)	76365	01-089-5108	47		
	MoO ₃ (monoclínico)	80577	01-085-2405	16		
	Fe ₂ (MoO ₄) ₃	16402	01-072-0935	28		

*Catalisador não refinado dentro de um Rwp e χ^2 aceitável.

**O carbono amorfo foi calculado com base na área do background.

A Figura 25c referente a amostra ICMF11 foi refinada e a fase Fe₂(MoO₄)₃ não foi observada, diferente da amostra ICMF32 (Figura 25e). O catalisador ICMF31 não foi refinado a alta cristalinidade composta por diferentes fases cristalinas tornou difícil a identificação e quantificação das fases mantendo um χ^2 e Rwp aceitáveis.

A presença do carvão grafítico foi observada para os catalisadores ICM; ICMF11, ICMF31 e ICMF32, sendo maior a sua presença para o catalisador ICMF11 (Tabela 11).

As Tabelas 9 a 11 apresentam as fases encontradas pelo método Rietveld e suas frações mássicas. A qualidade dos refinamentos obtidos foram avaliados conforme os valores de Rwp (R-weighted pattern) e χ^2 . Segundo a literatura, um resultado de alta qualidade corresponde a Rwp entre 0,02 e 0,1 e χ^2 igual a 1 (TOBY, 2006 e ANTONIASSI, 2010). Um valor pequeno de Rwp e χ^2 garante que no refinamento o resíduo foi minimizado e à qualidade do ajuste entre o difratograma calculado e o observado foi equivalente, respectivamente. Os valores de χ^2 em torno de 5,0 caracterizam refinamentos otimizados (ANTONIASSI, 2010 e TOBY, 2006). Portanto, é possível garantir que para todos os catalisadores foi obtido um refinamento otimizado.

4.2.3 Análise elementar

Os resultados de análise elementar estão apresentados na Tabela 12 para as amostras obtidas por impregnação em lama. A análise dos elementos fixos foi realizada por Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia e o teor de carbono foi determinado por Termogravimetria em atmosfera oxidante. A Figura A1 (Apêndice) explicita as curvas de TG/DTG realizadas em atmosfera oxidante.

A Tabela 12 indica que a presença de carvão presente na amostra CF é quase o dobro da quantidade encontrada para a amostra CM, bem como a quantidade de silício. Estes resultados concordam com os dados de DRX, em que a presença do SiO_2 é quantificada e uma maior quantidade de carbono é encontrada para a amostra CF.

A Tabela 12 indica que a presença de carvão presente na amostra JCF é maior que as demais, isto justifica o halo amorfo apresentado no DRX da amostra apresentado pela Figura A1 (Apêndice). Aos demais catalisadores é observado menor quantidade de carbono e, portanto, inexpressiva presença de halo amorfo nos difratogramas das amostras JCM, JCMF11, JCMF31 e JCMF32. A quantidade de carbono foi medida pelo segundo evento do TG/DTG dos catalisadores em ar, como realizado para as amostras obtidas pelo método da impregnação em lama e será realizado e mostrado na Tabela 12 para as amostras impregnadas.

A Tabela 12 mostra que a amostra ICF possui a maior quantidade de carbono presente, enquanto as demais apresentam elevada quantidade de óxido. É observado que os catalisadores impregnados favoreceram a maior formação de óxidos em relação aos obtidos por precipitação.

Tabela 12. Resultados de análise elementar por EDX. Os teores de C foram estimados por TG em atmosfera oxidante.

Amostras	Teores						
	Fe ₂ O ₃ (%)	MoO ₃ (%)	C (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	SO ₃ (%)	Outros (%)
CA	4,1	–	76,0	7,6	4,6	5,6	2,1
CM	1,0	51,3	22,5	7,8	0,8	14,0	2,6
CF	28,3	0,1	50,7	13,8	1,8	-	5,3
CMF	9,6	47,5	15,0	9,0	0,7	15,6	2,6
JCF	20	0,3	58	16,5	4,3	0,2	0,7
JCM	-	87	12	0,9	-	-	0,1
JCMF11	6	32	11	6,0	-	45	0
JCMF31	19	30	8	9,8	-	30	3,2
JCMF32	2	83	12	1,5	1,2	-	0,3
ICF	43	-	40	12	4	0,04	0,96
ICM	-	35	6	7	-	47	5,0
ICMF11	25	31,3	10	5	-	26	2,7
ICMF31	39	23	15	4	-	18	1,0
ICMF32	34	27	7	3	-	27	2,0

4.2.4 Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 26 apresenta o espectro dos precursores (CF, CM e CMF).

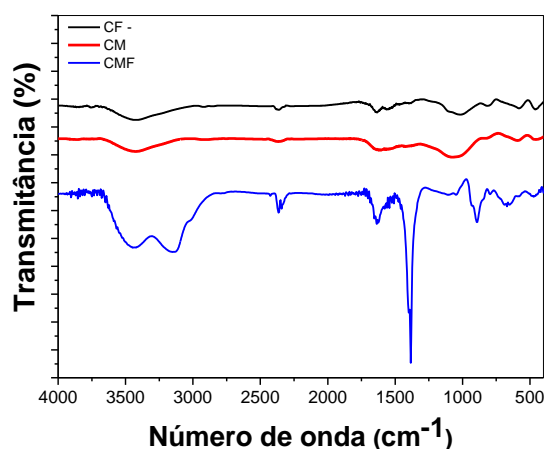


Figura 26. Espectro no infravermelho com transformada de Fourier dos precursores obtidos pelo método da impregnação em lama: CF, CM, CMF.

As bandas correspondentes ao estiramento assimétrico e deformação angular da ligação –OH em 3410 e 1650 cm^{-1} foram observados em todas as amostras (CF, CM, CMP). Essa ligação está associada a presença de água, observada também nos resultados de TG. A banda observada para todas as amostras em aproximadamente 2352 cm^{-1} está presente e é relacionada à presença de CO_2 .

O perfil de FTIR para os sólidos CA, CF e CM são semelhantes, diferindo CF de CA e CM, basicamente, quanto a presença dos íons nitratos com estiramento assimétrico na região de 1384 cm^{-1} e íons amônio com estiramento assimétrico na região de 3159 cm^{-1} . A amostra CMF apresenta também essas bandas, bem como a banda na região de 930 cm^{-1} devido à presença do íon Mo^{6+} , o estado de oxidação (+VI) é obtido através da formação de óxido de molibdênio hidratado. Isto se deve a utilização do precursor para a obtenção dos óxidos de ferro utilizado, o nitrato de ferro. Este resultado concorda com os resultados de TG em N_2 .

A Figura 27 apresenta os espectros dos catalisadores CF, CM e CMF.

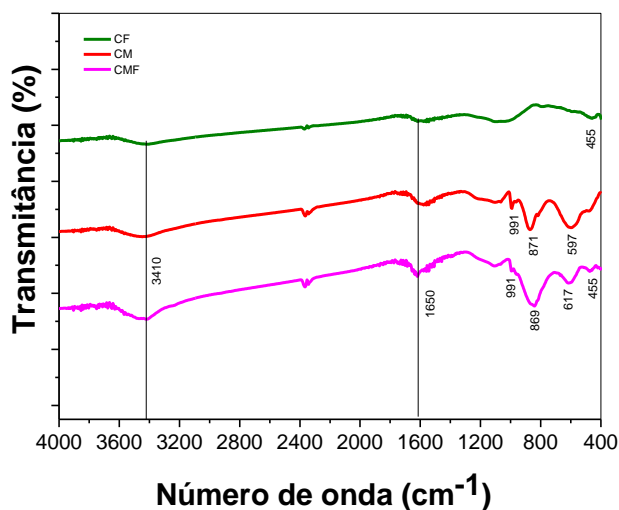


Figura 27. Espectro no infravermelho com transformada de Fourier dos catalisadores obtidos pelo método da impregnação em lama: CF, CM e CMF.

Na Figura 27 é visto banda fraca correspondente a água fisissorvida em 3410 cm^{-1} e em 2352 cm^{-1} relacionada a presença do CO_2 . Este comportamento é semelhante aos dos precursores (CF, CM e CMF), entretanto atenuado. Por outro lado, a presença das bandas abaixo de 1000 cm^{-1} é observada indicando

que houve a formação dos óxidos e, portanto, a calcinação promoveu o resultado esperado.

Segundo STOYANOVA *et al.* (2009), a região 600-630 cm^{-1} é tipicamente relacionada ao Mo_2O_2 que é formado pela face do poliedro MoO_6 da fase α - MoO_3 (ortorrômbica). Essa região foi detectada apenas nas amostras que continham o óxido de molibdênio no precursor e que foram calcinadas (CMF e CM). Os mesmos catalisadores apresentaram absorção na região de 991 cm^{-1} , caracterizado pela vibração da ligação $\text{Mo}=\text{O}$ e no número de onda 871 cm^{-1} , referente a presença da ligação $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$. Segundo Qin *et al.* (2011), a região de absorção em 963 cm^{-1} representa a ligação $\text{Fe}-\text{O}-\text{Mo}$. A única amostra na qual foi observada essa região foi a CMF.

Foi observado nas amostras CF e CMF a presença de absorção na região de 455 cm^{-1} . Segundo Qin *et al.* (2011), a α - Fe_2O_3 é observada na região de 450 cm^{-1} , ou seja, há presença da ligação $\text{Fe}-\text{O}$ nos catalisadores que usaram nitrato de ferro como precursor. Na amostra CMF-P não foi observada essa região de absorção, pois a hematita é formada em 500 $^\circ\text{C}$.

A Figuras 28 apresenta os resultados de FTIR dos precursores preparados pelo método da precipitação.

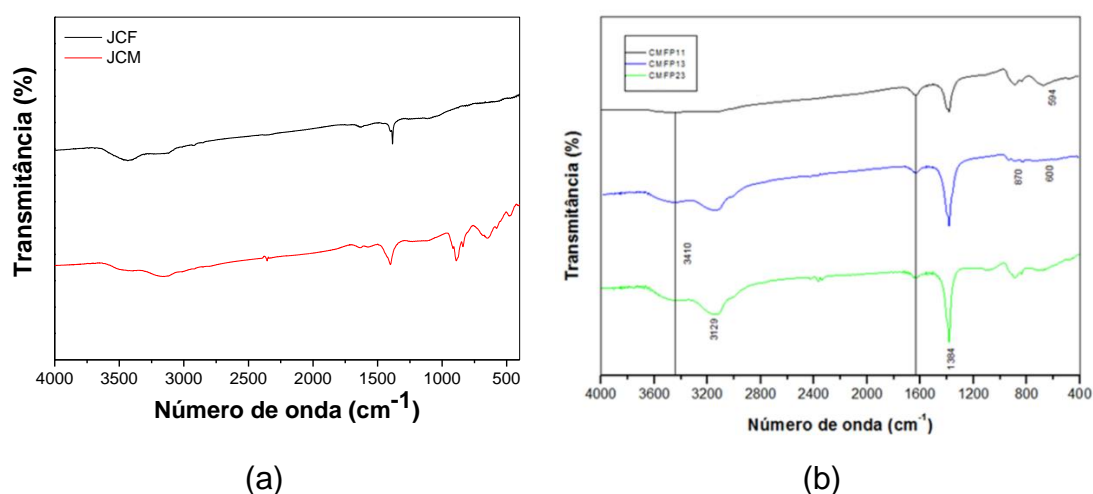


Figura 28 – Espectro de Infravermelho com Transformada de Fourier das amostras de catalisadores precursores preparados pelo método da precipitação JCF, JCM, JCMF11, JCMF31 e JCMF32.

Os resultados obtidos das análises de FTIR são demonstrados através da Figura 28. Nota-se que nas regiões de aproximadamente 3410 e 1650 cm^{-1} , nas amostras precursoras, há uma absorção correspondente ao estiramento assimétrico e deformação angular da ligação $-\text{OH}$, sendo assim, associada

pela presença da água coordenada diretamente ao metal ou não coordenada. Essas informações podem também ser confirmadas, observando os gráficos gerados pela análise do TG (LOPES e FASCIO, 2004).

As amostras dos precursores apresentaram bandas caracterizando absorções dos íons nitratos (NO_3^-) com estiramento assimétrico na região de 1384 cm^{-1} e dos íons amônio (NH_4^+) com estiramento assimétrico na região de 3129 cm^{-1} . Tais íons obtiveram bandas bem definidas apenas nestas 3 amostras de precursores, demonstradas na Figura 28.

A Figuras 29 apresenta os resultados de FTIR dos catalisadores preparados pelo método da precipitação.

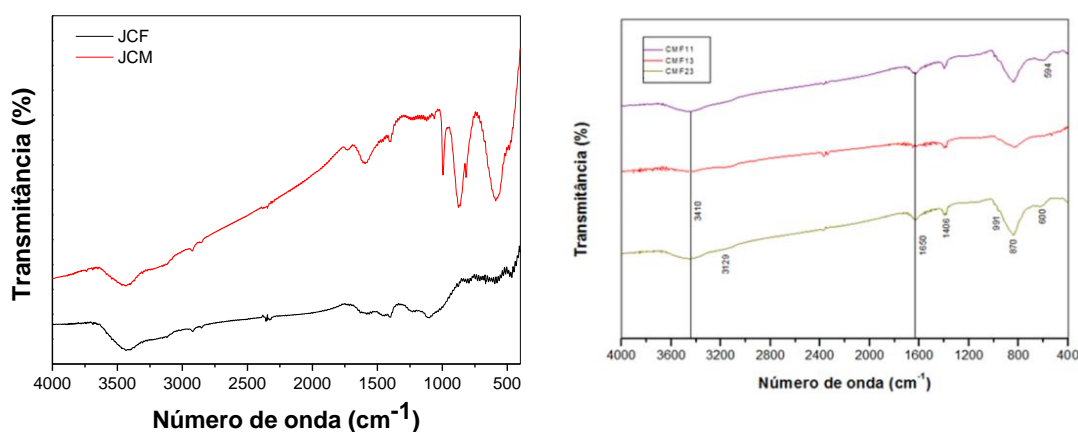


Figura 29 – Espectro de Infravermelho com Transformada de Fourier das amostras dos catalisadores JCF, JCM, JCMF11, JCMF31 e JCMF32.

Os catalisadores (JCM, JCMF11, JCMF31, JCMF32), apresentaram absorções na região de comprimento de onda de 870 cm^{-1} , sendo caracterizada pela presença da ligação Mo-O-Mo, hexavalente, e banda na região $600\text{-}630\text{ cm}^{-1}$ típica da vibração de Mo_2O_2 , composto este formado pela borda compartilhada do MoO_6 que constrói o $\alpha\text{-MoO}_3$ ortorrômbico (STOYANOVA et al, 2009).

Segundo SOUZA (2007), na região de 1406 e 1548 cm^{-1} são atribuídas às vibrações ao molibdênio na ligação Mo-O e na região em torno de 991 cm^{-1} é indicativo da presença de Mo=O, percebidas nas amostras calcinadas. Já de acordo com SOUZA *et al.* (2012), na região de aproximadamente 594 cm^{-1} há presença de ligações Fe-O, caracterizando a presença de Fe_2O_3 , visíveis nas

amostras calcinadas e demonstrando que com o aumento da proporção molibdênio-ferro a tendência da banda representante ao ferro é ser reduzida.

As Figuras 30 apresenta os resultados de FTIR dos precursores obtidos pelo método da impregnação.

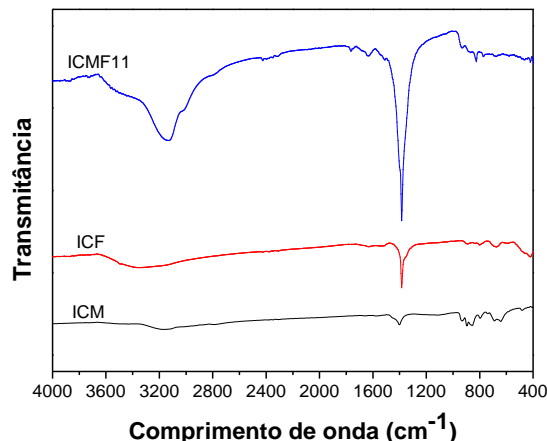


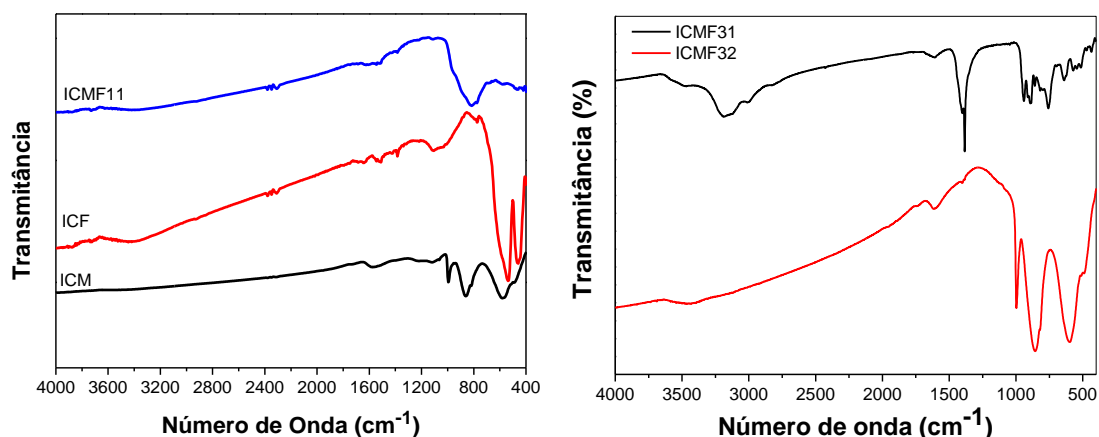
Figura 30– Espectro de Infravermelho com Transformada de Fourier dos precursores obtidos pelo método da impregnação ICF, ICM, ICMF11.

A Figura 30 mostra a presença de absorção correspondente ao estiramento assimétrico e deformação angular da ligação -OH na região de, aproximadamente, 3450 cm^{-1} em todas as amostras foi observada. Estes grupos OH^- encontrados decorrem da presença da água.

Nas amostras precursores as bandas definidas em 1400 cm^{-1} são características das absorções dos íons nitratos (NO_3^-) com estiramento assimétrico e dos íons amônio (NH_4^+) com estiramento assimétrico na região de aproximadamente 3129 cm^{-1} . As amostras precursoras ICMF e ICF apresentaram absorção dos íons nitratos com estiramento assimétrico na região de aproximadamente 1384 cm^{-1} e íons amônio com estiramento assimétrico na região de 3400 e 3200 cm^{-1} , respectivamente.

O catalisador CM tem a região $600\text{-}630\text{ cm}^{-1}$ relacionada ao Mo_2O_7 . Este catalisador apresentou também, absorção na região de 991 cm^{-1} e em 871 cm^{-1} , como visto e explicado para os precursores da impregnação em lama. A fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ foi observada de forma acentuada na região de 450 cm^{-1} no CF há presença da ligação Fe-O nos catalisadores que usaram nitrato de ferro como precursor.

A Figura 31 apresenta os resultados de FTIR dos catalisadores obtidos pelo método da impregnação.



Figuras 31: Infravermelho com transformada de Fourier dos catalisadores obtidos pelo método da impregnação: ICM, ICF, ICMF11, ICMF31, ICMF32.

As amostras calcinadas (Figura 31) apresentaram comportamento semelhantes aos catalisadores obtidos pelos outros métodos de preparação e, portanto, a presença dos óxidos foi notada.

4.2.5 Caracterização morfológica (MEV/EDS)

A morfologia dos compósitos foi avaliada através da microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva de raios – X (MEV - EDS) apresentadas na Figura 32.

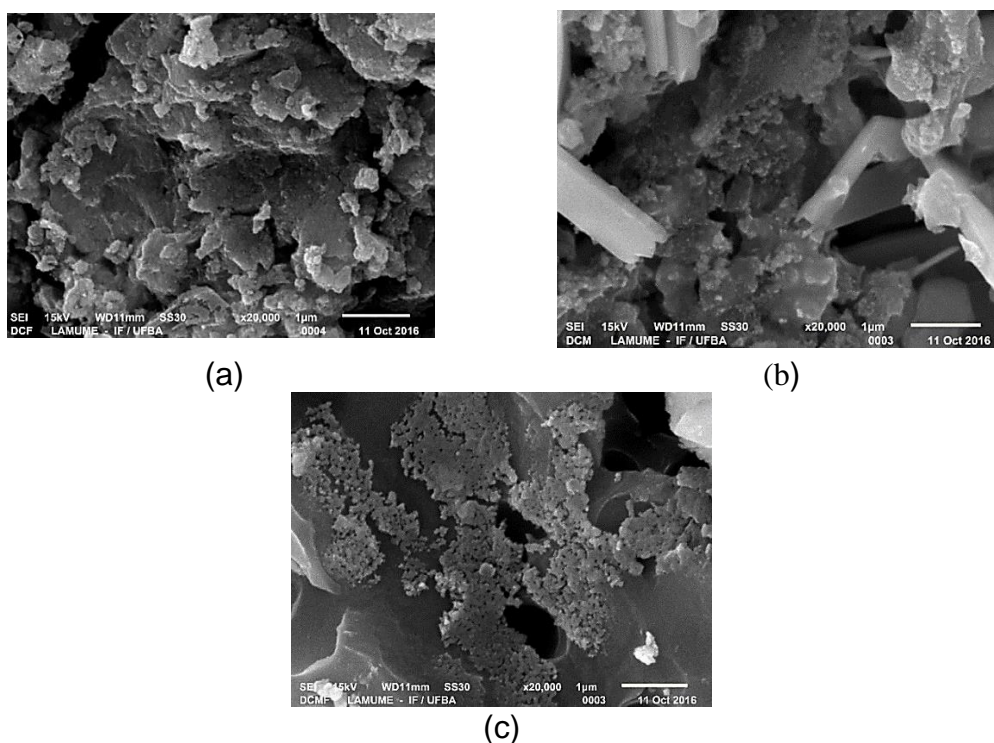


Figura 32. Análise da microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos catalisadores preparados pelo método da impregnação em lama: (a) CF, (b) CM e (c) CMF.

A Figura 32a representa o catalisador CF composto por carvão e ferro, é observado uma morfologia pouco porosa, homogênea e formato semelhante a placas. A dispersão da fase metálica provavelmente ocorreu, em maior volume, na superfície interna. A Tabela 13 mostra que somente 2,45% em massa de ferro na matriz carbonácea está presente na superfície externa, enquanto que no bulk 19,8 %.

A Figura 32b apresenta o catalisador CM, é visto a superfície do suporte completamente coberta por cristais densos, dispersos de forma homogênea e empilhados. Percebe-se que a deposição da fase ativa foi em torno de 5,24 % na superfície externa e 34,2 % no bulk do catalisador como mostrado na Tabela 13. Segundo ROUTRAY (2010), estas características podem ser atribuídas à fase monoclinica de MoO₃.

Tabela 13 - Análise das amostras por Energia Dispersiva de Raios-X: CF, CM, CMF.

Elemento	Composição em massa (%)					
	CF	Bulk	CM	Bulk	CMF	Bulk
C	81,98	50,7	17,22	22,5	57,39	15,0
O	14,40	-	39,79	-	24,58	-
Fe	2,45	19,8	0,11	-	1,52	6,7
Mo	-	-	5,24	34,2	13,10	31,6
Si	0,13	6,44	12,51	3,6	0,98	4,2

O catalisador CMF, Figura 32c, apresentou poros mais definidos. Este aumento pode ter sido causado pelo ataque da fase ativa de fora para dentro do suporte, o que culminou em uma destruição externa da matriz carbonácea. Este catalisador apresenta uma deposição preferencial do metal nas paredes dos poros e em certas regiões formando aglomerados de partículas (FERNANDES, 2011). A composição em massa obtida para ele é de 13,10% de Mo e 1,52% de Fe, enquanto que no bulk apresentou 31,6% de Mo e 6,7% de Fe como observado na Tabela 13.

A Figura 33 apresenta as micrografias dos catalisadores preparados pelo método da precipitação.

A Figura 33a apresenta a micrografia do catalisador JCF. É observado elevada quantidade de ferro superficial em uma estrutura provavelmente de pouca porosidade, mais amorfa. A Tabela 14 apresenta os valores de óxidos

presente e é observado que a elevada quantidade de óxido de ferro na superfície.

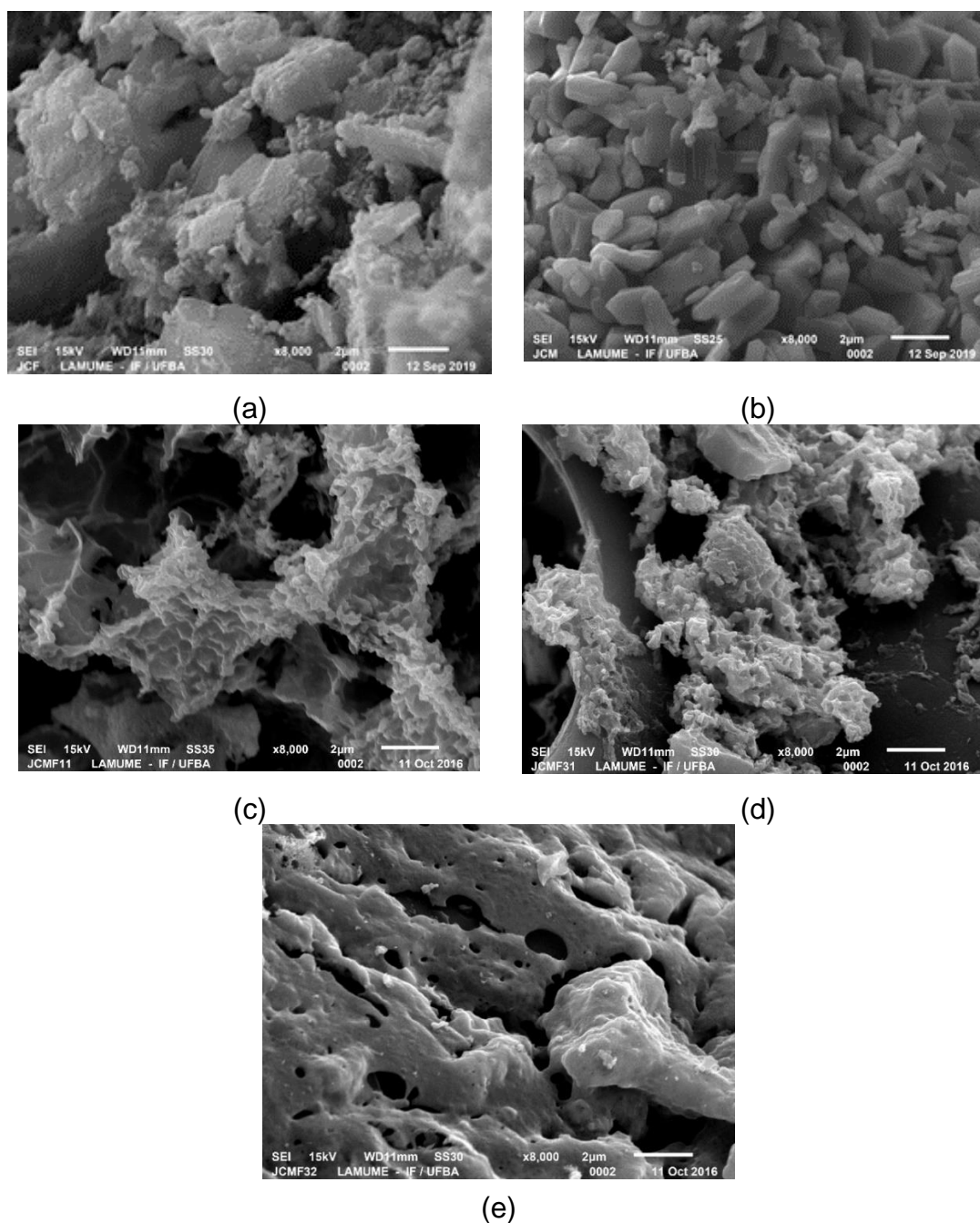


Figura 33 – Análise dos catalisadores preparados pelo método da precipitação por MEV: a) JCF, b) JCM, c) JCMF11; d) JCMF31; e) JCMF 32.

A Figura 33b apresenta a micrografia do catalisador JCM. É evidenciado estruturas em formato de fenda ou cunha com elevada quantidade de óxido de molibdênio superficial, em torno de 61 % (Tabela 14).

A Figura 33c apresenta a micrografia do catalisador JCMF11. É evidenciado uma estrutura rugosa e organizada, a composição mássica de 12,94% de Mo e 2,92% de Fe é mostrada na Tabela 14. A Figura 33d mostra a micrografia do catalisador JCMF31. Foi observado morfologia rugosa mais menos organizada do que a amostra JCMF11. A Tabela 14 mostra que 5,05% de Mo e 4,55% de Fe, em massa estão na superfície externa da matriz.

A Figura 33e mostra a micrografia do catalisador JCMF32. Estrutura mais rígida, organizada e de poros mais definidos é observada. A presença do ferro e molibdênio é observada em torno de 11,42 % e 7,6 % de Mo e Fe respectivamente como mostrado na Tabela 14.

A Tabela 14 mostra que a presença do ferro é encontrada nos catalisadores JCF, JCMF11 e JCMF31 em maior parte na parte interna, enquanto que no catalisador JCMF32 na parte externa. O molibdênio por outro lado encontra-se em sua maior parte no interior do catalisador JCMF31 e JCMF32, enquanto que o JCM e JCMF11 provavelmente é possível encontrar em quantidades próximas tanto no interior quanto no exterior.

Tabela 14 - Análise por Energia Dispersiva de Raios-X dos catalisadores preparados pelo método da precipitação: JCF, JCM, JCMF11, JCMF31 e JCMF32.

Elemento	Composição em massa (%)									
	JCF	Bulk	JCM	Bulk	JCMF11	Bulk	JCMF31	Bulk	JCMF32	Bulk
C	67,72	78,3	33,76	41,6	62	71,7	67,4	62,1	52,4	42,6
O	0,28	-	0,49	-	21,1	-	21,2	-	27,0	-
Fe	0,35	14,0	0,21	-	2,92	4,2	4,6	13,3	7,6	1,4
Mo	0,09	-	61,18	58,0	12,9	21,3	5,1	20,0	11,4	55,3
Si	0,46	7,7	1,04	0,4	0,35	2,8	1,3	4,6	1,4	0,7

Tabela 15 - Análise por Energia Dispersiva de Raios-X dos catalisadores preparados pelo método da impregnação: ICF, ICM, ICMF11, ICMF31 e ICMF32.

Elemento	Composição em massa (%)									
	ICF	Bulk	ICM	Bulk	ICMF11	Bulk	ICMF31	Bulk	ICMF32	Bulk
C	99,0	64,4	62,1	73,4	33,1	59,3	92,2	55,4	33,6	56,8
Al	0,1	-	-	-	0,4	-	0,1	-	0,2	-
Fe	0,7	30,0	-	-	5,1	17,5	0,9	27,3	3,7	23,8
Mo	-	-	36,2	23,3	60,0	20,8	6,5	15,3	62,0	18,0
Si	0,2	5,6	1,7	3,3	1,1	2,4	0,3	2,0	0,5	1,4

A Figura 34 apresenta as micrografias dos catalisadores preparados pelo método da precipitação.

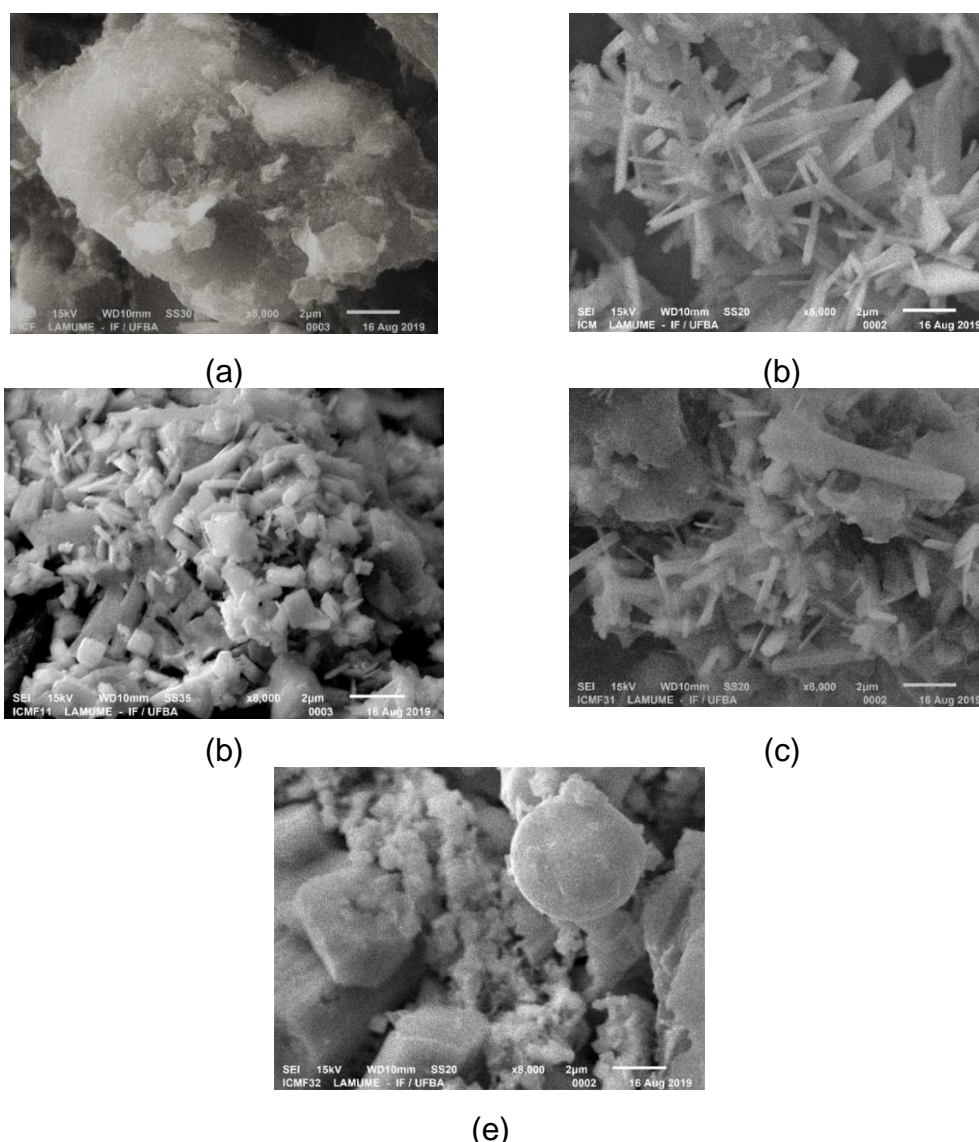


Figura 34 – Análise dos catalisadores preparados pelo método da precipitação por MEV: a) ICF, b) ICM, c) ICMF11; d) ICMF31; e) ICMF 32.

A Figura 34a mostra a micrografia do catalisador ICF, sendo observada uma estrutura pouca porosa, em formato definido e rígido. O Fe presente parece está disperso e sempre combinado com o carbono. A Tabela 15 mostra que 0,7 % do óxido de ferro está na superfície.

A Figura 34b mostra a micrografia do catalisador ICM, sendo observada placas empilhadas desorganizadas com óxido de molibdênio na superfície em torno de 36,2 % como mostrado na Tabela 15.

A Figura 34c mostra a micrografia do catalisador ICMF11, sendo observada placas empilhadas desorganizadas mais espessas do que as

visualizadas na amostra ICM. A Tabela 15 mostra a ausência de carbono superficial e a presença em torno de 60,0 % de molibdênio na superfície.

A Figura 34d apresenta a micrografia do catalisador ICMF31 semelhante à do catalisador ICM. A Tabela 15 mostra que 6,5 % de molibdênio está na superfície, enquanto basicamente nas regiões mais internas do material.

A Figura 34e mostra a micrografia do catalisador ICMF32 e esferas definidas em uma estrutura provavelmente pouco porosa é observada. A Tabela 15 mostra que molibdênio e ferro estão em torno de 62 % e 3,7 % respectivamente, bem como a ausência de carbono.

A análise da Tabela 15 mostra que a quantidade de ferro presente nos catalisadores ICF, ICMF11, ICMF31 e ICMF32 é maior na parte interna do catalisador em relação a superfície externa. Por outro lado, na amostra ICM, ICMF11 e ICMF32 o molibdênio está presente em maior quantidade na parte externa em relação a interna.

A análise do MEV juntamente com o EDS para todas as amostras mostrou concordância dos resultados com os apresentados nos difratogramas de raios-X.

4.2.6 Análise textural

As isotermas de fisissorção de nitrogênio e a distribuição de tamanho de poros para a amostra CA é mostrado na Figura 35.

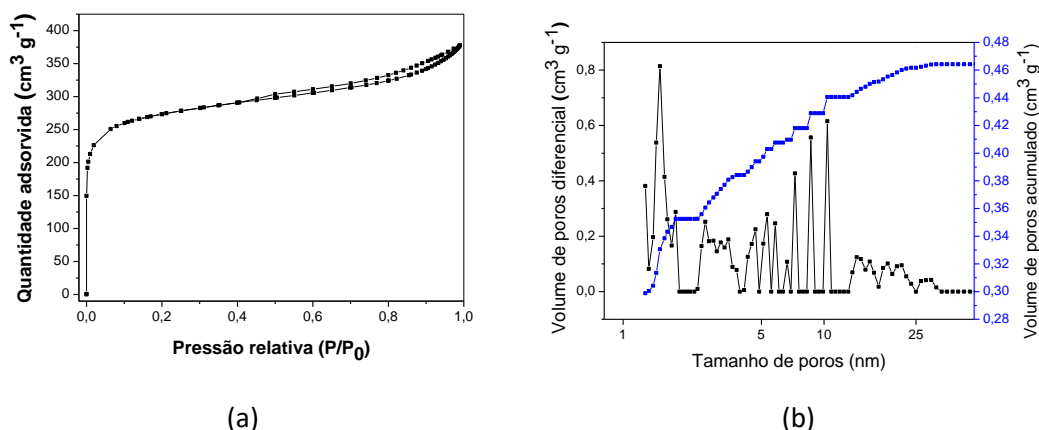


Figura 35: (a) Isotherma de adsorção de nitrogênio e (b) distribuição de tamanho de poros pelo método DFT para a amostra CA (carvão ativado).

A amostra CA (Figura 35a) apresenta isoterma semelhante ao tipo I de elevada microporosidade como apresentado na Tabela 16, característico de materiais microporosos (TEIXEIRA, 2001). É observada histerese do tipo H3

em regiões de pressão relativa acima de 0,4 com a presença de mesoporos primários resultando na ocorrência da histerese citada.

A isoterma do tipo I indica reversibilidade entre adsorção/dessorção que caracteriza sólidos microporosos com superfícies externas relativamente pequenas como os carvões ativado como mostrado na Tabela 16. A histerese do tipo H3 indica que existe agregados não rígidos de partículas em forma de placa, originando poros em fenda na amostra CA (TEIXEIRA, V. G., 2001 e FIGUEIREDO, 1989). Além disso, a Figura 35b mostra a distribuição do tamanho de poros constituída por diferentes tamanhos de poros na região de microporosidade comportamento este característico de matérias carbonáceas.

A Tabela 16 mostra as análises texturais para a amostra CA e os resultados mostram a elevada área para a amostra CA em torno de $970 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ segundo o método BET e área de microporosidade pelo método t-plot de $642 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, esta última concorda com a diferença entre a área BET e a área externa ($329 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) medida por t-plot. A área de $1106 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ foi observada pelo método DA e valores maiores medido pelo método DA é esperado porque este se utiliza de pressões relativas abaixo dos medidos pelo método BET e, portanto, os valores de tamanho de poros desta região são negligenciados pelo método BET. Neste contexto, a área maior medida pelo método DA indica que uma quantidade de poros na região de microporosidade não foi computada pelo método BET e *t-plot*.

Além disso, o grau de heterogeneidade (n) foi medido e está exposto na Tabela 16, o valor encontrado foi de 1,3. Este valor indica que estruturas microporosas heterogêneas de carbono estão presentes na amostra CA (JUNIOR, 2016 e MÉNDEZ, 2014). Estas informações confirmam os diferentes tamanhos de poros dentro da região de microporosidade revelada pelo gráfico da distribuição de tamanho de poros medidos pelo método DFT na Figura 35.

Os valores de D_p , V_t , V_{micro} encontrados para a amostra CA estão de acordo os valores dispostos na literatura. Segundo MÉNDEZ (2014) estes são parâmetros básicos que determinam a ação do carvão, a disponibilidade para a adsorção e se as moléculas adsorvidas alcançam a microestrutura do carvão. Os valores encontrados para a amostra CA estão de acordo com a literatura (MÉNDEZ, 2014; FIGUEIREDO e ÓRFÃO, 2001).

Tabela 16: Análise textural do carvão ativado (CA) utilizado como suporte.

Amostra	BET		t-plot		DA ^a		BJH		DFT		
	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	S _{micro} (m ² g ⁻¹)	S _{externa} (m ² g ⁻¹)	V _{micro} (cm ³ g ⁻¹)	S _{micro} (m ² g ⁻¹)	<i>n</i>	D _P (nm)	V _P (cm ³ g ⁻¹)	V _{micro} (cm ³ g ⁻¹)	V _{meso} (cm ³ g ⁻¹)	V _t ^b (cm ³ g ⁻¹)
CA	970	642	329	0,281	1106	1,3	5,6	0,141	0,3525	0,1117	0,578

^a Método Dubinin-Astakhov.

^b V_{total}, volume total de poros estimado pela quantidade adsorvida em P/P₀ = 0,98.

^c Expoente *n* da equação DA.

A Figura 36 apresenta as isotermas de fisissorção de nitrogênio e a distribuição de tamanho de poros para os catalisadores obtidos pelo método da impregnação em lama.

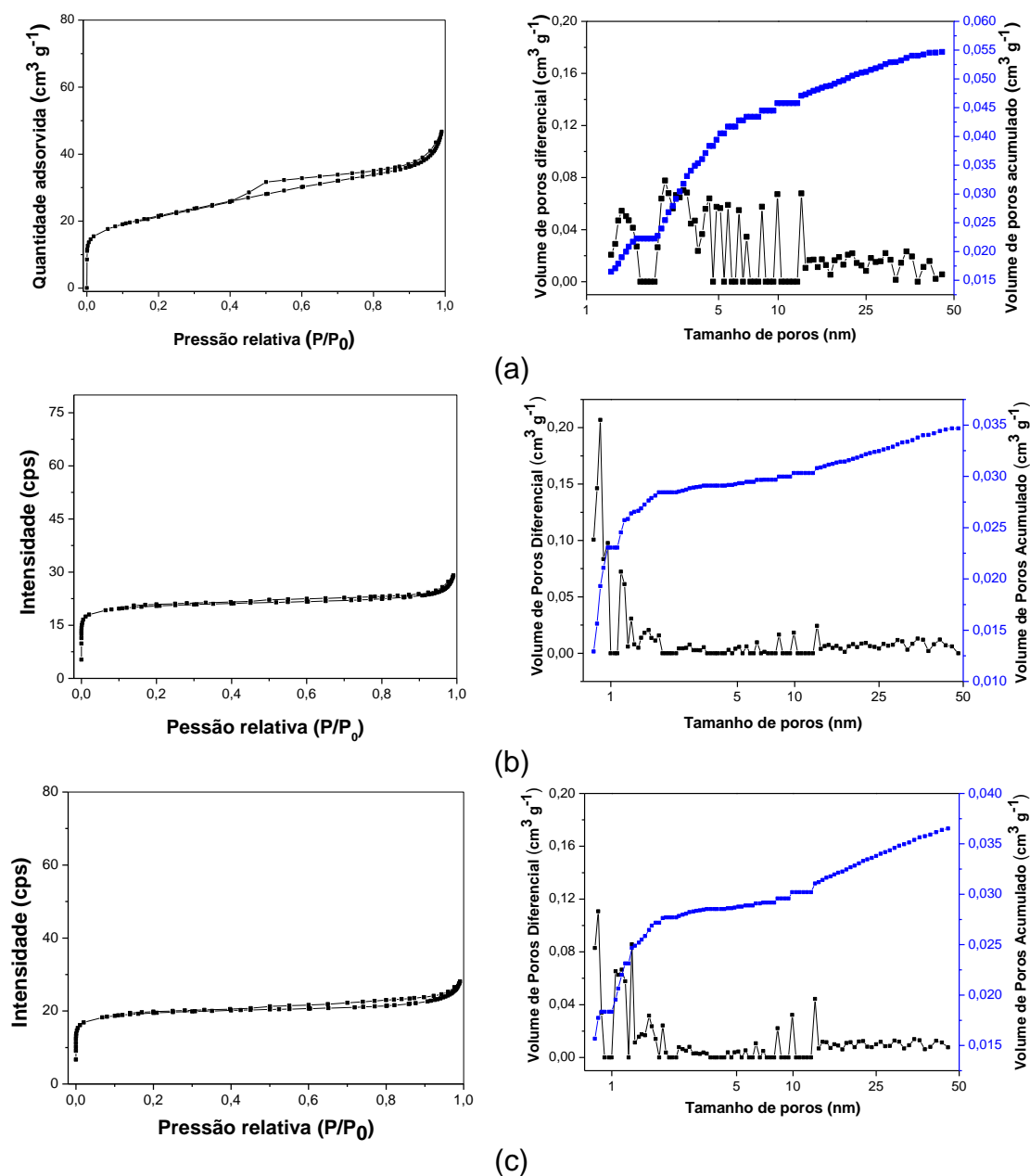


Figura 36: Isotermas de adsorção de nitrogênio dos catalisadores preparados por diferentes métodos da impregnação em lama e a distribuição de tamanho de poros pelo método DFT: (a) CF; (b) CM e (c) CMF.

A Figura 36a apresenta a isoterma e a distribuição de tamanho de poros pelo método DFT para a amostra CF. Esta apresenta perfil semelhante a amostra CA, portanto, isoterma do tipo I e histerese H3. A menor quantidade adsorvida em CF em relação a amostra CA pode ser decorrente da oclusão de

poros resultando em menor área superficial específica como mostrado pela Tabela 17. O volume de poros acumulado em CA inicialmente foi de $0,3 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, enquanto o catalisador CF foi de $0,003 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Além disso, o comportamento na região de microporos mostrou ter variados tamanhos de poros, comportamento análogo a amostra CA.

A Figura 36b apresenta a isoterma e a distribuição de tamanho de poros pelo método DFT para a amostra CM. É observado para esta amostra isoterma do tipo I com curvas de histerese H3. Além disso é visível um maior alargamento entre as isotermas de adsorção e dessorção do catalisador CM em relação aos demais catalisadores para as baixas pressões. Segundo Gregg, S. J. & Sing, K. S. W. (1982) este afastamento está relacionado a estrutura lamelar do material, neste caso, o carvão, cujo grau de expansão durante a adsorção depende da rigidez do mesmo. A distribuição do tamanho de poros mostrado na Figura 36b mostra que a análise já iniciou com um elevado volume acumulado de poros em torno de $0,11 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, isto sugere que à ausência dos pontos de equilíbrio de adsorção em baixas pressões relativas (P/P_0) por conta da metodologia empregada a distribuição do tamanho de poros até 1 nm não foi observada.

A Figura 36c a apresenta a isoterma e a distribuição de tamanho de poros pelo método DFT para a amostra CMF. Características análogas a amostra CA e CF foram observadas, portanto, isoterma do tipo I e histerese do tipo H3 cujo comportamento já foram explicados no parágrafo anterior. Outro ponto a ser relatado é o volume de poros acumulado em aproximadamente $0,05 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ no início da análise computado. Isto sugere que a metodologia não favoreceu a medida da distribuição do tamanho de poros na região de até 1 nm como observado na amostra CM (Figura 36b). Além disso, parece que os poros não estão acessíveis, pois inicialmente uma maior quantidade é adsorvida e após uma quantidade praticamente constante adsorvida é notada. Isto pode indicar que os poros podem estar ocluídos neste material.

A Tabela 17 mostra as análises texturais para todos os catalisadores obtidos pelo método da impregnação em lama.

Tabela 17: Análise texturais dos catalisadores obtidos pelo método da impregnação em lama.

Amostras	BET		t-plot		DA ^a		BJH		DFT		
	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	S _{micro} (m ² g ⁻¹)	S _{externa} (m ² g ⁻¹)	V _{micro} (cm ³ g ⁻¹)	S _{micro} (m ² g ⁻¹)	n	D _P (nm)	V _P (cm ³ g ⁻¹)	V _{micro} (cm ³ g ⁻¹)	V _{meso} (cm ³ g ⁻¹)	V _t ^b (cm ³ g ⁻¹)
CF	76	19	57	0,008	84	1,0	5,2	0,034	0,0222	0,0325	0,068
CM	88	65	23	0,030	94	1,0	13,2	0,019	0,0866	0,0177	0,055
CMF	74	53	21	0,024	83	1,0	9,0	0,017	0,0397	0,0099	0,046

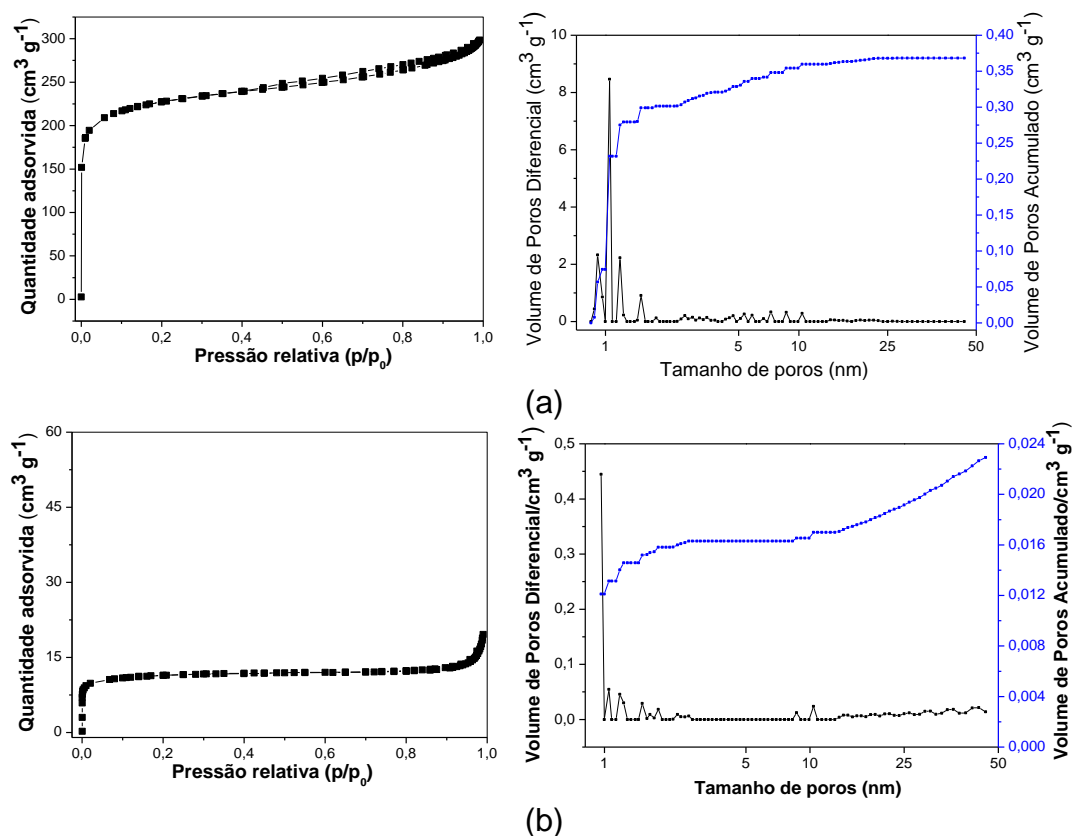
^a Método Dubinin-Astakhov

^b V_{total}, volume total de poros estimado pela quantidade adsorvida em P/P₀ = 0,98.

Os resultados mostrados pela Tabela 17 revela baixa variação da área superficial específica medida pelo método BET entre as amostras. Além disso, mostra semelhança da análise textural da amostra CF com a amostra CA, resultados estes já discutidos nos parágrafos acima. A amostra CM e CMF apresenta valores próximos para os volumes de poros total, microporoso e de mesoporoso pelos diferentes métodos.

Além disso, os dados revelam os baixos valores de área superficial e de volume de poros dos sólidos contendo carvão molibdênio (CM ou CMF) e ferro (CF) em comparação com a amostra CA. Essa redução pode ter ocorrido pela sinterização ou degradação térmica dos catalisadores no momento da calcinação ou pela interação dos metais molibdênio e ferro com a superfície do carvão ativado. Isto é corroborado pela redução do volume total de poros do CMF em relação ao ferro (CF), quanto que para o catalisador contendo molibdênio (CM), a relação de volume total de poros em relação ao CMF se manteve.

A Figura 37 apresenta as isotermas de fisissorção de nitrogênio e a distribuição de tamanho de poros para os catalisadores obtidos pelo método da precipitação.



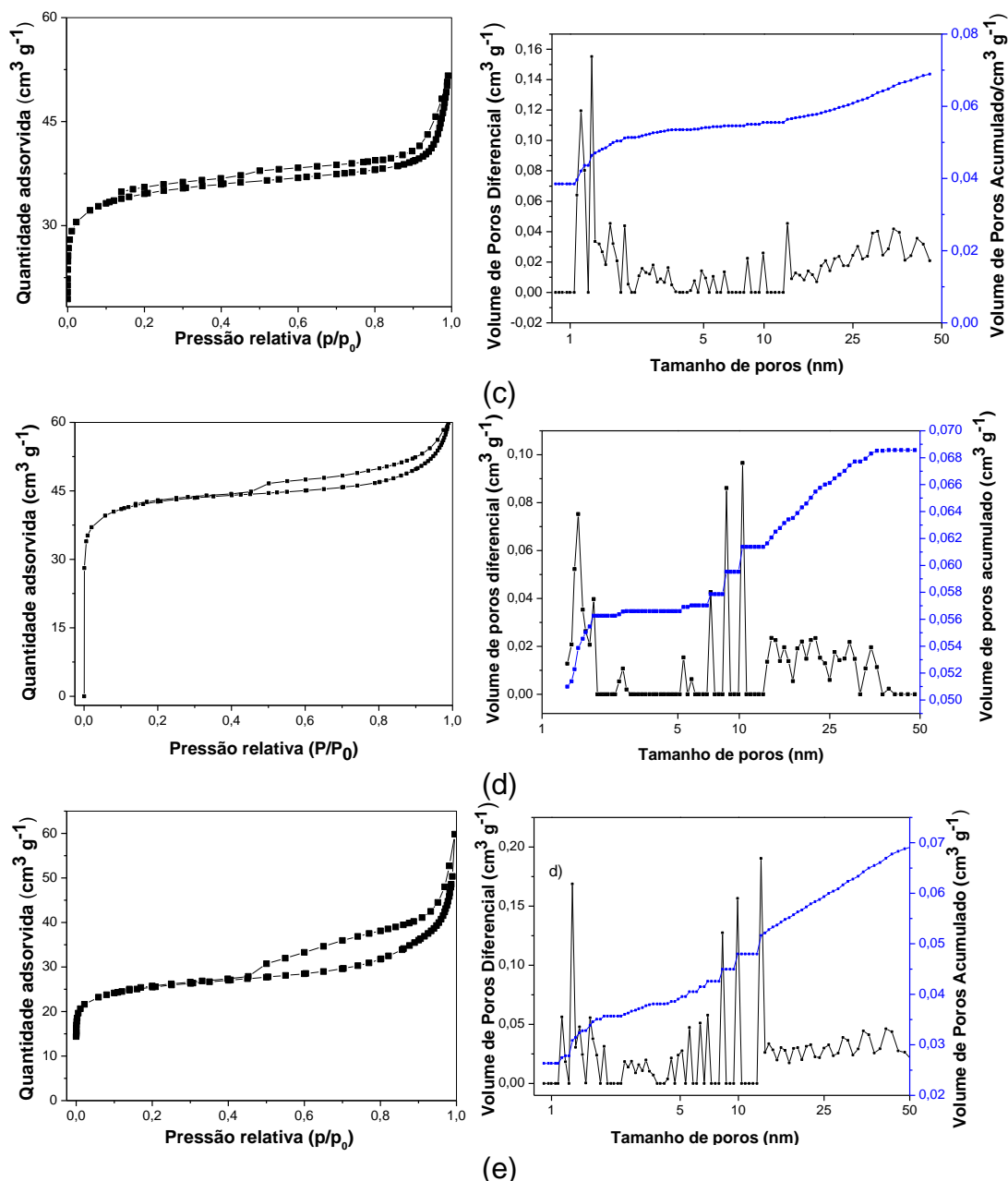


Figura 37: Isotermas de adsorção de nitrogênio do carvão e dos catalisadores preparados por diferentes métodos da precipitação: (a) JCF; (b) JCM, (c) JCMF11, (d) JCMF31 e (e) JCMF32.

A Figura 37a apresenta a isoterma para a amostra JCF, cujo comportamento é semelhante ao da amostra CA é visualizada, portanto, isoterma do tipo I e histerese do tipo H3. A distribuição dos tamanhos de poros mostra que menor quantidade de mesoporoso e variação do tamanho de poros em relação a amostra CA é observada. A área superficial específica é menor do que a CA, mas dentre os demais catalisadores é a maior, indicando que provavelmente a precipitação do ferro pela metodologia empregada não alterou em mais de 50 % as propriedades texturais do suporte.

A Figura 37b apresenta isoterma do tipo I com histerese do tipo H3 para a amostra JCM. A distribuição de tamanho de poros mostra a baixa presença de mesoporoso e provavelmente uma região de microporos não apresentada no gráfico, pois a análise já deu início com um volume acumulado em torno de $0,024 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Os motivos desse comportamento já foram explicados nessa seção.

A Figura 37c expressa a isoterma para a amostra JCMF11, a Figura 37d a JCMF31 e a Figura 37 e a JCMF32. Nestes catalisadores é visível um maior alargamento entre as isotermas de adsorção e dessorção em JCMF11, JCMF31 e JCMF32 em relação aos JCF e JCM, comportamento semelhante ao ocorrido em CM e, portanto, explicado pela literatura de Gregg, S. J. & Sing, K. S. W. (1982). Este efeito é maior pronunciado para a proporção 1:1, enquanto nos catalisadores de proporção 1:3 e 2:3 é menos evidenciado. O tipo de isoterma para a amostra JCMF11 e JCMF31 do tipo I e histerese do tipo H3, em quanto para o JCMF32 apresenta isoterma do tipo IV com histerese do tipo H3.

A Tabela 18 mostra as análises texturais para todos os catalisadores obtidos pelo método da precipitação. É visto maiores áreas e volumes de poros para o catalisador JCF e que o catalisador JCM apresenta os menores valores para essas variáveis. Os valores de n indica que estruturas microporosas heterogêneas de carbono estão presentes para todas as amostras. O maior valor de D_p foi do catalisador JCM (Tabela 18), este comportamento também ocorreu para as amostras obtidas por impregnação como mostrado na Tabela 18.

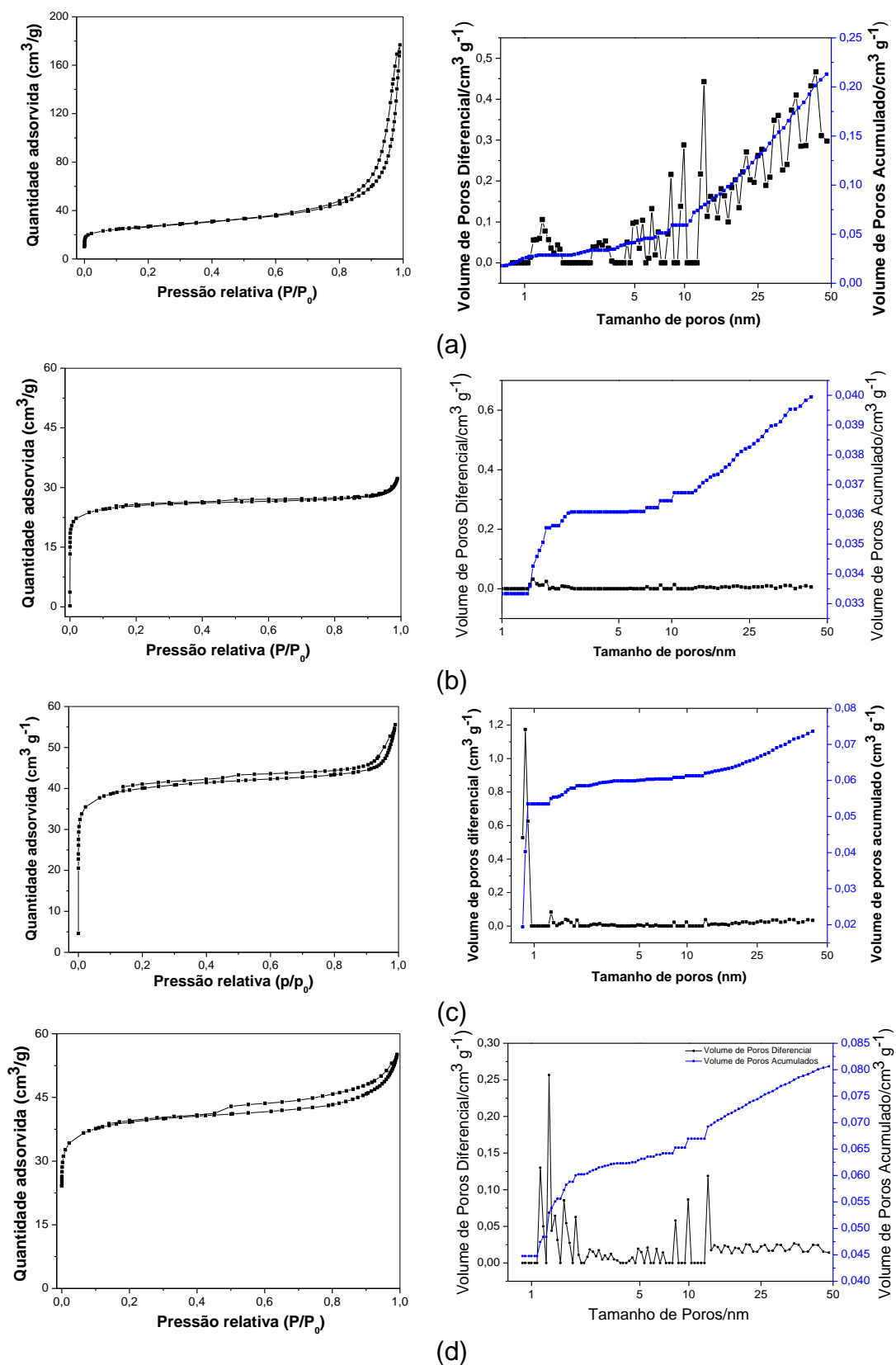
Tabela 18: Análise texturais dos catalisadores preparados pelo método da precipitação.

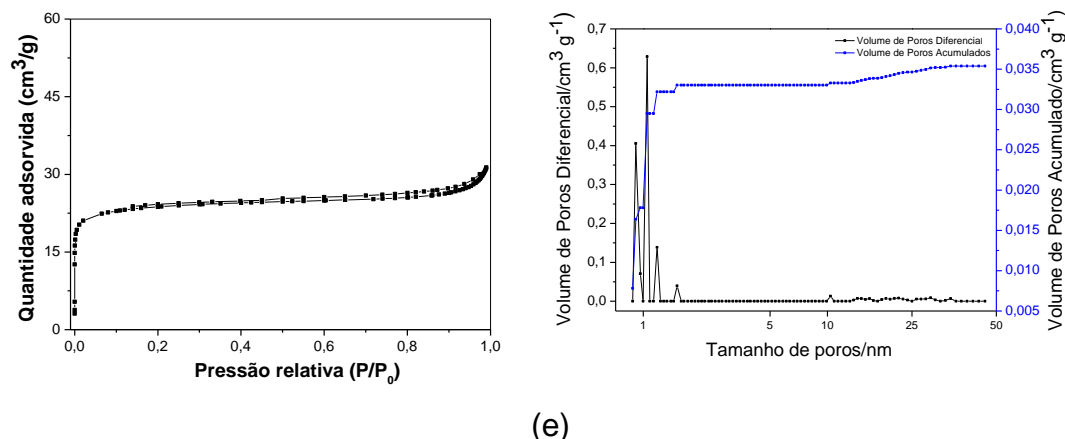
Amostras	BET	t-plot		DA ^a			BJH		DFT		
	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	S _{micro} (m ² g ⁻¹)	S _{externa} (m ² g ⁻¹)	V _{micro} (cm ³ g ⁻¹)	S _{micro} (m ² g ⁻¹)	n	D _P (nm)	V _P (cm ³ g ⁻¹)	V _{micro} (cm ³ g ⁻¹)	V _{meso} (cm ³ g ⁻¹)	V _t ^b (cm ³ g ⁻¹)
JCF	583	414	170	0,182	719	1,1	6,5	0,074	0,3015	0,0667	0,326
JCM	41	29	12	0,012	53	1,0	12,1	0,014	0,0158	0,0071	0,026
JCMF11	122	90	33	0,040	152	1,2	7,4	0,040	0,0513	0,0176	0,075
JCMF31	151	111	40	0,049	187	1,1	7,6	0,026	0,0562	0,0124	0,090
JCMF32	90	60	31	0,026	114	1,0	8,9	0,066	0,0357	0,0331	0,074

^a Método Dubinin-Astakhov

^b V_{total}, volume total de poros estimado pela quantidade adsorvida em P/P₀ = 0,98.

A Figura 38 apresenta as isotermas de fisissorção de nitrogênio e a distribuição de tamanho de poros para os catalisadores obtidos pelo método da impregnação.





(e)
Figura 38: Isotermas de adsorção de nitrogênio do carvão e dos catalisadores preparados por diferentes métodos da impregnação: (a) ICF; (b) ICM, (c) ICMF11, (d) ICMF31 e (e) ICMF32.

Nas amostras impregnadas, Figura 38, é observado para o sólido ICF (Figura 38a) se comporta semelhante à isoterma do tipo IV, indicando a presença de microporos associados a mesoporos. As demais isotermas são semelhantes do tipo IV, com menor pronunciamento da histerese por conta do menor volume de poros e área superficial específica como mostrado na Tabela 19. A isoterma do tipo IV indica que a adsorção entre o adsorvente e o adsorvato é fraca, típicas de sólido de poros de tamanho grande e a histerese do tipo H3 já explicado anteriormente (THOMMES, M. et al, 2015; TEIXEIRA, 2001 e FIGUEIREDO, 1989).

A histerese indicada para todos os catalisadores foi do tipo H3 indicando a alta afinidade do adsorvato pelo adsorvente, portanto, quantidade inicial alta de adsorção concomitante ao ponto de equilíbrio rápido. Este efeito é maior pronunciado para os sólidos contendo molibdênio e ferro (ICMF11, ICMF31 e ICMF32). Nas isotermas para as amostras ICMF31 e ICMF32 é observado o alargamento semelhante ao visto no catalisador (CM) entre as isotermas de adsorção e dessorção e já explicados nesta seção.

Tabela 19: Análise texturais dos catalisadores preparados pelo método da impregnação.

Amostras	BET		t-plot		DA ^a		BJH		DFT		
	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	S _{micro} (m ² g ⁻¹)	S _{externa} (m ² g ⁻¹)	V _{micro} (cm ³ g ⁻¹)	S _{micro} (m ² g ⁻¹)	n	D _P (nm)	V _P (cm ³ g ⁻¹)	V _{micro} (cm ³ g ⁻¹)	V _{meso} (cm ³ g ⁻¹)	Vt ^b (cm ³ g ⁻¹)
ICF	95	94	54	0,002	111	1,0	17,9	0,260	0,0286	0,1843	0,260
ICM	90	68	23	0,003	110	1,3	6,2	0,014	0,0356	0,0004	0,048
ICMF11	141	107	34	0,047	173	1,3	7,1	0,030	0,0585	0,0151	0,081
ICMF31	139	102	37	0,045	178	1,1	7,4	0,022	0,0602	0,0204	0,082
ICMF32	84	65	20	0,028	102	1,4	9,7	0,010	0,0330	0,2946	0,047

^a Método Dubinin-Astakhov

^b V_{total}, volume total de poros estimado pela quantidade adsorvida em P\PO = 0,98.

A Tabela 20 mostra as análises texturais para todos os catalisadores obtidos pelo método da impregnação. As áreas superficiais específicas mostradas indica que a amostra ICF não possui comportamento semelhante a CA (Tabela 16) concordando também com os resultados de DRX. Os valores de D_p indica maior diâmetro para a amostra ICF em relação aos demais e os valores de n indicam a presença de estruturas microporosas heterogêneas de carbono em todas as amostras. Segundo MÉNDEZ (2014) valores de n abaixo de 2 indicam heterogeneidade e acima homogeneidade.

4.2.7 Dessorção a temperatura programada de amônia (TPD – NH₃)

O estudo da dessorção dos catalisadores foi realizado mediante o uso da molécula de amônia, cuja força básica elevada e o seu pequeno tamanho facilita o acesso de poros de baixo diâmetro dos sólidos garantindo maior sensibilidade ao estudo.

A Figura 39 mostra os perfis de dessorção termoprogramada de amônia dos catalisadores obtidos pelo método da impregnação em lama.

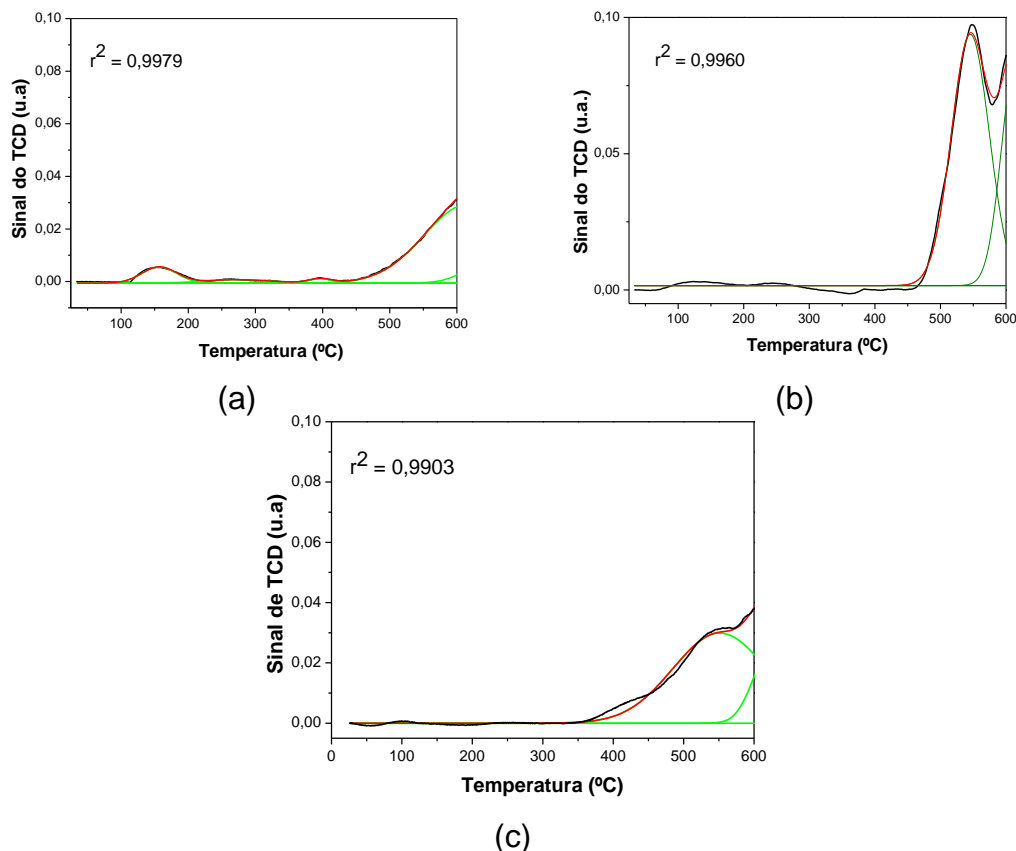


Figura 39: Dessorção termoprogramada com NH₃ dos catalisadores obtidos por impregnação em lama: (a) CF; (b) CM e (c) CMF.

Os perfis de TPD-NH₃ mostraram alta dessorção de amônia acima de 400°C para todos os catalisadores (Figura 39), indicando que sítios ácidos fortes estão presentes em maior quantidade (Tabela 21). A presença de picos largos observados nos sólidos CF (Figura 39a) e CMF (Figura 39c) podem ser provenientes da presença simultânea de sítios ácidos com diferentes forças, tanto moderada quanto forte. Em temperaturas acima de 600°C os picos resultam de diversas reações que ocorrem entre os óxidos de ferro e/ou molibdênio com a amônia (BARTHOS et al, 2001), por conta disto a partir de 600°C os picos foram desconsiderados para efeito de cálculo de acidez. No catalisador CM (Figura 39b) este efeito pode ser a causa da ocorrência da sobreposição de dois picos largos entre 500 e 700 °C.

A Tabela 20 apresenta a quantidade de sítios ácidos em função da quantidade de amônia dessorvida para os catalisadores obtidos pela impregnação em lama.

Tabela 20: Resultados obtidos com o método de Dessorção à Temperatura Programada da amônia para os catalisadores obtidos pelo método da impregnação em lama (CF, CM e CMF).

Catalisador	Tipo de sítio	T (°C)	Sítios ácidos (mmol g ⁻¹) *	Nº total de sítios (mmol g ⁻¹)
CF	Fraco	156,75	0,03 (63,0)	0,05
	Fraco	273,51	0,01 (25,7)	
	Moderado	396,61	0,01 (11,3)	
CM	Forte	545,66	0,62 (100,0)	0,64
CMF	Forte	551,07	0,47 (100,0)	0,47

*Os valores entre parênteses representam o valor em porcentagem.

A análise dos resultados mostrados na Tabela 21 indica que a presença do molibdênio foi determinante na característica ácida de força forte em torno de 0,47 mmol g⁻¹ do catalisador CMF, enquanto que o ferro pode ter atenuado a acidez para valores mais baixos em relação ao catalisador CM.

As dessorções termoprogramada dos catalisadores obtidos pelo método da precipitação é mostrado pela Figura 40.

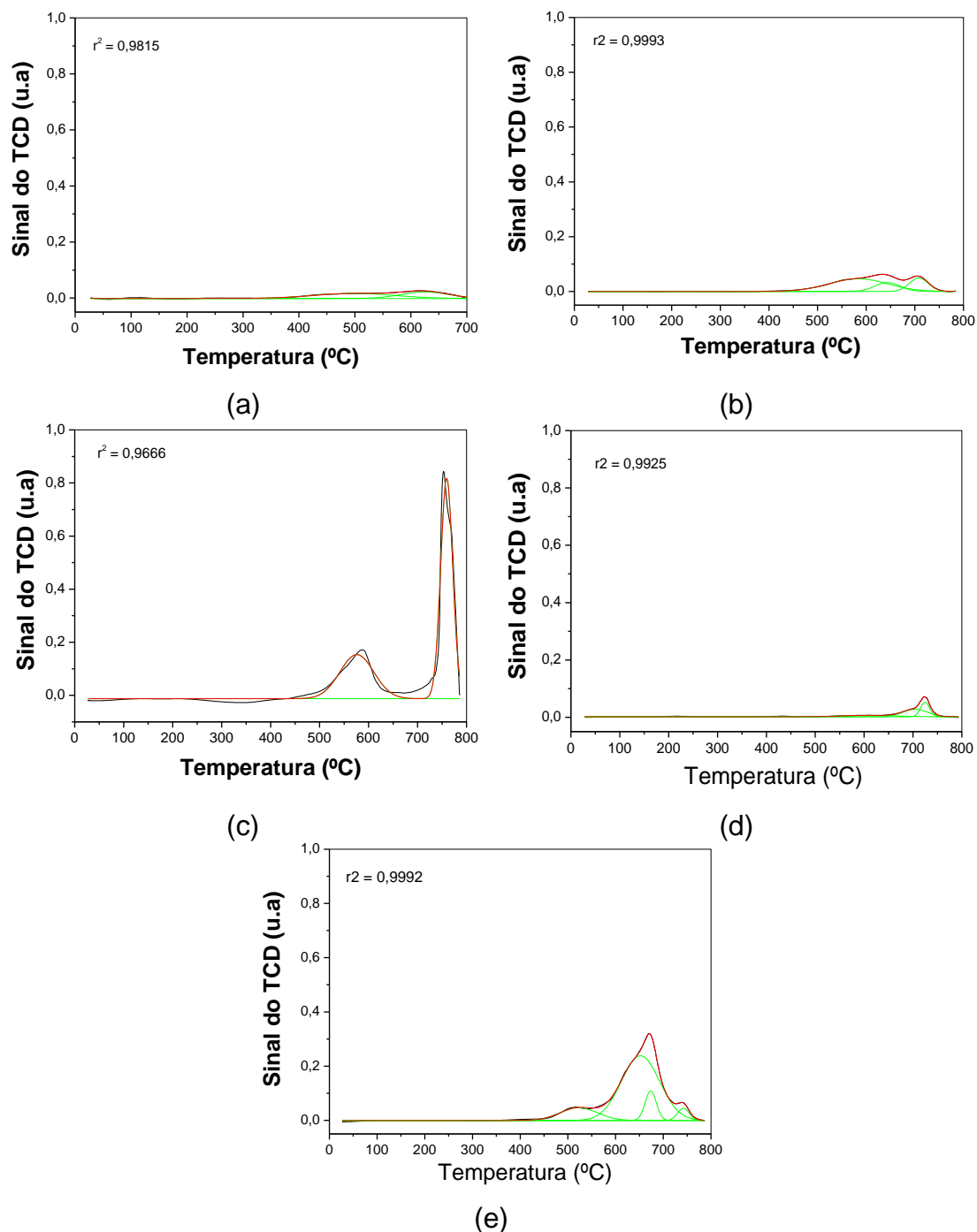


Figura 40: Dessorção termoprogramada com NH_3 dos sólidos obtidos pelo método da precipitação: (a) JCM; (b) JCF e (c) JCMF11, (d) JCMF31 e (e) JCMF32.

A Figura 40 mostra que os sítios fortes foram favorecidos para todos os catalisadores e a Tabela 21 apresenta os valores da acidez excluindo dos dados a partir de 600 °C. A maior quantidade de sítios fortes foi encontrada no catalisador JCM e o menor no JCF e JCMF11 em relação aos demais catalisadores.

Tabela 21: Resultados obtidos com o método de Dessorção à Temperatura Programada da amônia para os catalisadores obtidos pelo método da precipitação (JCF, JCM, JCMF11, JCMF31 e JCMF32).

Catalisador	Tipo de sítio	T (°C)	Sítios ácidos (mmol g⁻¹) *	Nº total de sítios (mmol g⁻¹)
JCF	Forte	498	0,27 (100)	0,27
JCM	Forte	584	0,64 (100)	0,64
JCMF11	Forte	576	0,14 (100)	0,14
JCMF31	Forte	608	0,58 (100)	0,58
JCMF32	Forte	523	0,42 (100)	0,42

*Os valores entre parênteses representam o valor em porcentagem.

A Figura 41 apresenta as dessorções termoprogramada dos catalisadores obtidas pelo método da impregnação. Os catalisadores ICF (Figura 40a), ICM (Figura 40b), ICMF11 (Figura 40c) e Figura ICMF32 (Figura 40d) apresentou a predominância de sítios fortes, enquanto a amostra ICMF31 (Figura 40d) apresentou sítios de força moderada a forte.

A Tabela 22 apresenta os valores da acidez para as amostras impregnadas. A maior quantidade é relacionada ao catalisador ICMF31 de 0,51 mmol g⁻¹, entretanto este valor é resultado da contribuição de sítios moderados e fortes. Enquanto no catalisador ICM o valor de 0,41 mmol g⁻¹ é devido somente a contribuição de sítios fortes. A baixa acidez dos catalisadores ICF, sugeri que a sua presença tende a diminuir a acidez dos compostos contendo molibdênio como do ICMF11, ICMF31 e ICMF32.

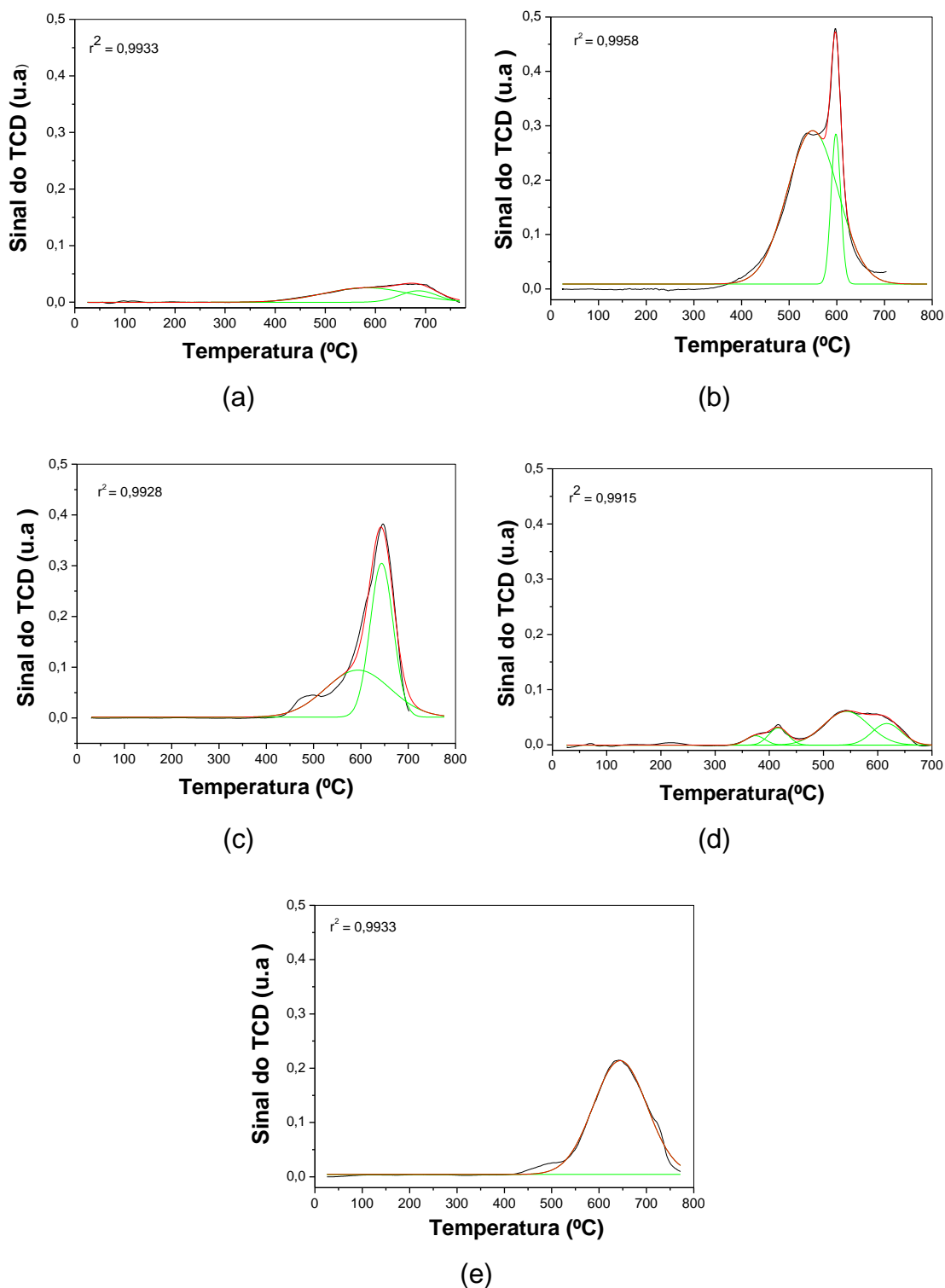


Figura 41: Dessorção termoprogramada com NH_3 dos sólidos obtidos pelo método da impregnação: (a) ICM; (b) ICF, (c) ICMF11, (d) ICMF31 e (e) ICMF32.

Tabela 22: Resultados obtidos com o método de Dessorção à Temperatura Programada da amônia para os catalisadores obtidos pelo método da impregnação (ICF, ICM, ICMF11, ICMF31 e ICMF32).

Catalisador	Tipo de sítio	T (°C)	Sítios ácidos (mmol g ⁻¹) *	Nº total de sítios (mmol g ⁻¹)
ICF	Forte	582	0,046 (36,6)	0,046
ICM	Forte	549	0,35 (84,5)	0,41
	Forte	598	0,064 (15,5)	
ICMF11	Forte	594	0,025 (100)	0,25
	Moderado	374	0,06 (13,0)	
ICMF31	Moderado	416	0,12 (23,7)	0,51
	Forte	538	0,33 (63,3)	
ICMF32	Forte	482	0,32 (100)	0,32

*Os valores entre parênteses representam o valor em porcentagem.

3.1.10 Redução termoprogramada (TPR)

A redução termoprogramada das amostras obtidas por impregnação em lama estão expostos na Figura 42.

A Figura 42a é referente ao catalisador CF e um pico característico da completa redução do ferro, de Fe⁺² para Fe⁰, na temperatura de 671,8 °C é observado. Segundo ZHANG, et al. (1995) dois picos são observados na redução do ferro, o primeiro à 380°C referente a redução do Fe³⁺ a Fe²⁺ e o segundo à 610 °C ao formar Fe⁰. O deslocamento do segundo pico a uma maior temperatura e o não aparecimento do primeiro pico pode sugerir que à presença do carvão como suporte causou modificações na estabilidade do catalisador. Além disso, em temperaturas superiores a 560 °C a redução pode estar relacionada à deposição de carbono amorfo derivado da reação de Boudouard de CO (2CO → C + CO₂) e quando na presença de Mo a redução e a carburação dos óxidos de Fe são obviamente suprimidas (QIN *et al*, 2011).

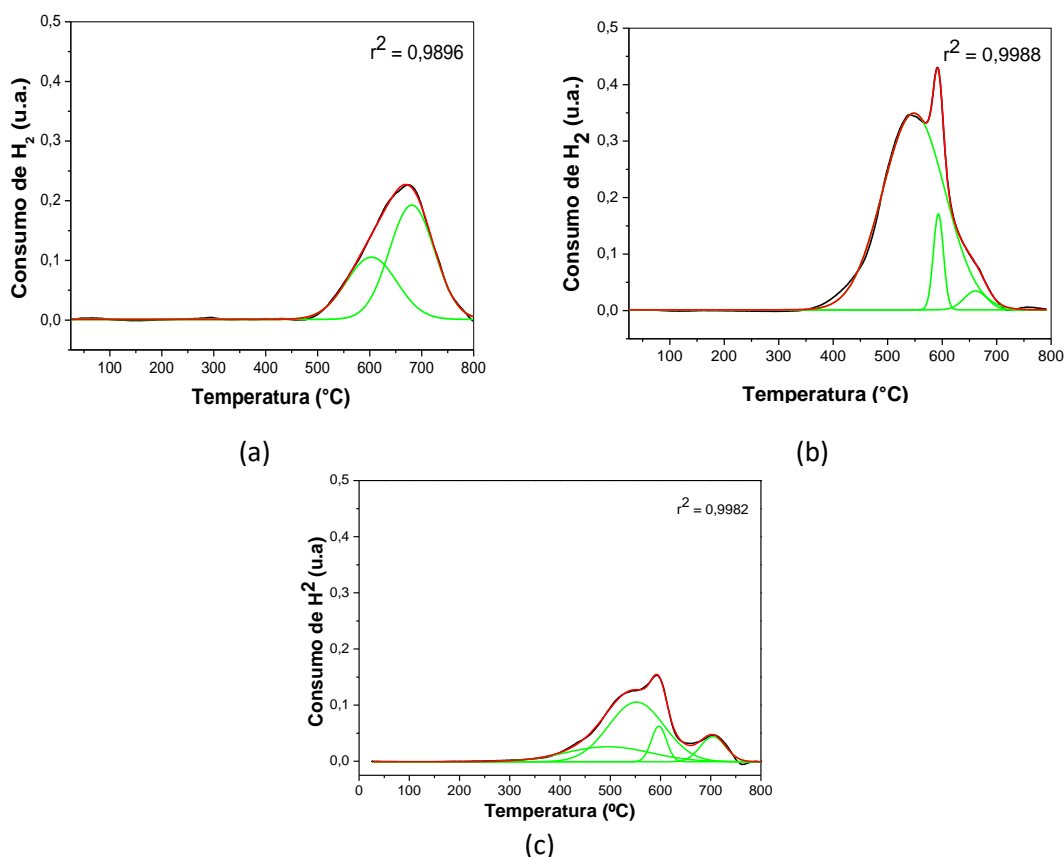
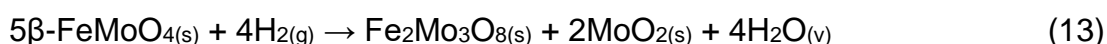
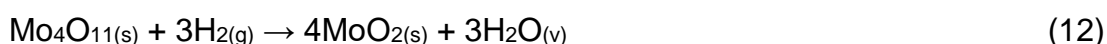
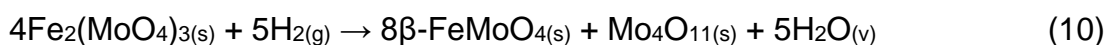


Figura 42 – Redução Termoprogramada das amostras de catalisadores: (a) CF, (b) CM, (c) CMF.

O CM (Figura 42b) apresentou três picos de redução. A primeira etapa caracterizada pela redução do Mo^{+6} para o Mo^{+4} e a segunda etapa, do Mo^{+4} para o Mo^0 . O primeiro pico, à 523,6 °C, refere-se à redução do MoO_3 a MoO_2 . O segundo pico, a temperatura de 591,3 °C refere-se à formação de fases intermediárias metaestáveis, tais como: Mo_9O_{26} e Mo_8O_{23} . O último pico se deve à redução completa do molibdênio, à temperatura de 704,9 °C (ZHANG et al., 1995).

O catalisador CMF (Figura 42c) apresentou três picos de redução. A primeira etapa consiste da redução do molibdato de ferro, $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ a FeMoO_4 , que neste processo ocorre possivelmente no primeiro pico, à temperatura de 523,60°C. A presença do composto $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ no catalisador pode ser comprovada através da técnica de DRX (CRUZ, 2014) presentes em catalisadores Fe-Mo-O e a temperatura de redução é observado em torno de 579,85°C. Isto sugeri que houve um deslocamento para temperatura mais baixa (523,60 °C) na presença do suporte. O segundo pico em torno de 625,73°C é referente à redução do MoO_3 para o MoO_2 . A comparação do catalisador CMF

(Figura 42c) com o CM (Figura 42b) mostra que o pico referente à redução do MoO_3 para o MoO_2 ocorreu à temperatura de $546,19^\circ\text{C}$ para a amostra CM, portanto, à incorporação do ferro, tornou o catalisador mais estável aumentando a sua temperatura de redução. O terceiro pico em $741,48^\circ\text{C}$ é referente à formação de novas espécies tais como FeO_4 e $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$. Ele enfatiza que nesta etapa podem ocorrer dois mecanismos: a redução do Mo_4O_{11} para MoO_2 e a transformação de parte do composto $\beta\text{-FeMoO}_4$ em Fe_3O_4 e $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$. Com isto, é possível concluir que ocorre uma reoxidação do Fe^{2+} para o Fe^{3+} devido à decomposição do $\beta\text{-FeMoO}_4$ (ZHANG et al., 1995). As etapas envolvendo as reduções do catalisador molibdênio contendo ferro é disponibilizada nas equações de 10-13.



Na Tabela 23 está disposto o consumo de hidrogênio teórico e experimental obtido por redução termoprogramada para os catalisadores obtidos pelo método da impregnação em lama.

Tabela 23 – Redução termoprogramada dos catalisadores obtidos pelo método da impregnação em lama: CM, CF e CMF.

Amostras	Consumo de H_2 teórico (mol.g^{-1})	Consumo de H_2 experimental (mol.g^{-1})
CM	$8,87 \cdot 10^{-4}$	$1,21 \cdot 10^{-4}$
CF	$4,96 \cdot 10^{-4}$	$0,9 \cdot 10^{-4}$
CMF	$5,97 \cdot 10^{-4}$	$1,24 \cdot 10^{-4}$

Os dados apresentados na Tabela 23 mostra que para todos os catalisadores, o volume consumido de hidrogênio foi abaixo do valor teórico e que a quantidade experimental consumida para a amostra CM e CMF são semelhantes. Isto sugeri que as espécies de ferro presentes no catalisador CMF não foi reduzida e a baixa quantidade em CF comprova este relato. Esse comportamento em relação ao catalisador CF (Figura 42a) confirma à

dificuldade de redução dos catalisadores contendo ferro e que a presença de molibdênio não favoreceu expressivamente a redutibilidade dos óxidos de ferro presentes na composição do CF e CMF.

A Figura 43 mostra a redução termoprogramada das amostras obtidas por precipitação.

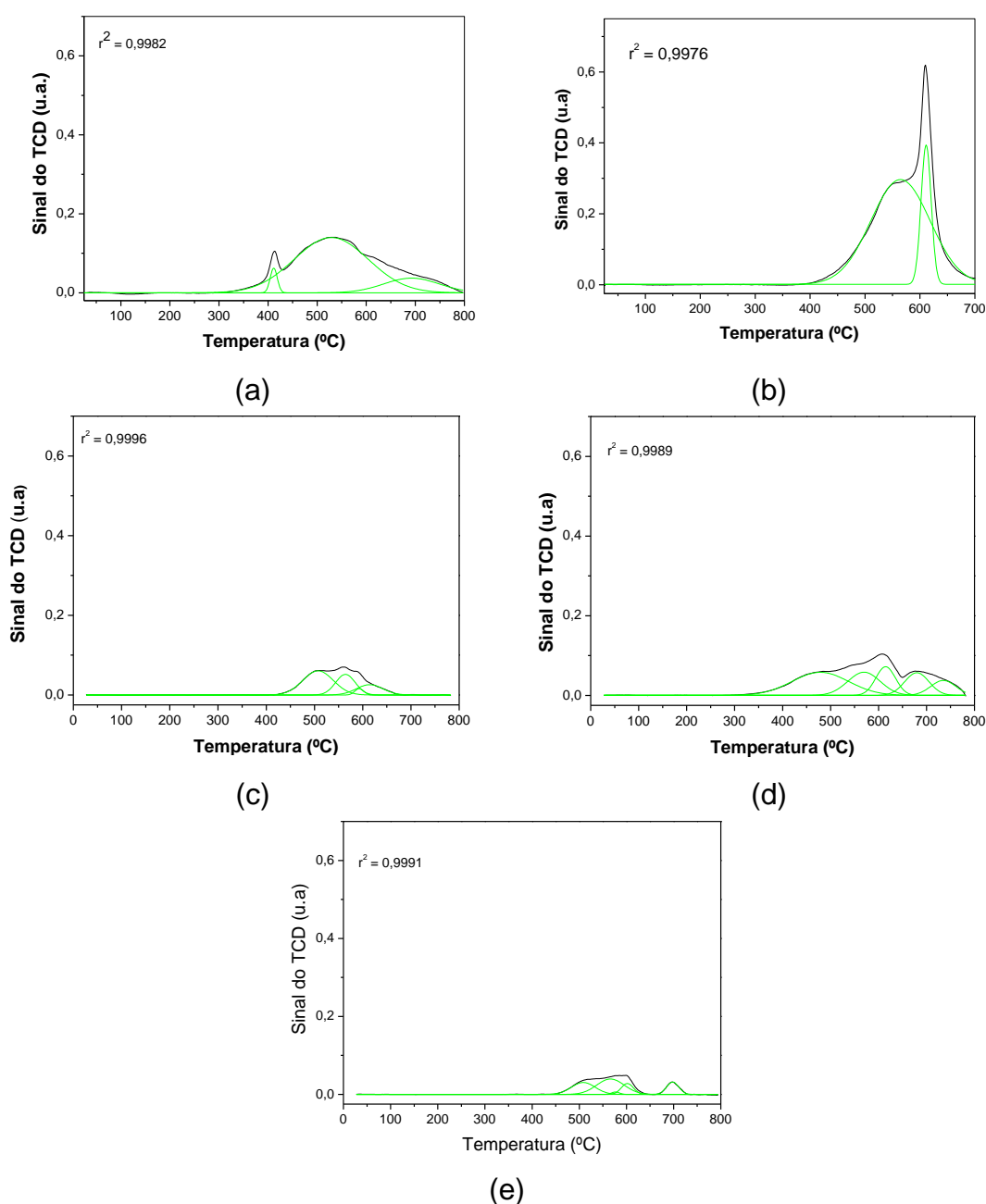


Figura 43 – Redução Termoprogramada das amostras de catalisadores preparados pelo método da precipitação: a) JCF, b) JCM, c) JCMF11, (d) JCMF31 e (e) JCMF32.

Ao observar os gráficos exposto pela FIGURA 43a, amostra JCF, é notado a presença de dois picos de redução. O primeiro em aproximadamente 430 °C e o segundo em 671 °C, ambas representando as reduções do ferro já descritas nos parágrafos anteriores. De acordo com Leite (2019) os picos referentes às reduções do ferro estão presentes em 380 °C e aproximadamente 610 °C, respectivamente. Com isso, pode-se definir que o catalisador composto por ferro e carvão sofreu um deslocamento de temperatura de redução, provavelmente pela influência do próprio carvão (suporte) presente como ocorrido com a amostra CF.

A Figura 43b apresenta os resultados para a Figura JCM. É observado dois picos de redução o primeiro em 565 °C e o segundo em 612 °C. O primeiro é referente a redução do Mo^{+6} para o Mo^{+4} e a segunda etapa, do Mo^{+4} para o Mo^0 . Um terceiro pico visto na amostra CM em 704,9 °C não foi observado nesta amostra, indicando que não houve a redução completa do molibdênio como relatado na literatura de ZHANG et al., 1995.

A Figura 43c apresenta a redução termoprogramada para o catalisador JCMF11. É notado quatro picos de redução, sendo o primeiro pico, a uma temperatura de 520 °C, atribuído a redução do $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, de acordo com a Eq. 14. O segundo pico está situado a uma temperatura de 560 °C, relacionado com a redução do MoO_3 a MoO_2 , expresso pela Eq. 11 (ZHANG et al., 1995). O terceiro pico em 593 °C demonstrado pelas equações 12 e 13.

As Figuras 43d e 43e apresenta as a redução termoprogramada para os catalisadores JCMF31 e JCMF32 respectivamente. O comportamento das duas foram semelhantes a amostra JCMF11, sendo que o aumento da quantidade de ferro na amostra JCMF31 promoveu aumento da temperatura de redução referente aos três picos, provavelmente pelo aumento das interações Fe-Mo. Por outro lado, no catalisador JCMF32 é observado um quarto pico em 710 °C e pouca variação das três temperaturas de redução visualizadas em JCMF11. O pico em 710 °C de acordo com ZHANG e colaboradores (1995), surge devido à redução de MoO_2 e $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ a liga de Fe-Mo, demonstradas pelas Eqs. 14 e 15.



A Tabela 24 é referente a quantidade consumida de hidrogênio para as amostras obtidas pelo método da precipitação é apresentada.

Tabela 24: Redução termoprogramada dos catalisadores obtidos pelo método pela precipitação: JCM, JCF, JCMF11, JCMF31 e JCMF32.

	Consumo de H ₂ teórico (mol.g ⁻¹)	Consumo de H ₂ experimental (mol.g ⁻¹)
JCF	2,81.10 ⁻⁴	1,13.10 ⁻⁴
JCM	2,56.10 ⁻⁴	1,11.10 ⁻⁴
JCMF11	2,78.10 ⁻⁴	1,54. 10 ⁻⁴
JCMF31	4,52.10 ⁻⁴	2,28. 10 ⁻⁴
JCMF32	2,80.10 ⁻⁴	1,54. 10 ⁻⁴

A Tabela 24 mostra que as quantidades consumidas de hidrogênio para a amostra JCMF 31 foi maior que as amostras de JCMF11 e JCMF32. Isto indica que o aumento de ferro pelo método da precipitação favoreceu a maior redutibilidade do ferro e não somente a presença de outra espécie ajuda neste processo como descrita comumente pela literatura (ESCRIBANO, 1994).

A Figura 44 mostra a redução termoprogramada das amostras obtidas método da impregnação.

O perfil de redução da amostra ICF é apresentada na Figura 44a. É notável a presença de três picos de redução nas temperaturas de aproximadamente 400 °C, 552 °C e 671 °C, respectivamente, na amostra ICF. O primeiro pico representa a redução de hematita para magnetita (Fe⁺³ a Fe⁺²). O segundo e o terceiro pico representam a redução de magnetita para ferro metálico (Fe⁺² a Fe), sendo que o terceiro, por apresentar um alto consumo de hidrogênio possibilita supor que existe uma maior interação metal-suporte e mais espécies com tendência a serem redutíveis do que o segundo pico. Os picos referentes às reduções do ferro estão presentes em 380 °C e, aproximadamente, 610 °C, respectivamente. Com isso, pode-se definir que o catalisador composto por ferro e carvão sofreu um deslocamento de temperatura de redução, provavelmente pela influência do próprio carvão (suporte) presente.

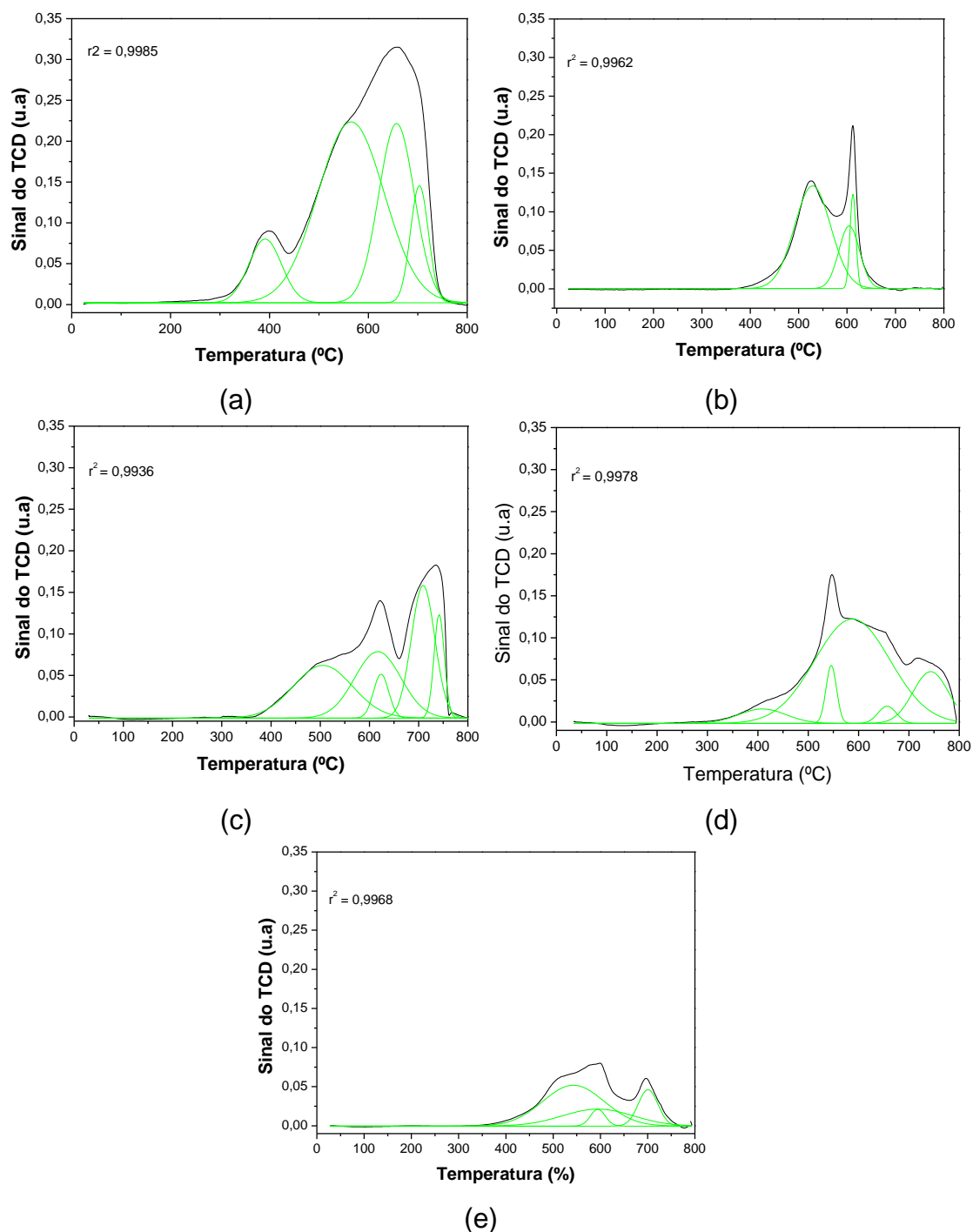


Figura 43 – Redução termoprogramada das amostras de catalisadores preparados pelo método da impregnação: (a) ICF, (b) ICM, (c) ICMF11, (d) ICMF31 e (e) ICMF32.

A Figura 44b apresenta o perfil de redução da amostra ICM, é observado dois picos de redução nesta amostra. O primeiro possui uma temperatura de redução de 538 °C referente à redução do MoO_3 a MoO_2 (Mo^{6+} a Mo^{4+}). Essa redução ocorre a uma temperatura entre 450 °C e 500 °C, concluindo que a adição do suporte favoreceu o aumento da temperatura de redução. O segundo pico a 605 °C representa a redução de compostos metaestáveis do molibdênio.

Na Figura 44c é apresentada a redução termoprogramada para a amostra ICMF11, sendo que três picos são notados. O primeiro em 500 °C, o segundo em 642 °C e o terceiro em 782 °C as explicações referentes a este comportamento são semelhantes aos catalisadores da impregnação em lama e precipitação.

A Figura 44d apresenta a redução termoprogramada para ICMF31 em cinco picos. O primeiro em 409 °C, o segundo pico em 546 °C, o terceiro em 588 °C, o quarto em 657 °C e o quinto em 743 °C comportamento semelhante e já explicados, por exemplo, para as amostras JCMF11 e JCMF32.

A Figura 44e apresenta a redução termoprogramada para o ICMF32 em 3 picos. O primeiro em 543 °C, o segundo pico em 595 °C e o terceiro em 701 °C comportamento semelhante ao descrito para a amostra CMF.

Tabela 25: Redução termoprogramada dos catalisadores preparados por impregnação: (a) ICM, (b) ICF, (c) ICMF11, (d) ICMF31 e (e) ICMF32.

	Consumo de H ₂ teórico (mol.g ⁻¹)	Consumo de H ₂ experimental (mol.g ⁻¹)
ICF	8,60.10 ⁻⁴	3,31.10 ⁻⁴
ICM	2,42.10 ⁻⁴	1,4.10 ⁻⁴
ICMF11	5,33.10 ⁻⁴	3,04.10 ⁻⁴
ICMF31	6,61.10 ⁻⁴	3,06.10 ⁻⁴
ICMF32	2,80.10 ⁻⁴	1,54. 10 ⁻⁴

A Tabela 25 indica que o consumo de hidrogênio para as amostras ICF, ICMF11 e ICMF31 foi semelhante, entretanto a amostra que mais se aproximou da quantidade de consumo de hidrogênio teórico foi a amostra ICMF11. Isto indica que provavelmente mais espécies reduzidas devem ser encontradas nesta amostra em relação as demais. A amostra ICM e ICMF32 mostrou comportamento semelhante tanto para os valores de consumo de hidrogênio teórico, quanto para os valores experimentais.

4.2.9 TESTE CATALÍTICO

4.2.10 Caracterização do pré tratamento dos catalisadores à 500 °C

As Figuras 45 a 47 mostram os difratogramas dos catalisadores reduzidos sob fluxo de H₂ à 500 °C obtidos pelo método da impregnação em lama reduzidos. A Figura 44 mostra o difratograma da amostra CF.

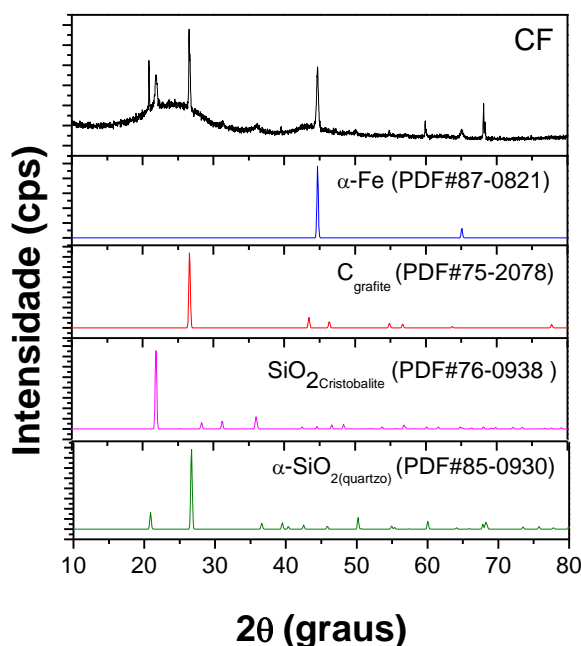


Figura 45: Difratograma de raios -X do catalisador CF à 500°C sob fluxo de 40 mL de H₂

A Figura 45 mostra que a redução do óxido de ferro foi alcançada, a fase referente ao ferro metálico foi observada na amostra CF através da ficha PDF#87-0821 referente a fase α-Fe⁰. Além desta fase, é notada a presença das fases C_{grafite} (PDF#75-2078) e da sílica cristobalita (PDF#76-0938) e quartzo (PDF#85-0930). Segundo GOMES, et al (2018) a cristobalite pode coexistir com o quartzo até a temperatura atmosférica de maneira metaestável. Esta característica indica que a SiO₂ pode sofrer modificações polimórficas durante a o teste catalítico. Como a quantidade encontrada pelo refinamento mostrado na Tabela 9 foi de 22 % é possível que esta fase interfira na obtenção dos produtos de interesse, sobretudo não foi investigada de tal maneira a afirmar sobre o que ocorre de fato.

A Figura 46 mostra o difratograma da amostra CM reduzida e as fichas cristalográficas correspondentes.

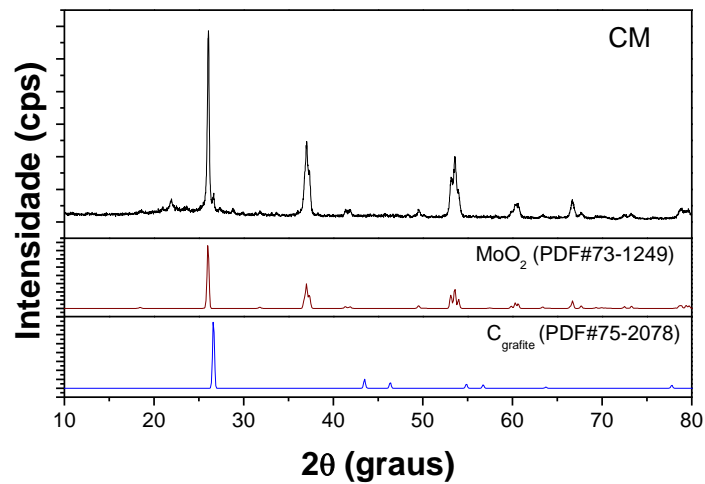


Figura 46: Difratograma de raios -X do catalisador CM à 500°C sob fluxo de 40 mL de H₂

O difratograma da amostra CM é semelhante ao perfil cristalino das fases Mo₂O (PDF#73-1249) e C_{grafite} (PDF#75-2078) indicando que a redução do MoO₃ a MoO₂ foi favorecida como mostrado pela equação 11 -12.

A Figura 47 apresenta o difratograma para o catalisador CMF e as fichas cristalográficas correspondentes ao perfil cristalino dessa amostra.

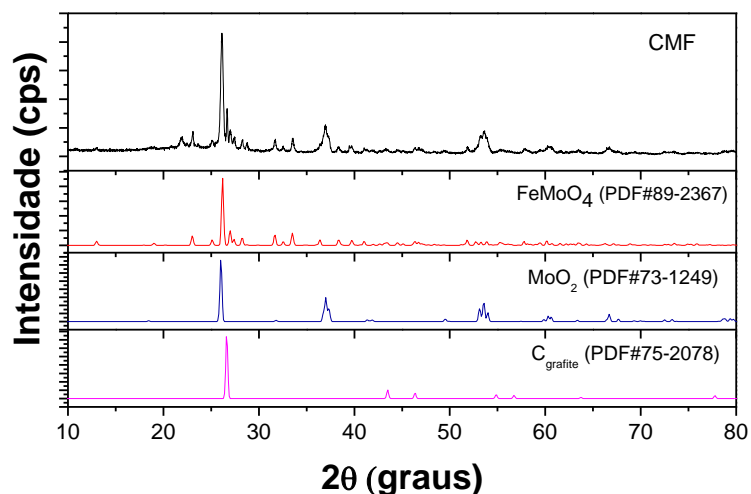


Figura 47: Difratograma de raios -X do catalisador CMF à 500°C sob fluxo de 40 mL de H₂

A amostra CM apresentou cristalografia semelhante as fases FeMoO₄ (PDF#89-2367), MoO₂ (PDF#73-1249) e C_{grafite} (PDF#75-2078). A presença da

fase FeMoO_4 indica que a fase referente a $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3(\text{s})$ estava presente como mostrados pela Figura 47 e Tabela 9, bem como sofreu as reduções descritas pelas equações 10-12 até a obtenção do MoO_2 . Por outro lado, a presença FeMoO_4 indica que a temperatura de redução não favoreceu a redução total a formar MoO_2 . Além disso, a ausência da fase do $\alpha\text{-Fe}^0$ (PDF#87-082) pode indicar que a presença do molibdênio desfavorece a sua presença.

4.2.11. Hidrogenólise do glicerol à 500 °C

Os testes catalíticos foram realizados para todos os catalisadores obtidos pelo método da impregnação em lama à 500°C e são apresentados através das Figuras 48 e 49 a 500 °C.

A Figura 48 explicita a conversão em função do tempo para os produtos gasoso e líquidos formados.

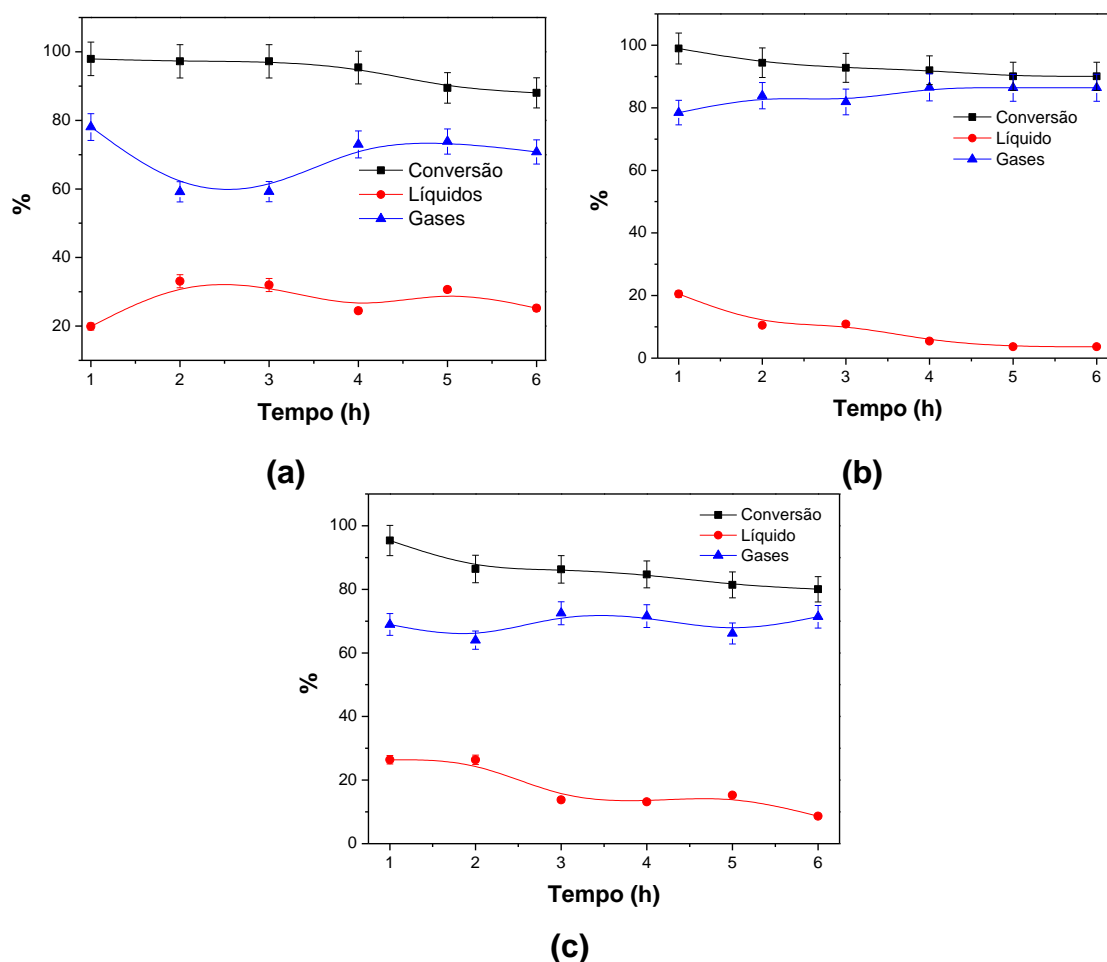


Figura 48: Conversão em função dos produtos gasosos e líquidos advindos da hidrogenólise do glicerol em função do tempo a 500 °C, 1 atm, 5.4 h⁻¹ WHSV para os catalisadores: (a) CF; (b) CM e (c) CMF.

A Figura 48a apresenta a conversão para os produtos gasosos e líquidos referentes ao catalisador CF. É notado conversão em torno de 98 % nas primeiras 3 horas e após este período a conversão diminuiu para 88 %, indicando que a reação ainda não tinha chegado no estado estacionário. A formação dos produtos gasosos foi predominante para todos os tempos de reação tendo um máximo em 80 %, enquanto os produtos líquidos foi inferior e teve um máximo em 39 %.

A Figura 48b apresenta os resultados de conversão para o catalisador CM. A conversão atingiu um máximo de 99 % na primeira hora de reação e atingiu um mínimo de 90 % na última. A formação para os produtos gasosos foi até atingir um máximo em 90 % e a formação dos líquidos decrescente até atingir 4% aproximadamente.

A Figura 48c mostra a conversão para o catalisador CMF e um comportamento decrescente é notado com um máximo em 95 % e um mínimo em 80 %. A obtenção dos produtos gasosos foi predominante para todos os tempos tendo um em máximo 73 %, enquanto o líquido não foi maior que 30 % aproximadamente.

A Figura 49 explicita os rendimentos dos produtos advindos da reação da hidrogenólise do glicerol gasosos e líquidos em função do tempo.

A Figura 49a apresenta o rendimento dos produtos gasosos e líquidos predominantes e majoritários para a amostra CF. É observado que o metano e o CO foi obtido, sendo que o CO foi favorecido para todos os tempos de reação. Nesta composição ainda foi encontrada em menor quantidade 1-buteno, 1-penteno e 2-metilbuteno que fecham o balanço gasoso para esta reação. A composição líquida (Figura 49a) foi composta basicamente por álcool alílico, acroleína e 1- propanol, sendo o primeiro produto majoritário para todos os tempos de reação. Nesta composição ainda foi notada a presença do acetol e 1,2 propanodiol em pequena quantidade.

A Figura 49b apresenta o rendimento dos produtos gasosos e líquidos para a amostra CM. É visto que os produtos gasosos metano, etano e propeno foram predominantes, sendo que a presença do eteno e CO foi notada em pequena quantidade. A composição líquida mostrou a acroleína como preponderante, diante da 1-propanol, álcool alílico e 1,2 propanodiol.

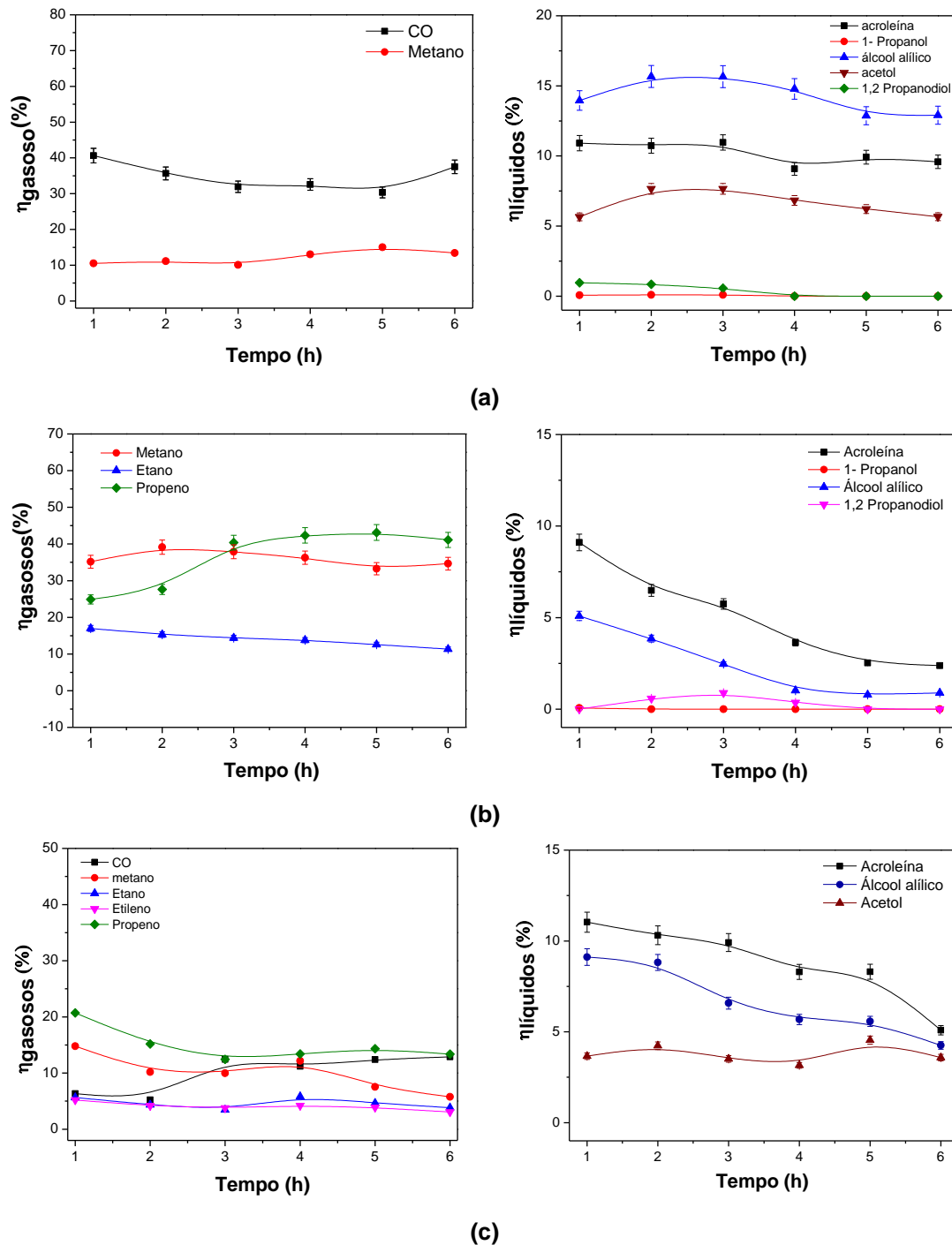
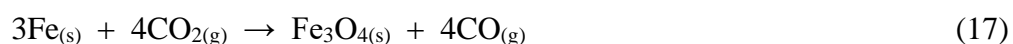
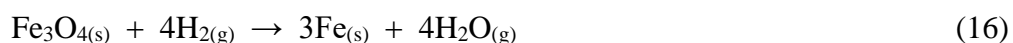


Figura 49: Rendimentos dos produtos gasosos e líquidos em função do tempo advindos da hidrogenólise do glicerol a 500 °C, 1 atm, 5,4 h⁻¹ WHSV para os catalisadores: (a) CF; (b) CM e (c) CMF.

A Figura 49c mostra o rendimento dos produtos gasosos e líquidos predominantes e majoritários para a amostra CMF. A composição gasosa mostrou o CO, metano, etano, eteno, propeno como predominantes, sendo que as espécies cis-2-buteno, isopentano, n-pentano, 1,3 butadieno, trans-2-penteno, 1-penteno e 2-metil buteno foram notadas, mas suprimidas da Figura

46c por estar presente em pequena quantidade. A composição líquida mostrou a acroleína, álcool alílico e acetol sendo formados para todos os tempos, sendo que o 1,2 propanodiol foi notado nas primeiras horas em quantidade menor que 1 %.

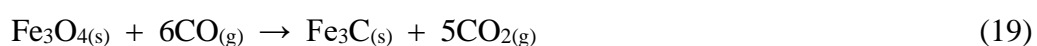
A presença de CO em maior quantidade para os catalisadores contendo ferro (CF e CMF) foi observada. Segundo dados da literatura em temperatura abaixo de 573 °C a presença de magnetita é evidenciada (WAGNER, 2008; NÍMEC, 2010; QIN et al, 2011), tendo como base que os catalisadores foram reduzidos e a reação conduzida a 500 °C a sua presença é possível. Segundo as equações 16-17, o consumo das moléculas de H₂ propícia a formação das moléculas de H₂O e redução da magnetita (Fe₃O₄) a Fe. O Fe reagi com o CO₂ formando o CO e, portanto, favorecendo a formação de CO nas condições de reação estudadas.



A baixa presença de CO no catalisador contendo CM pode estar relacionado a alta quantidade de CH₄ (metano) formado para este catalisador. Provavelmente, por conta da hidrogenação sofrida pelo carbono (C) levando a formação de CH₄, como mostrado pela equação 18.



Os fatos supracitados confirmam os dados da literatura que reporta a elevada capacidade de grafitização promovida pelo Fe (equação 19) e, portanto, da regeneração do carbono ao sistema como mostrado pela equação 21 de Boudouard e 22 de Bosch (NÍMEC et al., 2010).



A produção de eteno foi observada somente para os catalisadores contendo molibdênio (CM e CMF), por outro lado a formação do 1-penteno só foi favorecida para os catalisadores contendo ferro (CF e CMF). Todavia a produção do produto de interesse, o propeno, foi obtida somente para os catalisadores contendo molibdênio (CM e CMF), sendo que o CM foi o mais seletivo a produção de propeno. Isto permite concluir que a reação de hidrogenólise do glicerol a 500 °C é dependente basicamente dos sítios ativos advindos do molibdênio presentes no catalisador; por conta disto, provavelmente a presença de propeno foi notada em maior quantidade para o CM em relação ao CMF.

O 1-buteno encontrado na reação promovida pelo catalisador CF e a ausência de eteno nesta reação indicou que não houve craqueamento do 1-buteno para formar etileno. Além disso, é possível dizer que a presença do molibdênio (CMF) desfavoreceu a formação do 1-buteno em função da formação da molécula cis-2-buteno.

Os catalisadores CF (Figura 49a) e CM (Figura 49b) comparados ao catalisador CMF (Figura 49c), observou-se que a formação de acroleína foi favorecida na primeira hora de reação, comportamento similar ao catalisador CM. O 1,2-propanodiol foi produzido somente na primeira hora, é possível que isto aconteça devido ao favorecimento à formação do intermediário acetol, que sofreu um aumento em sua produção ao passar das horas. O propeno foi produzido em todas as horas de reação e o etano, 1-propanol, etilenoglicol e 1,3-propanodiol não foram produtos desta reação.

Percebe-se que houve uma diminuição da conversão, na primeira e na sexta hora de reação do catalisador CMF, ao compará-lo com o catalisador CF e CM. É possível que este fato esteja ligado à dispersão dos metais no suporte. Como detectado via EDS, este catalisador possui mais traços de Mo em sua superfície e de acordo com JIN et al. (2012), os catalisadores compostos por Fe-Mo que apresentam menores cargas de Fe são menos ativos, pois uma menor quantidade de $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ é formada. Sugerindo que a espécie molibdato de ferro é a responsável pela atividade catalítica.

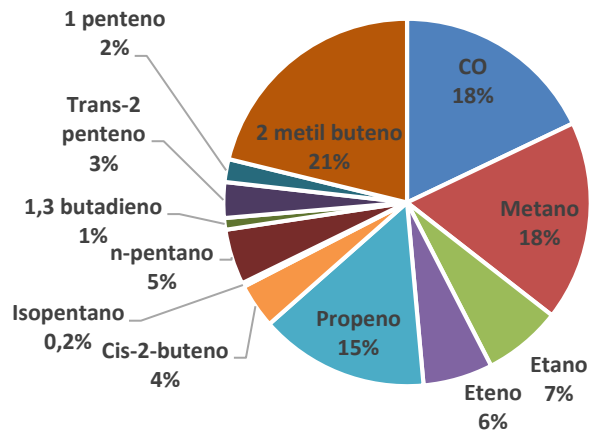


Figura 50: Média dos produtos obtidos nas seis horas de reação à 500 °C para o catalisador CMF.

A Figura 50 apresenta uma média referente as 6 horas de reação em função dos produtos formados para a amostra CMF. A presença dos diversos produtos gasosos presentes no catalisador CMF explicita a menor seletividade ao produto de interesse, o propeno. A observância dos resultados mostrou que a formação do propeno foi favorecida pela ausência ou baixa quantidade de 2-metilbuteno formada. Por outro lado, a formação do 2-metilbuteno é encontrada quando a presença do metano e etano é baixa.

A Figura 51 apresenta uma média referente as 6 horas de reação em função dos produtos formados para a amostra CM, sendo notada uma quantidade em torno de 36 % de propeno. Este dado relacionado ao catalisador CMF indica que o CM favoreceu a formação do propeno em maior quantidade. No catalisador CF não foi encontrada a presença do propeno ao total das 6 horas de reação.

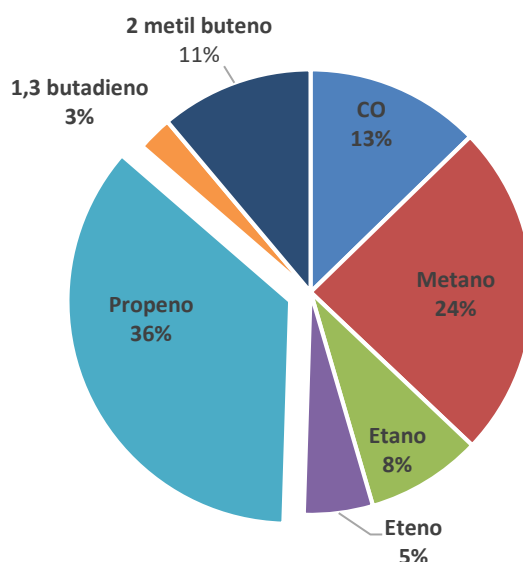


Figura 51: Média dos produtos obtidos nas seis horas de reação à 500 °C para o catalisador CM.

4.2.12 Caracterização pós teste dos catalisadores empregados na hidrogenólise do glicerol à 500 °C

A análise termogravimétrica dos catalisadores após o teste catalítico à 500 °C foi realizada e os resultados obtidos estão apresentados nas Figura 52. A letra P foi utilizada em todas as nomenclaturas dos catalisadores e 500 para indicar a temperatura de reação, a fim de indicar as análises após o teste catalítico.

A Figura 52 apresenta os resultados dos catalisadores preparados pelo método da impregnação em lama (PCF500, PCM500 e PCMF500). Estes sugerem que houve perda de massa significativa entre 400 e 600 °C para os catalisadores PCF500 e PCM500, comportamento diferente do ocorrido para o catalisador PCMF500 como mostrado na Tabela 26. Isto justifica a maior a quantidade de óxido presente no catalisador PCMF500 em relação aos demais. A perda de massa abrupta vista na Figura 48c em temperatura acima de 750 °C é referente a sublimação do molibdênio, como explicado na Figura15.

A Tabela 26 explicitam os valores de perda de massa relacionados aos eventos de perda de massa dos catalisadores. É observado maior perda de massa para o catalisador PCF500, este dado concorda com a elevada quantidade de carvão no catalisador CF como mostrado na Tabela 9. Por outro

lado, a quantidade de óxido do catalisador PCF500 e PCM500 são semelhantes e o catalisador PCMF500 é constituído basicamente por óxidos, em torno de 90 %.

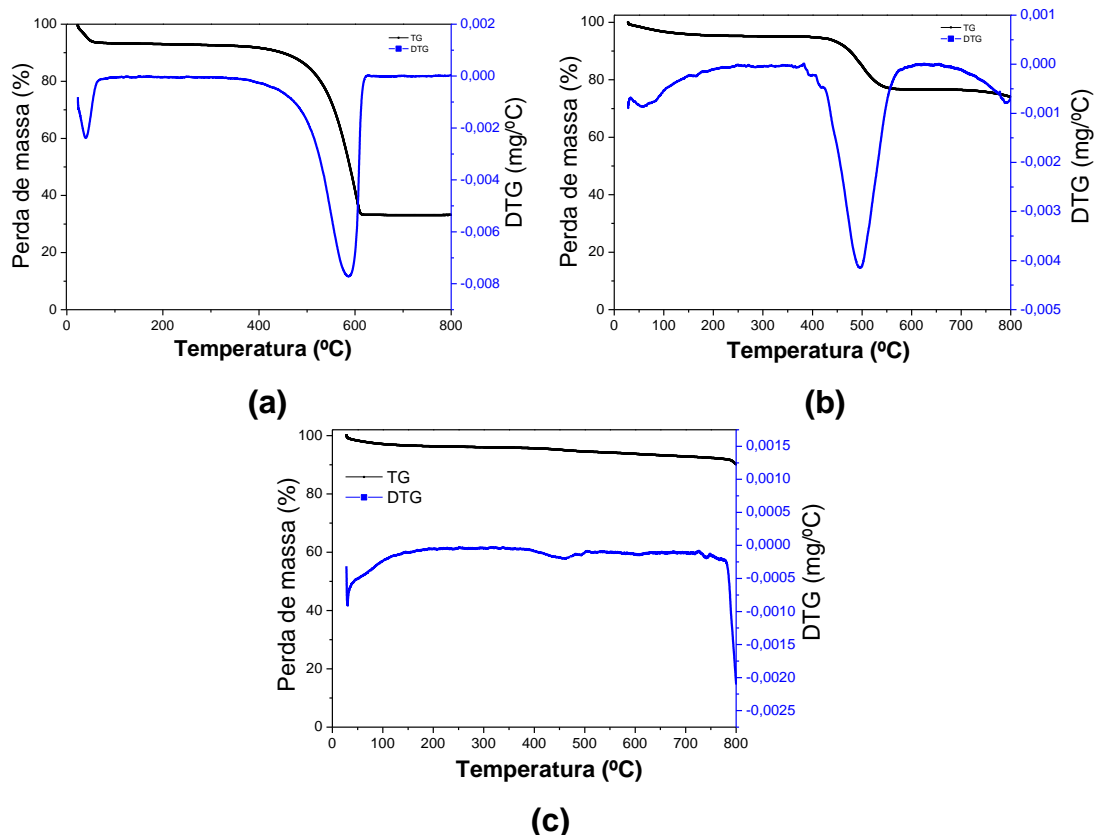
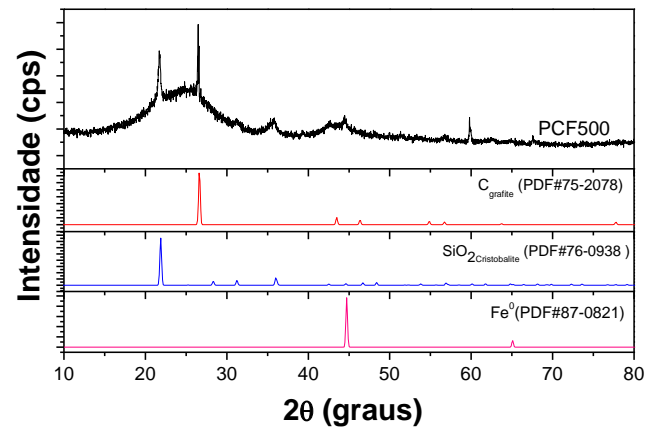


Figura 52. Curva de TG/DTG das amostras pós teste à 500 °C min⁻¹ sob fluxo de H₂. a) PCF500, b) PCM500 e c) PCMF500.

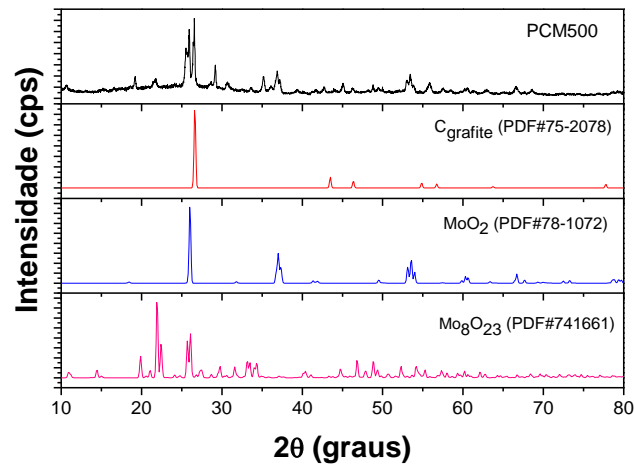
Tabela 26: Perda de massa obtidas pelas curvas de TG/DTG dos catalisadores submetidos aos testes catalíticos à 500 °C gerados a partir do aquecimento a 10 °C min⁻¹ em ar para os catalisadores preparados pelo método da impregnação em lama (PCF500, PCM500 e PCMF500).

Amostra	Evento	Faixa de temperatura	Perda de massa (%)	Óxido (%)
PCF500	1	24 – 74	6,2	30,0
	2	363 – 629	59,1	
PCM500	1	32 – 112	3,0	25,0
	2	381 – 588	18,0	
PCMF500	1	28 – 86	3,0	90,0
	2	357 – 534	2,0	

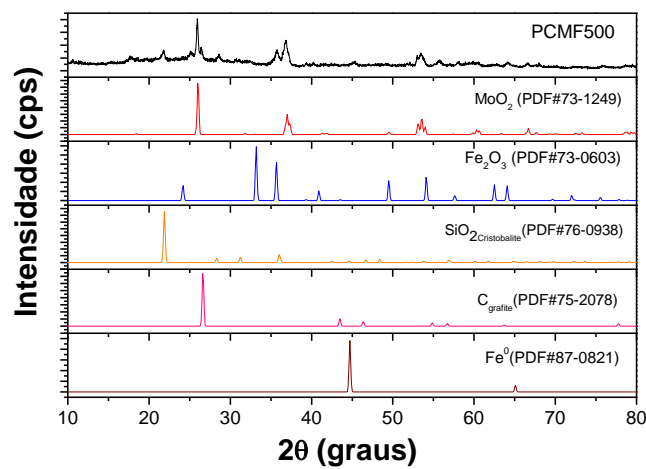
Os resultados de difração de raios – X dos catalisadores preparados pelos métodos da impregnação em lama testados à 500 °C estão mostrados na Figura 53.



(a)



(b)



(c)

Figura 53. Difratoograma de raios-X dos catalisadores pós teste à 500 °C em fluxo de H₂ por 6 horas de reação: (a) PCF500; (b) PCM500; (c) PCMF500.

Através da análise feita dos difratogramas expostos na Figura 53 é notado para a amostra PCF500 o perfil com base muito alargada característico de carvão amorfo, isto explica a perda de massa acentuada no segundo evento mostrado pela Figura 53a (MARIANO, 2014). Além disso, o difratograma ainda indica a presença do carbono grafítico como descrito pela ficha ICSD 31829. Outro ponto, é a presença do quartzo e do ferro metálico. Esta última fase aparece com picos menos intensos referente a fase, provavelmente pela baixa dispersão do ferro.

A amostra PCM500 (Figura 53b) apresenta ser mais cristalino do que a amostra PCF500. A fase MoO_2 foi identificada, bem como a fase Mo_8O_{23} . Outras fases de óxidos de molibdênio são possíveis está presente, mas em quantidade menor do que estas. O carbono grafite está presente e a perda de 18 % mostrada na Tabela 27 indica que o carvão estava presente no meio reacional.

A amostra PCMF500 apresenta à fase Fe_2O_3 (hematita) em sítio romboédrico, bem como a fase MoO_2 já descrita para a amostra PCM. A baixa presença de perda de massa mostrado na Tabela 26 e o evento de baixa intensidade no segundo evento mostrado na Figura 53c, sugere que o pico a pouca contribuição do carbono grafítico na amostra PCMF500.

4.2.13 Hidrogenólise do glicerol à 300 °C

Os testes catalíticos foram realizados para todos os catalisadores preparados pelos diferentes métodos (impregnação em lama, precipitação e impregnação). A Figura 54 explicita os resultados obtidos de conversão em função do tempo para os produtos gasosos e líquidos formados.

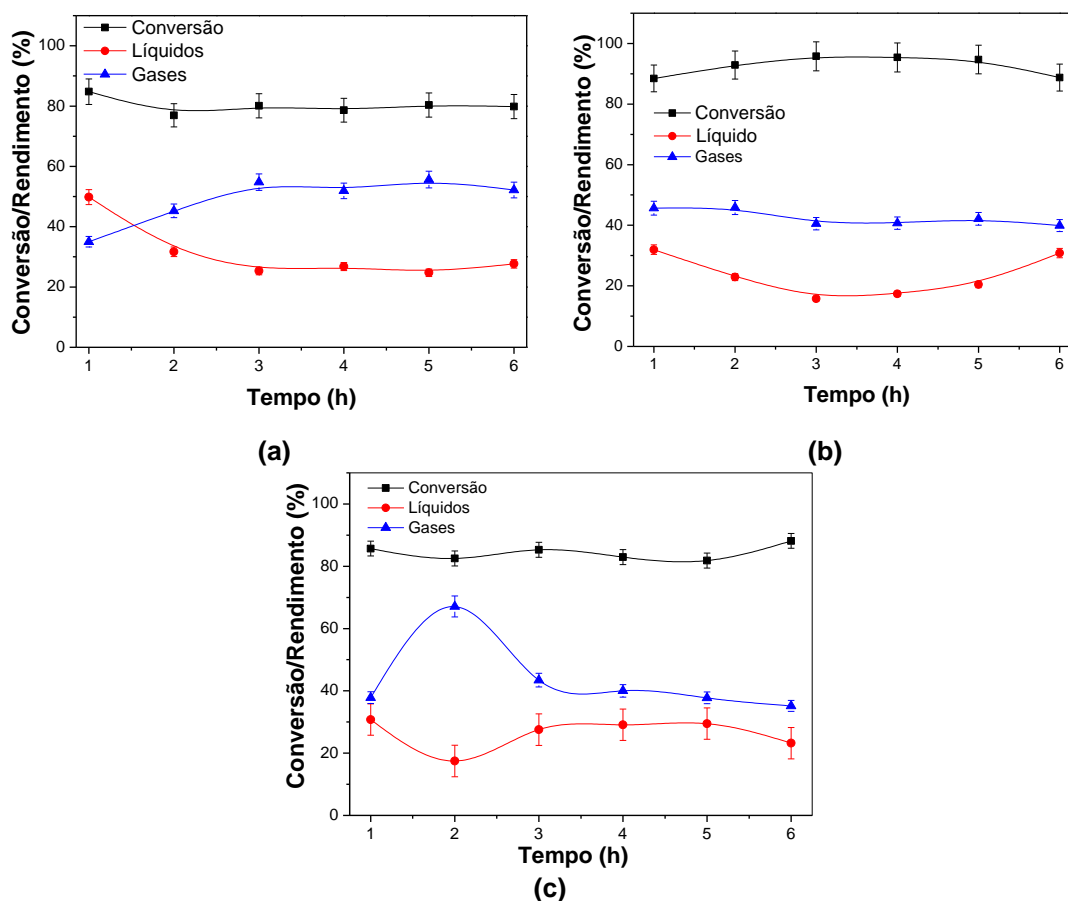


Figura 54: Conversão dos produtos gasosos e líquidos advindos da hidrogenólise do glicerol em função do tempo a 300 °C, 1 atm, 5.4 h⁻¹ WHSV para os catalisadores pelo método da impregnação em lama: (a) CF; (b) CM e (c) CMF.

A Figura 54 mostra que todos os catalisadores favoreceram a conversões acima dos 80 % aproximadamente. O CM (Figura 54b) apresentou maior conversão, do que o CF (Figura 54a) e CMF (Figura 54c). Por outro lado, à maior formação de produtos gasosos é observada no CF. No catalisador CM e CMF é visto um perfil de formação de gasosos e líquidos semelhantes. Isto sugere que a presença do molibdênio no catalisador (CMF) desfavoreceu a conversão do glicerol a formação dos produtos gasosos como visto no catalisador CF.

A Figura 55 explicita o rendimento em função do tempo para os produtos gasosos e líquidos formados pelo método da impregnação em lama para os catalisadores CF, CM, CMF.

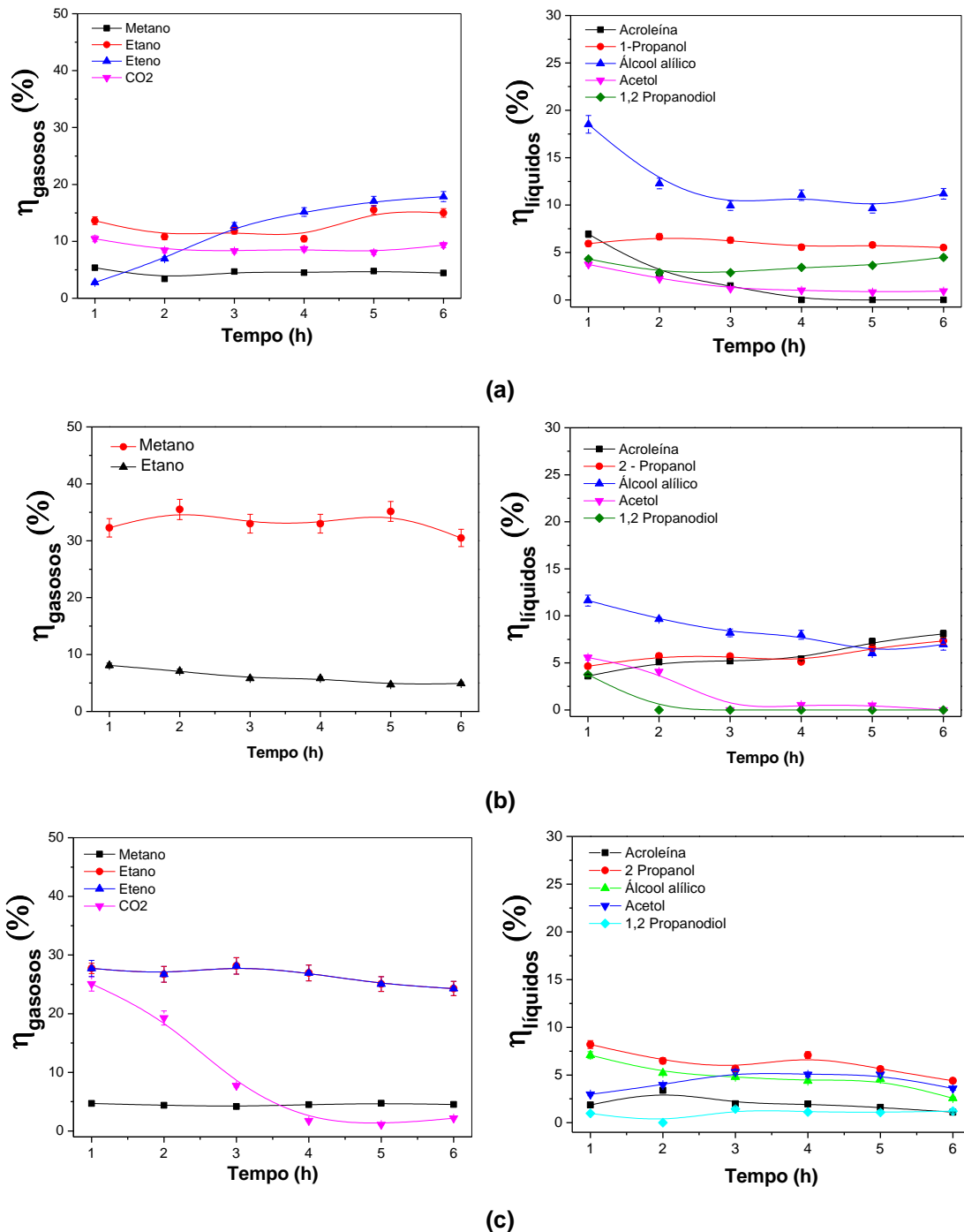


Figura 55: Rendimentos dos produtos gasosos e líquidos em função do tempo advindos da hidrogenólise do glicerol a 300 °C, 1 atm, 5,4 h⁻¹ WHSV para os catalisadores pelo método da impregnação em lama: (a) CF; (b) CM e (c) CMF.

A Figura 55a mostra que o catalisador CF favoreceu a formação do metano, etano, eteno e dióxido de carbono para todos os tempos de reação. A produção do eteno, entretanto foi crescente e acentuada chegando a um máximo de 20 % aproximadamente referente ao total da fração gasosa obtida. A fração líquida obtida foi acroleína, 1 – propanol, álcool alílico, acetol e 1,2 propanodiol. Nesta composição a formação do álcool alílico foi decrescente, majoritária e de no máximo 20 % e as demais frações presentes abaixo deste valor para todos os tempos.

A Figura 55b apresenta o catalisador CM. Na fração gasosa é visto a presença de metano e etano predominantemente, a formação do etano foi de no máximo 35 %. Na fração líquida acroleína, 1 – propanol, álcool alílico, acetol e 1,2 propanodiol foram obtidas, sendo a presença do álcool alílico maior em relação a presença dos demais até as 4 horas de reação. A produção do álcool alílico foi decrescente ao longo do tempo, entretanto maior que a dos demais. Por outro lado, a partir das 4 horas de reação a sua obtenção é desfavorecida enquanto a de acroleína aumenta.

A Figura 55c revela os resultados do catalisador CMF. Na fração gasosa é visto a presença de metano, etano, eteno e dióxido de carbono. O etano e o eteno foram preponderantes diante dos demais em no máximo 30 %, enquanto a formação do dióxido de carbono é desfavorecida e a do metano se mantém constante praticamente. A fração líquida foi constituída basicamente de acroleína, 2 – propanol, álcool alílico, acetol e 1,2 propanodiol, sendo a formação do 2 – propanol maior que a dos demais não ultrapassando os 10 %.

A acidez e a característica metálica dos catalisadores podem favorecer a conversão do glicerol a diversos produtos como a desidratação do glicerol a acroleína e/ou ao acetol (MOTA, et al 2011). A acroleína pode sofrer hidrogenação e favorecer a formação de álcool alílico, enquanto que o acetol ao 1 – propanol ou 2 – propanol. Segundo a literatura, a presença do óxido de ferro promove a obtenção do álcool alílico, enquanto que a característica metálica do molibdênio ao 1 – propanol ou 2 – propanol (MOTA, et al 2015). De acordo com os resultados obtidos pelo método da impregnação em lama mostrados na Figura 55 e as referências da literatura é possível constatar que a presença dos óxidos de ferro favoreceu a formação do álcool alílico, enquanto a do molibdênio ao 2 – propanol.

A Figura 56 explicita a conversão em função do tempo para os produtos gasosos e líquidos formados pelo método da precipitação dos catalisadores.

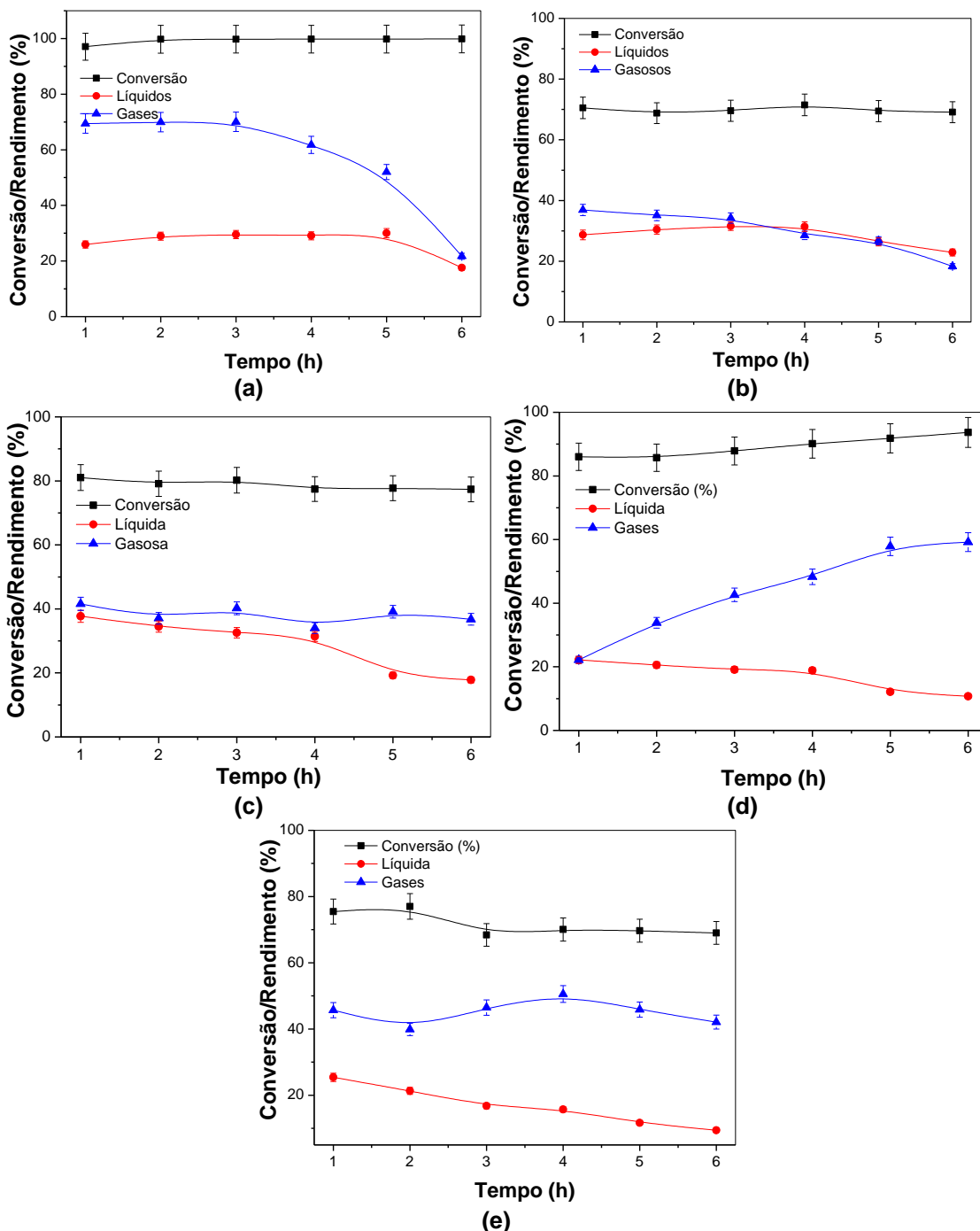
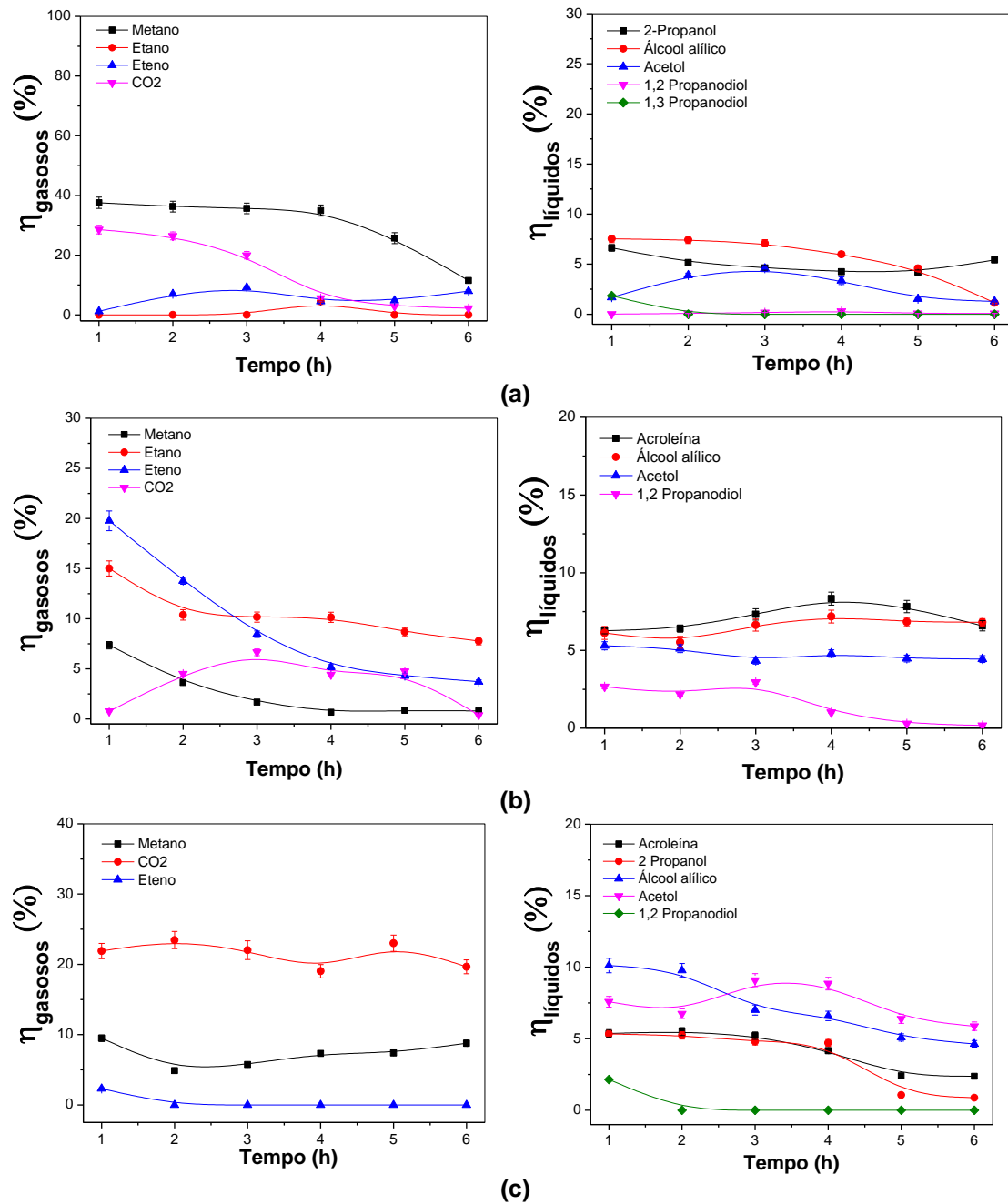


Figura 56: Conversão em função dos produtos gasosos e líquidos advindos da hidrogenólise do glicerol em função do tempo a 300 °C, 1 atm, 5.4 h⁻¹ WHSV para os catalisadores pelo método da precipitação: (a) JCF; (b) JCM, (c) JCMF11, (d) JCMF31 e (e) JCMF32.

É visto pela Figura 56 que os catalisadores JCF promoveu uma conversão por volta dos 100 % para todos os tempos de reação, enquanto que os catalisadores JCM, JCMF11, JCMF31 e JCMF32 em torno dos 80 % ou abaixo. A formação dos produtos gasosos foi favorecida para todos os

catalisadores em relação a dos líquidos. A quantidade líquida não ultrapassou os 40 %, o JCMF32 apresentou uma produção decrescente e acentuada em relação a quantidade líquida produzida.

A Figura 57 explícita os resultados do rendimento aos produtos gasosos e líquidos obtidos pelo método da precipitação.



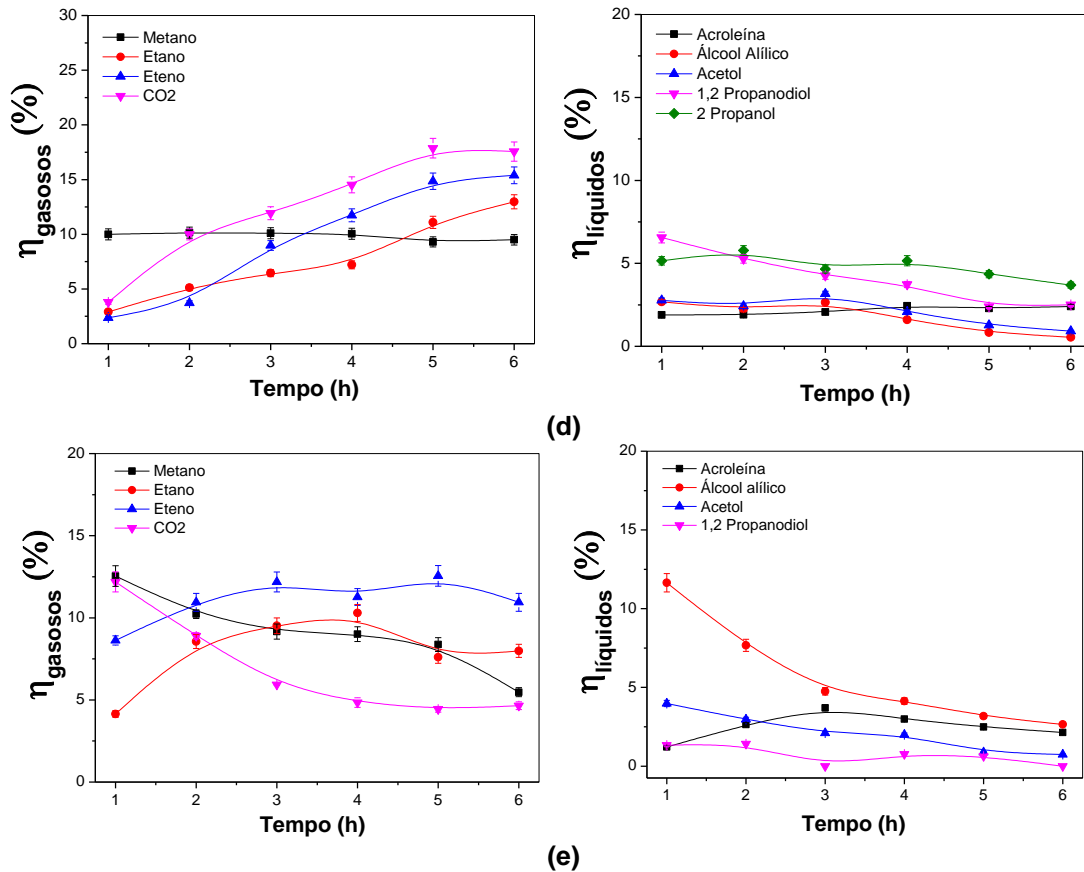


Figura 57: Rendimentos dos produtos gasosos e líquidos em função do tempo advindos da hidrogenólise do glicerol a 300 °C, 1 atm, 5,4 h⁻¹ WHSV para os catalisadores pelo método da precipitação: (a) JCF; (b) JCM, (c) JCMF11, (d) JCMF31 e (e) JCMF32.

A Figura 57a mostra que houve a formação dos produtos gasosos metano, etano, eteno e CO₂ predominante no catalisador JCF. Neste caso, o metano foi o de maior quantidade para a maioria dos tempos e, após o tempo de 4 horas pode ter favorecido a outros gases não identificados. A fração gasosa resultou em um máximo de 70 %, sendo o metano o mais presente nesta composição. A presença do acetol, 2 - propanol, álcool alílico, 1,2 - propanodiol e 1,3 - propanodiol foi identificado na fração líquida. O álcool alílico estava presente em maior quantidade até as 5 horas de reação tendo o máximo em 7,5 %.

A Figura 57b apresenta os resultados para o JCM. Os produtos gasosos tiveram um máximo de 37 %, sendo os gases metano, etano, eteno e CO₂ majoritariamente formados. A fração líquida foi constituída de acroleína, acetol, álcool alílico e 1,2 – propanodiol, tendo um máximo de 30 % do total identificado. Na composição líquida a acroleína foi majoritária em relação aos demais e na gasosa o eteno.

A Figura 57c apresenta os resultados do catalisador JCMF11. Neste caso a composição gasosa foi de no máximo 40 % aproximadamente e a líquida 38 %. A fração foi constituída por acroleína, acetol, 2 - propanol, álcool alílico e 1,2 - propanodiol e a gasosa por metano, eteno e CO₂. O CO₂ foi o mais presente na fração gasosa, enquanto o álcool alílico foi majoritário na líquida nas duas primeiras horas e após isso o acetol.

A fração 57d explicita os resultados do catalisador JCMF31. A fração gasosa mostra uma crescente formação dos produtos gasosos ao longo das 6 horas de reação, indicando que o estado estacionário da reação não havia sido atingido. Este fato mostra concordância com os resultados da conversão mostrados na Figura 56d. Os gases metano, etano, eteno e CO₂ foram formados, sendo a formação do CO₂ favorecida para todos os tempos de reação. Na composição líquida a presença da acroleína, acetol, álcool alílico, 2 - propanol e 1,2 - propanodiol foi observada, sendo a 2 - propanol favorecida da segunda hora até a 6ª hora tendo um máximo em 7,0 % aproximadamente de formação.

A Figura 57e mostra os resultados do catalisador JCMF32. A fração gasosa foi constituída por metano, etano, eteno e CO₂, sendo o eteno o favorecido desde a 2ª hora de reação até a final tendo um máximo de 7,5 % de formação aproximadamente. A fração líquida foi constituída basicamente por acroleína, acetol, álcool alílico, 1,2 - propanodiol, sendo a formação do álcool alílico favorecido para todos os tempos em no máximo 12,5 %.

A Figura 58 explicita a conversão em função do tempo para os catalisadores obtidos pelo método da impregnação para os produtos gasosos e líquidos formados.

A Figura 58a mostra a conversão para o catalisador ICF com máximo 85 %, a fração gasosa com 25 % e a líquida 45 %. Estes números sugerem que o método da impregnação favoreceu a formação dos líquidos em detrimento dos gasosos quando comparado os catalisadores CF, JCF com o ICF. Isto pode estar atrelado a dispersão dos sítios ácidos e baixa acidez.

A Figura 58b explicita os resultados para o catalisador ICM. A conversão foi de 85 %, a composição gasosa e líquida foi em torno de 45 % máxima aproximadamente. A gasosa apresentou uma curva decrescente tendo um mínimo de 33 %, enquanto a líquida foi de 30 % e 47 %.

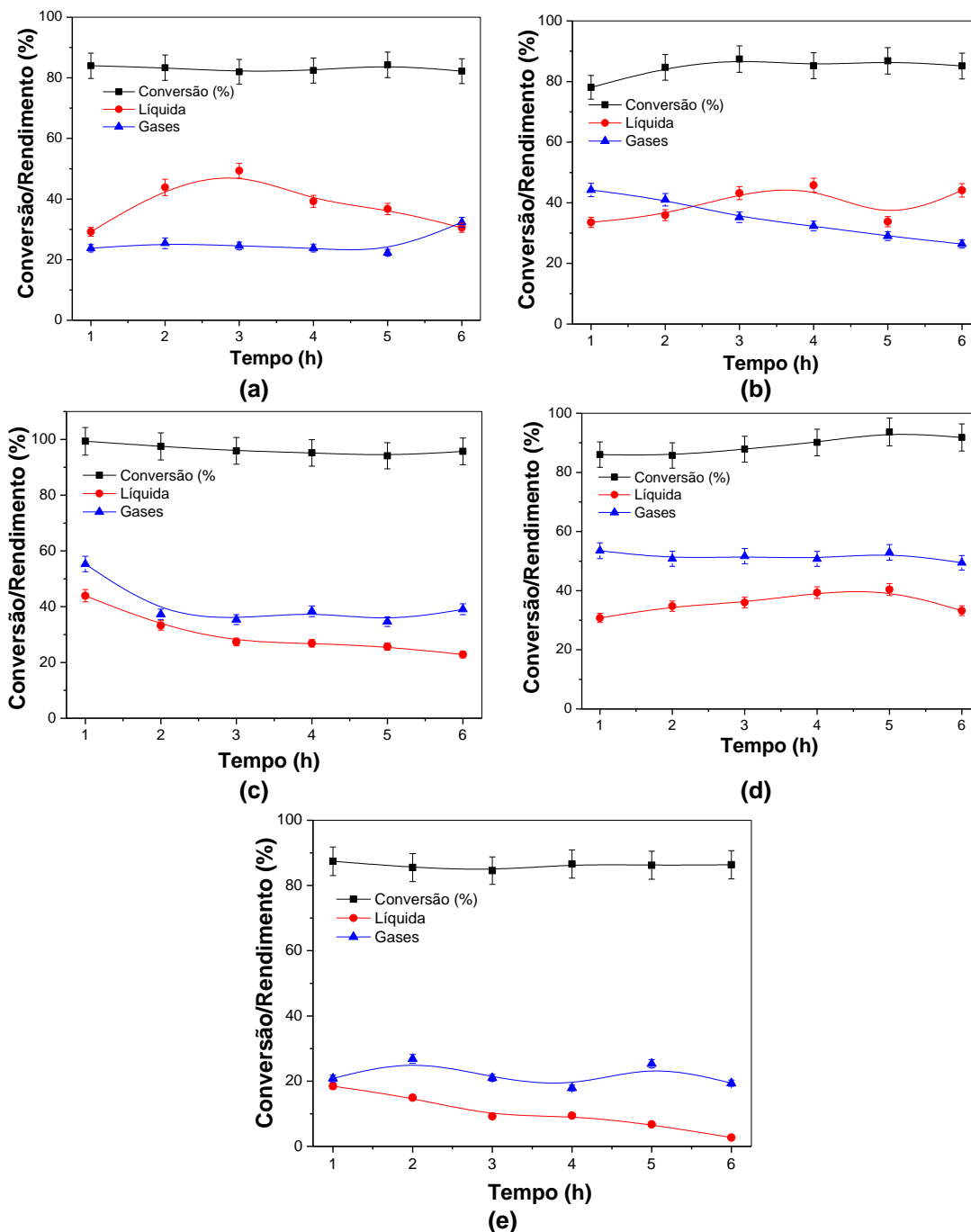


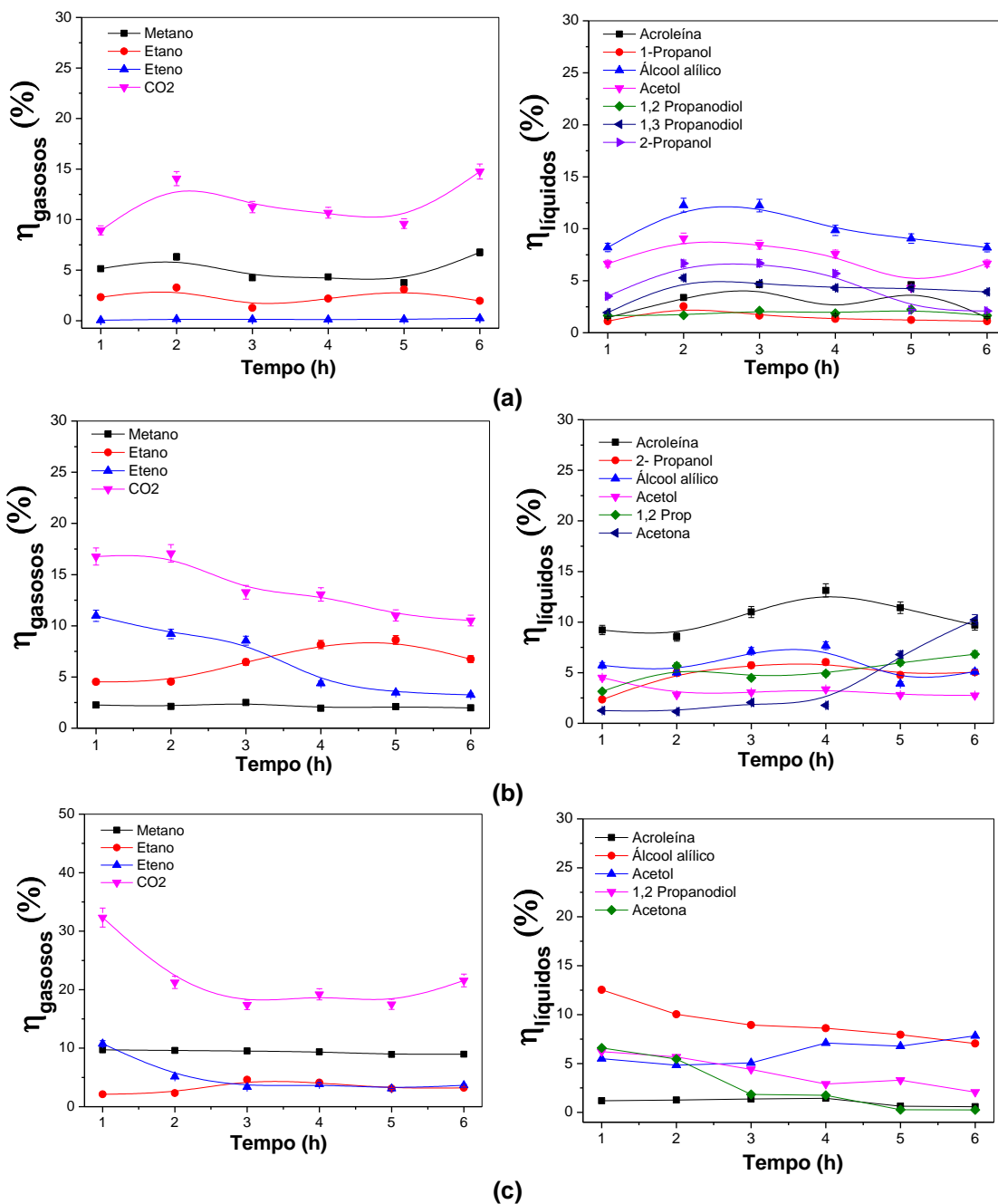
Figura 58: Conversão em função dos produtos gasosos e líquidos advindos da hidrogenólise do glicerol em função do tempo a 300 °C, 1 atm, 5.4 h⁻¹ WHSV para os catalisadores pelo método da impregnação: (a) ICF; (b) ICM, (c) ICMF11, (d) ICMF31 e (e) ICMF32

A Figura 58c apresenta a conversão para o catalisador ICMF11 em torno de 99 %, a composição gasosa foi de 55 % e a líquida de 44 % máxima aproximadamente. As curvas líquidas e gasosas se comportaram de forma decrescente até um mínimo de 23 % e 35 % respectivamente.

A Figura 58d mostra a conversão do catalisador ICMF31 em torno de 99 %, a composição gasosa foi de 55 % e a líquida de 44 % máxima

aproximadamente. A Figura 58e explicita a conversão do catalisador ICMF32 em torno de 99%, a composição gasosa foi de 25 % e a líquida de 20 % aproximadamente. Estes resultados indicam que provavelmente a precisa do molibdênio em maior quantidade inibi a formação gasosa em maior quantidade.

A Figura 59 explicita os resultados a seletividade aos produtos gasosos e líquidos dos catalisadores obtidos pelo método da impregnação.



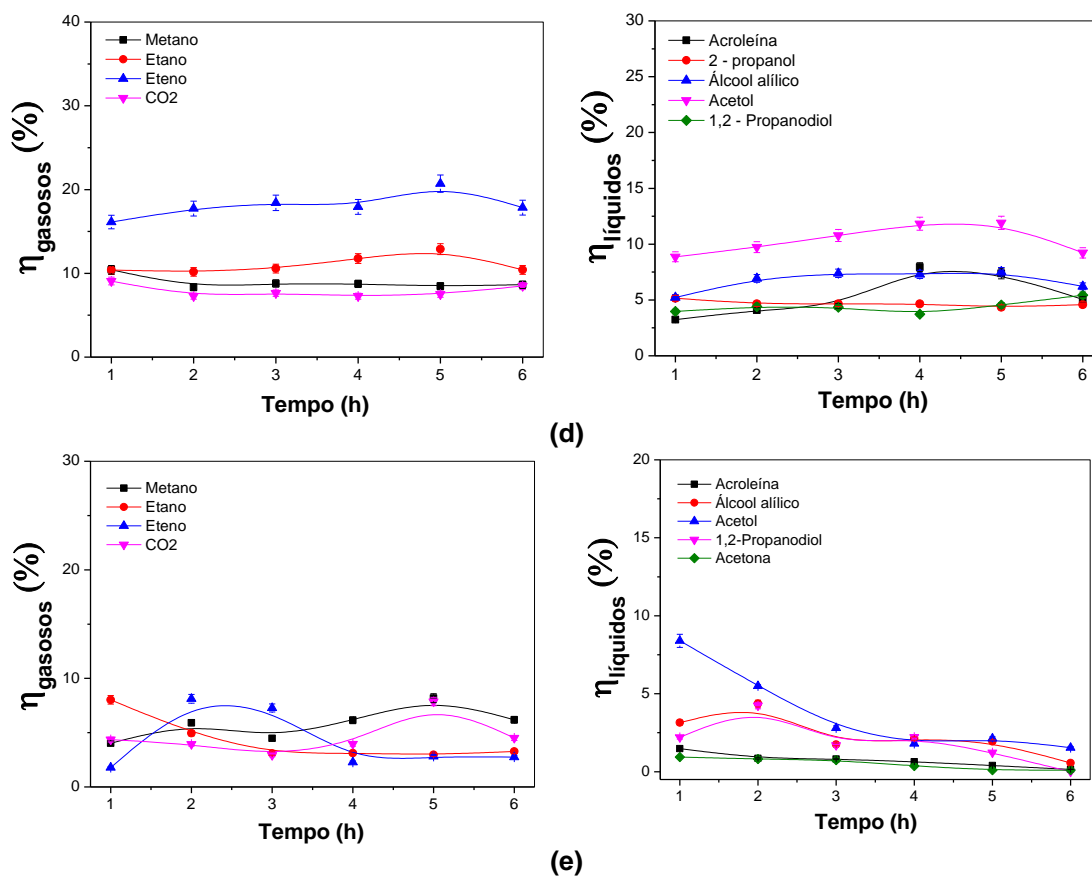


Figura 59: Rendimentos dos produtos gasosos e líquidos em função do tempo advindos da hidrogenólise do glicerol a 300 °C, 1 atm, 5,4 h⁻¹ WHSV para os catalisadores pelo método da impregnação: (a) ICF; (b) ICM, (c) ICMF11, (d) ICMF31 e (e) ICMF32.

A Figura 59a apresenta os resultados do catalisador ICF. A fração gasosa foi constituída de metano, etano, eteno e CO₂, sendo a presença do CO₂ majoritária dentre os demais. A fração líquida foi constituída de acroleína, 1-propanol, álcool alílico, acetol, 1,2 propanodiol, 1,3 propanodiol e 2 – propanol sendo o álcool alílico favorecido para todos os tempos de reação. A Fração gasosa para todos os outros catalisadores se assemelham ao ICF, sendo constituído, portanto, por metano, etano, eteno e CO₂.

A composição gasosa dos catalisadores ICM (Figura 59b), ICMF11 (Figura 59c) são semelhantes bem como o produto majoritário formado é o CO₂. Enquanto que, os catalisadores ICMF31 (Figura 59d) e o ICMF32 (Figura 59e) possuem a mesma composição gasosa (metano, etano, eteno e CO₂), mas o produto majoritário para o ICMF31 foi o eteno e para o ICMF32 não pode dizer o mesmo sem olhar ao tempo de reação analisado.

A composição líquida do catalisador ICM foi constituída por acroleína, acetona, álcool alílico, acetol, 1,2 propanodiol e 2 – propanol, sendo a acroleína

formada em maior quantidade que os demais para todos os tempos. Para os demais catalisadores (ICMF11, ICMF31 e ICMF32) a fração líquida formada diferiu pouco do ICM. O catalisador ICMF11 (Figura 59c) não favoreceu a obtenção do 2-propanol e o produto majoritário foi o álcool alílico. O catalisador ICMF31 (Figura 59d) não formou a acetona e o formado em maior quantidade foi o acetol. O catalisador ICMF32 (Figura 59e) não formou o 2-propanol e o majoritário foi o acetol.

Estes resultados mostram que o método de preparação empregado influenciou na obtenção dos produtos obtidos, bem como a variação do ferro e do molibdênio nos catalisadores.

4.2.14 Caracterização pós teste dos catalisadores empregados na hidrogenólise do glicerol à 300 °C

A análise termogravimétrica dos catalisadores após o teste catalítico à 300°C foi realizada e os resultados obtidos estão apresentados nas Figura 60 a 62. A letra P foi utilizada em todas as nomenclaturas dos catalisadores, a fim de indicar as análises após o teste catalítico.

A Figura 60 apresenta os resultados dos catalisadores preparados pelo método da impregnação em lama.

Os catalisadores PCF300 (Figura 60a), PCM300 (Figura 60b) e PCMF300 (Figura 60c) apresentaram um evento mais expressivo entre, aproximadamente, 400 e 600 °C com perda de massa em torno de 6, 17 e 14 % respectivamente como mostrado pela Tabela 27 relacionado a perda de carvão. Isto indica perda acentuada do carvão para o método da impregnação em lama. A quantidade de óxido presente foi maior nos catalisadores CF e CMF, em relação ao CM.

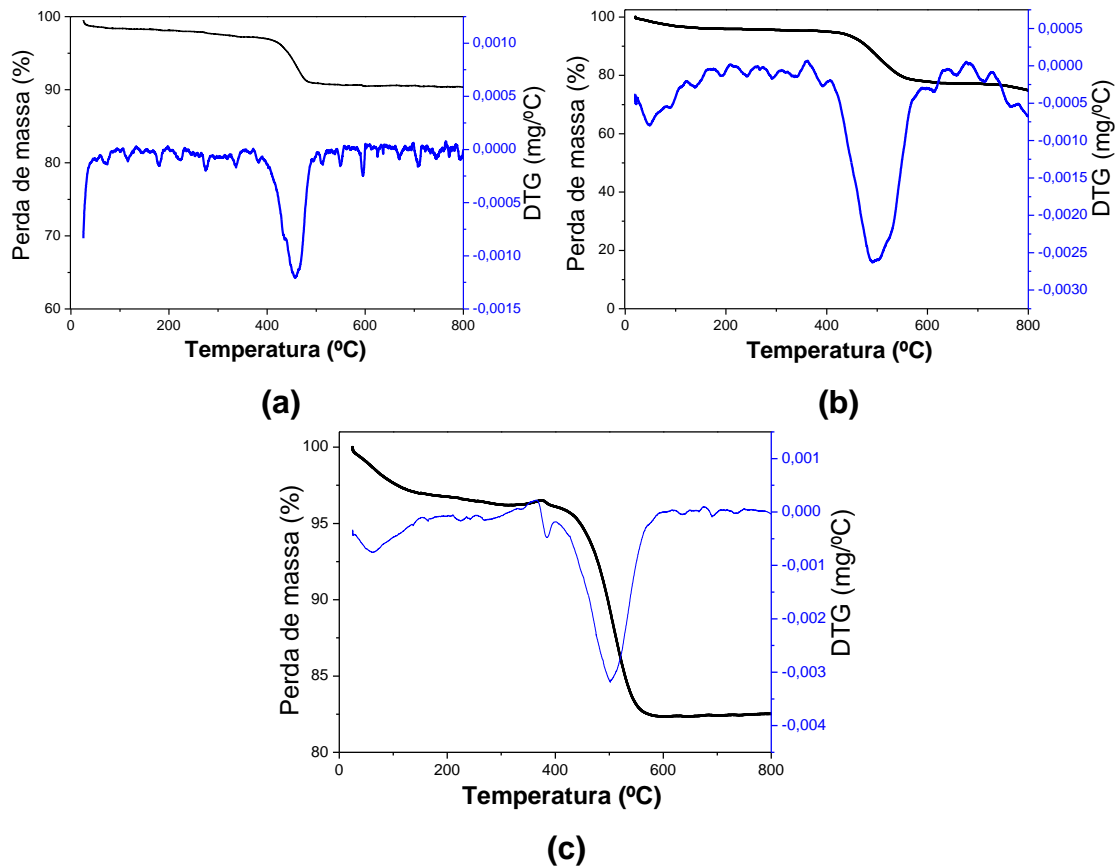


Figura 60. Curva de TG/DTG das amostras pós testes obtidos pelo método da impregnação em lama gerado a partir do aquecimento a $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e atmosfera em ar. (a) PCF300, (b) PCM300 e (c) PCMF300.

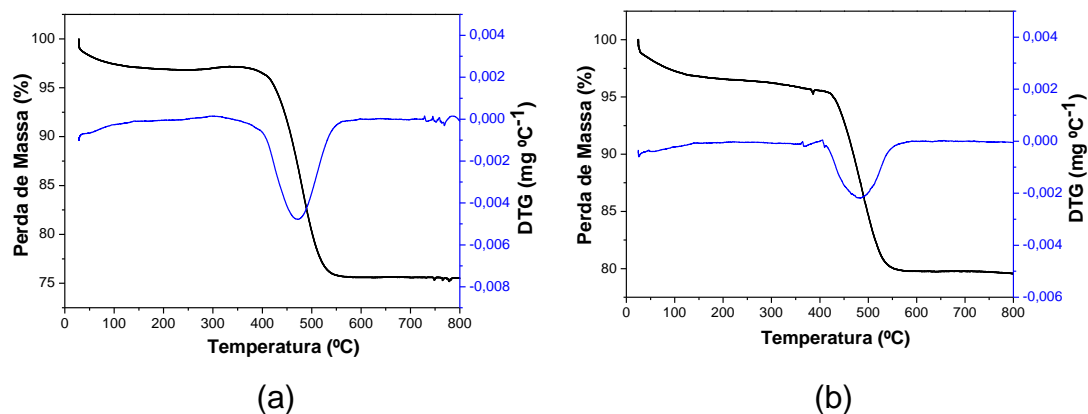


Figura 61. Curva de TG/DTG das amostras pós testes obtidos pelo método da impregnação em lama gerado a partir do aquecimento a $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e atmosfera em ar. (a) PJCMF31 e (b) PJCMF32.

Os catalisadores PJCMF31 (Figura 61a) e PJCMF32 (Figura 61b) apresentaram comportamento semelhante ao método da impregnação em lama, portanto, um evento de perda de massa na região relacionada ao carvão e. A maior quantidade de óxido foi encontrada no PJCMF32 como mostrado na Tabela 27.

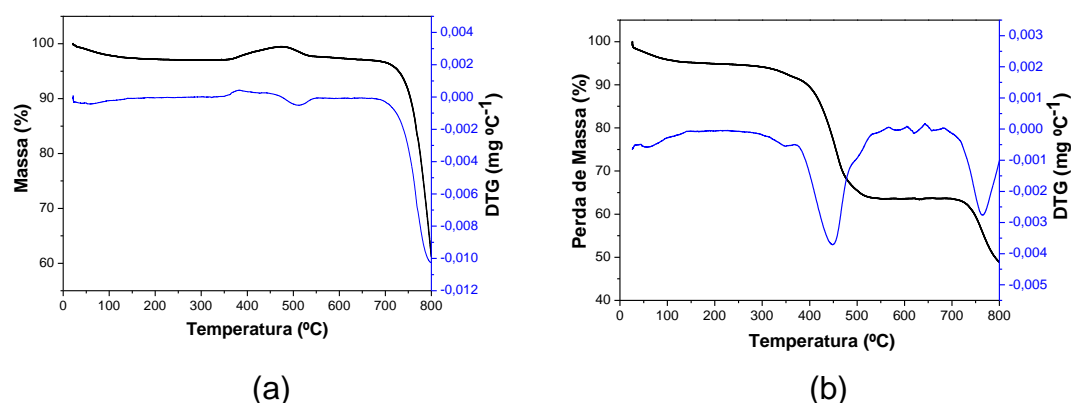


Figura 62. Curva de TG/DTG das amostras pós testes obtidos pelo método da impregnação em lama gerado a partir do aquecimento a 10 °C min^{-1} e atmosfera em ar. (a) PICMF11 e (b) PICMF31.

Os catalisadores PICMF11 (Figura 62a) e PICMF31 (Figura 62b) apresentam comportamento diferente entre si. A amostra PICMF31 apresentou perda de massa na região referente ao carvão, assim como as amostras advindas dos testes catalíticos da impregnação em lama e da precipitação. Por outro lado, a amostra PICMF11 apresentou ganho de massa na região a perda do carvão.

O ganho de massa de compostos contendo ferro e molibdênio 1:1 (PICM11), pode estar ligado as transformações de propriedades magnéticas relacionadas ao ponto Curie, além da mudança de estrutura cristalina Fe- α /Fe- γ ou ainda por conta de reações difusas do estado sólido com as partículas do molibdênio. Este ganho de massa provavelmente atenuou o evento de perda de massa relacionada ao carvão (DEY, 2019; JÚNIOR, 2016). O ganho de massa nessa região foi de 7,6 %. Além disso, é observado perda de massa acentuada acima de 650 °C que pode estar ligado a sublimação do molibdênio.

A Tabela 27 explicita os valores de perda de massa relacionados aos eventos de ocorrido nos catalisadores.

Tabela 27: Perda de massa obtidas pelas curvas de TG/DTG dos catalisadores submetidos aos testes catalíticos gerados a partir do aquecimento a $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em ar para os catalisadores preparados pelo método da impregnação em lama (PCF, PCM e PCMF).

Amostra	Evento	Faixa de temperatura	Perda de massa (%)	Óxido (%)
PCF300	1	25 – 45	1,0	91,0
	2	391 – 497	6,0	
PCM300	1	25 – 100	2,0	25,0
	2	406 – 594	17,0	
PCMF300	1	30 – 100	2,0	82,5
	2	400 – 593	14,0	
PJCMF31	1	292 – 581	16,2	75
PJCMF32	1	351 – 599	16,0	80
PICMF11*	1	340 – 560	-	90
PICMF31	1	64 – 94	30	50

*Este evento está relacionado ao ganho de massa.

Os catalisadores obtidos pelo método da impregnação perderam massa em dois eventos, sendo o primeiro relacionado a perda de água e voláteis, enquanto o segundo a perda do carvão. No primeiro evento o PCF300, PCM300, PCMF300 perdeu 1 %, 2% e 2 %, respectivamente, neste sentido é possível afirmar que as perdas para o primeiro evento são semelhantes. Em relação ao segundo evento o catalisador PCF300, PCM300 e PCMF300 perdeu 6 %, 17 % e 14% respectivamente. Indicando que na presença de molibdênio maior perda de carvão é observada. Nos catalisadores obtidos pela precipitação e impregnação é observada perda de massa em única etapa. O catalisador PJCMF31 e PJCMF32 obteve aproximadamente perdas de massa iguais em torno de 16 %, indicando que para este método o aumento de molibdênio não acentua a perda de massa relacionada ao carvão. No catalisador PICMF31 houve aproximadamente o dobro da perda de massa relacionada ao segundo evento, isto pode sugerir que o método de preparação da impregnação acentua a perda do carvão. Este comportamento pode estar atrelado a fraca interação dos metais ao suporte.

A Figura 63 apresenta o difratograma de raios-X para os catalisadores obtidos pelo método da impregnação em lama após o teste catalítico à 300 °C.

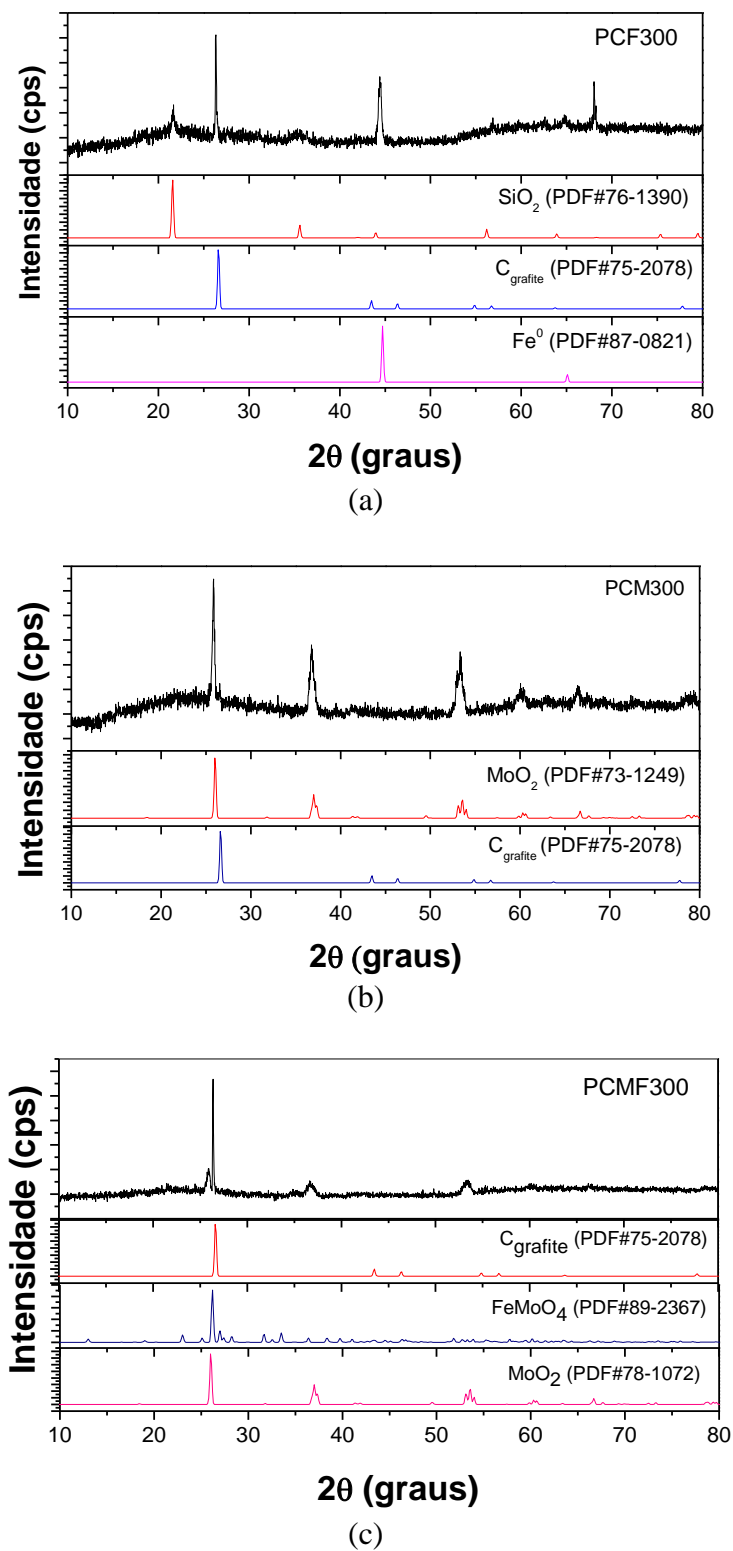
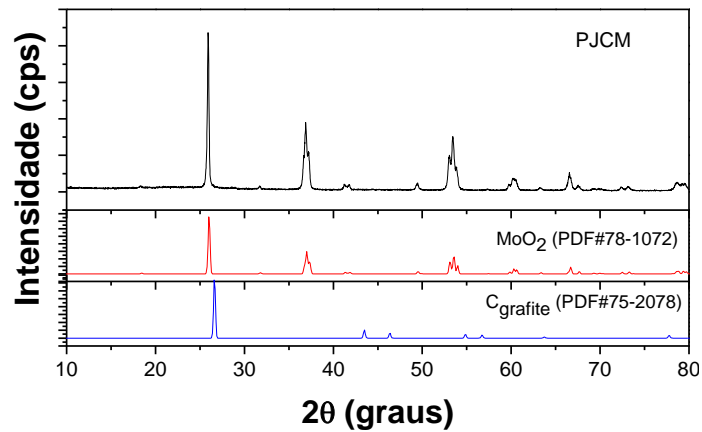


Figura 63. Difratograma de raios-X dos catalisadores pós teste à 300 °C em fluxo de H_2 por 6 horas de reação: (a) PCF300; (b) PCM300; (c) PCMF300.

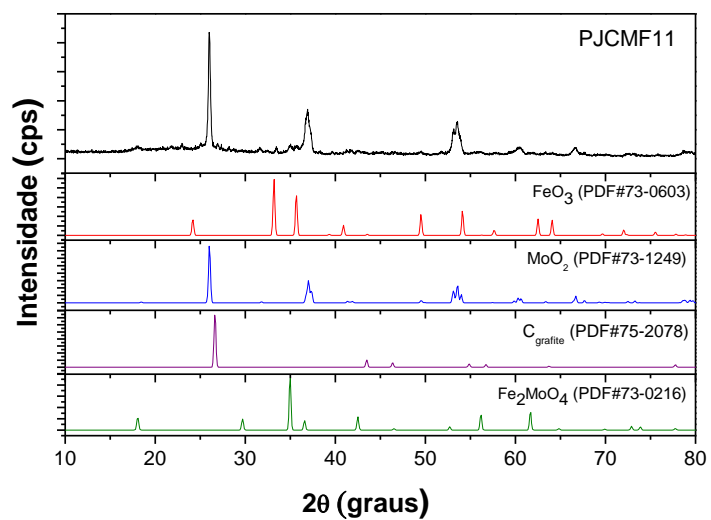
A fase referente ao carbono grafite é observada para todas as amostras mostrada pela Figura 63. A Figura 63 mostra característica pouca cristalina, mas picos bem definidos para a amostra PDCF300. A amostra PCF300 apresenta as fases de Fe^0 e a fase de SiO_2 .

A amostra PCM300, Figura 63, apresenta o difratograma de raios-X correspondente a fase MoO_2 monoclinica com pico mais intenso característico em $25,9^\circ$. Esta fase, MoO_2 , também é observada para as amostras PCMF300. Além dessa a fase FeMoO_4 é identificada para o catalisador PCMF300. Isto indica que a fase $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ foi reduzida para FeMoO_4 como mostrado pela equação 12.

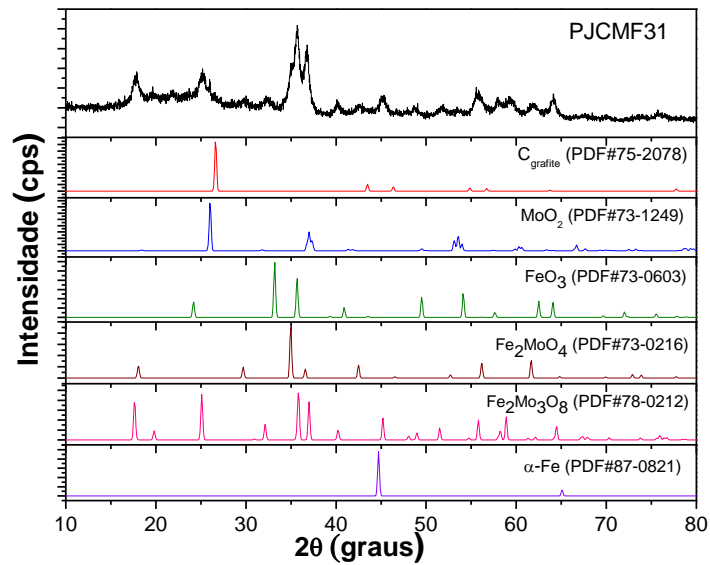
A Figura 64 apresenta o difratograma de raios-X para os catalisadores obtidos pelo método da precipitação após o teste catalítico à 300°C .



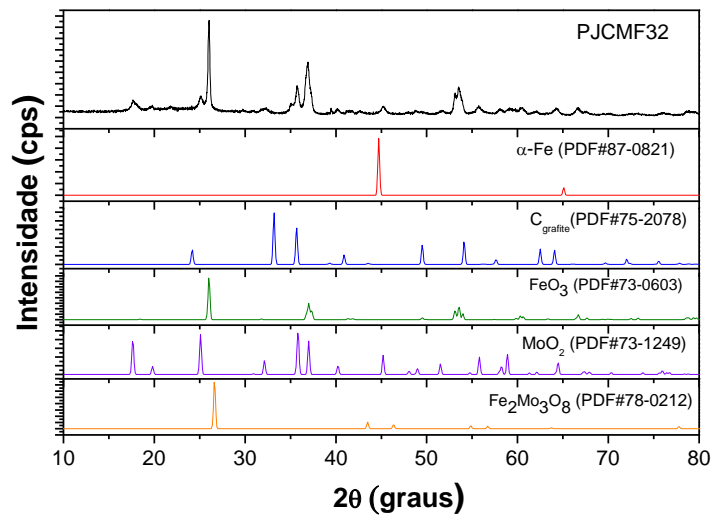
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 64. Difratoograma de raios-X dos catalisadores pós teste à 300 °C em fluxo de H₂ por 6 horas de reação: PJCM; PJCMF11; PJCMF31 e PJCM32.

A Figura 64 expressa o difratoograma das amostras obtidas pela precipitação, exceto da amostra PJCF devido à baixa quantidade de amostra que restou não foi possível realizar o TG para esta amostra. Isto pode ser devido à perda de massa elevada na etapa de pré tratamento, bem como no decorrer da reação. A amostra PJCM (Figura 64a) foi mostrada e é observado comportamento semelhante as amostras PJCMF11 (Figura 64b) e PJCMF32 (Figura 64d), isso sugere que a fase MoO₂ estar presentes para estes catalisadores como mostrado na Figura 64.

No catalisador PJCMF11 é observado a fase Fe_2MoO_4 e a possível presença da fase Fe_2O_3 é indicada. No catalisador PJCMF31 é notada a presença das fases Fe_2MoO_4 e $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ indicando que houve redução da Fe_2MoO_4 como explicitado pelas equações 12 e 15. Enquanto isso, no catalisador PJCMF32 a fase $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ é observada, isto indica que a fase Fe_2MoO_4 foi a $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ como explicitado nas equações 11 e 14

A fase metálica do Fe (Fe^0) foi observada nas amostras PJCMF31 PJCMF32, indicando que o método de preparação da precipitação sob a influência da quantidade dos catalisadores favorece a presença desta fase ativa.

A Figura 65 apresenta o difratograma de raios-X para os catalisadores obtidos pelo método da impregnação após o teste catalítico à 300 °C.

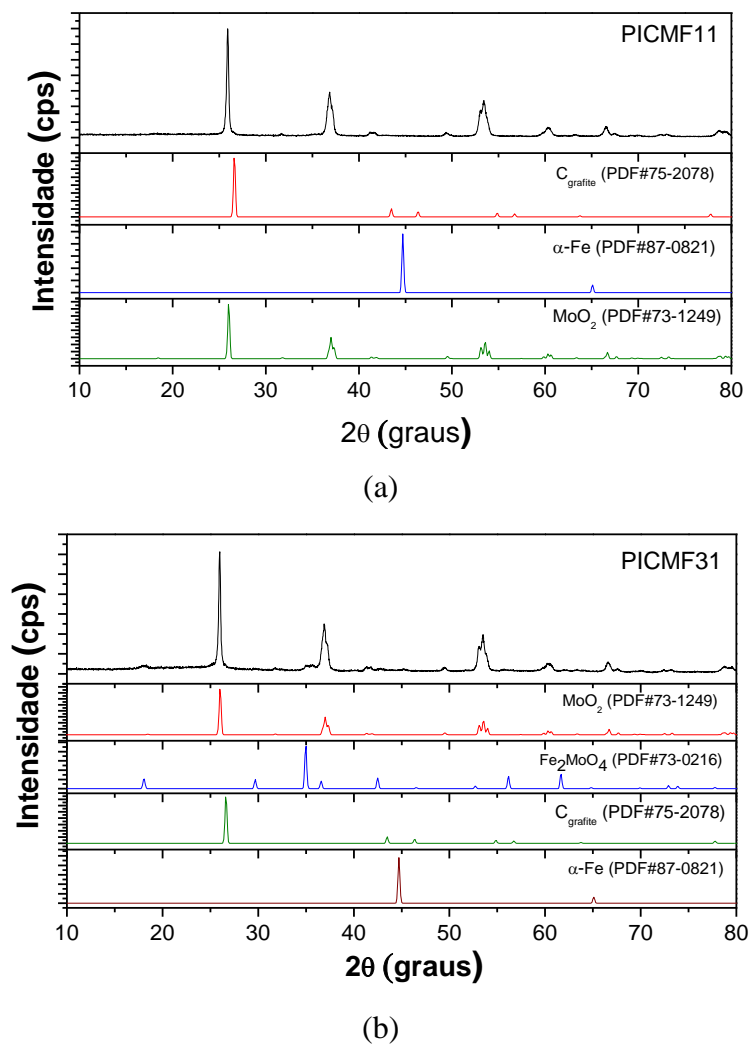


Figura 65. Difratograma de raios-X dos catalisadores pós teste à 300 °C em fluxo de H_2 por 6 horas de reação: PJCMF11 e PJCMF31.

A Figura 65 expressa o difratograma das amostras PICMF11 e PICMF31, as amostras PICM, PICM31 e PICF ainda serão submetidas a análise de DRX. Os difratogramas das amostras se confundem devido a elevada similaridade. As fases presentes se referem a do carbono grafite, MoO_2 como mostrado e discutidos para as amostras PCM300. A presença para a maioria das amostras pós teste não foi notada a fase metálica do ferro e/ou dos óxidos de ferro, com exceção da amostra PJCF300. Isto sugere que o óxido de ferro está finamente disperso e, portanto, não sendo identificado pelo DRX.

5. CONCLUSÕES

A preparação dos catalisadores foi realizada pelo método da impregnação em lama, precipitação e impregnação obtendo catalisadores de molibdênio e ferro suportados em carvão ativado, apresentando estabilidade térmica na faixa de temperatura entre 400 e 500 °C. Em geral, as fases MoO_3 , $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, carbono grafite e amorfo foram identificadas pelos difratogramas de raios – X e quantificadas utilizando o método de Rietveld para as amostras contendo molibdênio e ferro. A fase Fe_2O_3 somente foi observada para a amostra ICF pelo difratograma de raios-X. A presença do óxido de silício foi favorecida provavelmente pelo método de preparação da impregnação em lama, pela maior quantidade encontrada na amostra CF em relação a JCF e ICF pelo método de refinamento Rietveld. A análise textural indicou que a adição de molibdênio e/ou ferro diminui a área superficial específica em relação a amostra CA para todos os casos, indicando provável oclusão de poros do suporte. A temperatura de redução termoprogramada mostrou que a presença de molibdênio e ferro na composição do carvão promoveu um aumento na temperatura de redução, isto pode ser decorrente da maior dispersão dos centros ativos sobre o suporte.

O estudo da reação da hidrogenólise do glicerol a 500 °C foi efetuado e observado que os catalisadores contendo molibdênio favoreceu a formação de propeno (CM e CMF), em comparação ao contendo ferro (CF). O estudo da reação a 300 °C foi iniciado, sendo observado que a conversão à propeno não foi favorecida. Os produtos gasosos formados majoritariamente foi o metano, etano, eteno e CO para os catalisadores contendo molibdênio e/ou ferro suportados em carvão ativado para a maior parte dos catalisadores. A formação do etilenoglicol e do 1,3-propanodiol na porção líquida não foi notada significativamente dentre os produtos líquidos obtidos nas condições de reação empregada.

Capítulo 2 – Hidrogenólise da Celulose sobre catalisadores Fe,Mo/C

1. INTRODUÇÃO

A celulose é uma macromolécula composta por monossacarídeos denominados β -glicose, conectados através de ligações β -1,4-ligação glicosídica (ROUT et al, 2016; KOBAYASHI et al, 2011), como representado através da Figura 66. Reações a partir da celulose exigem condições severas de operação, exceto quando na presença de enzimas, entretanto o alto custo envolvendo a sua transformação através da catálise enzimática é dispendiosa. Por outro lado, as transformações envolvendo processos através de carboidratos a partir de cadeia C5 e C6 são facilitadas pela presença do grupo hemiacetal em sua estrutura e menor energia de ligação envolvida (KOBAYASHI et al, 2011; FUKUOKA, 2006). A energia envolvendo a despolimerização das moléculas de celulose é em torno de 114 KJ/mol, enquanto que a glicose (C6) a síntese a HMF (5-hidroximetilfurfural) é em torno de 95 KJ/mol (ROUT, 2016 apud LEE et al., 2015).

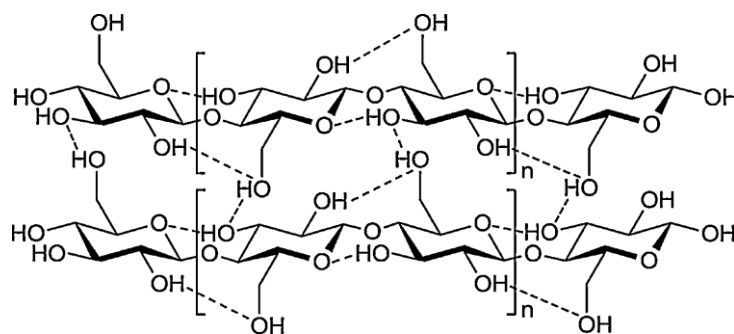


Figura 66. Estrutura química da celulose, onde as linhas tracejadas mostram ligações de hidrogênio (KOBAYASHI, 2011).

A despolimerização da celulose é favorecida por grupo ácido de Bronsted, enquanto os íons metálicos ácidos de Lewis facilitam a síntese de HMF a partir da glicose. Por outro lado, a despolimerização da celulose em catalisador ácido segue uma rota de reação complexa em que várias reações

ocorrem simultaneamente. A literatura reporta que a formação de HMF a partir da celulose exige a ocorrência de pelo menos três etapas: despolimerização da celulose, isomerização da glicose a frutose e desidratação da frutose. Além disso, HMF sofre hidrólise tomando uma molécula de água para produzir ácido levulínico (LA) e ácido fórmico (FA) em meio aquoso (Figura 67) (ROUT, 2016).

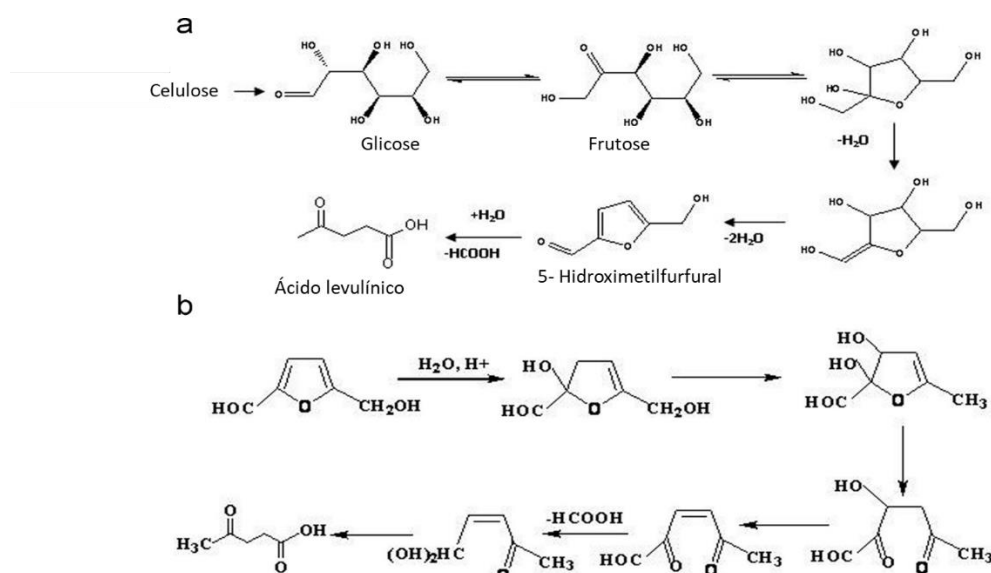


Figura 67. (a) Síntese de HMF e LA da celulose. (b) Mecanismo para conversão de HMF em AL (ROUT, 2016 apud ZHANG et al., 2012).

A síntese de HMF diretamente da celulose é uma tarefa almejada por muitos estudiosos (ROUT, 2016 apud KUSTER, 1990). Segundo ROUT (2016) os monossacarídeos (frutose, glicose) consomem quase metade do custo no processamento do HMF. Neste sentido, o desenvolvimento de catalisadores ácidos de Lewis e Brønsted que apresentem comportamento de difusão e dispersão, suportem ambiente hidrofóbico/hidrofílico, os efeitos do solvente, não lixivie na temperatura de reação e sejam recuperados são fatores indispensáveis na obtenção do HMF a partir da celulose bruta não comestível. A conquista deste propósito depende basicamente do controle da temperatura e dos parâmetros cinéticos da reação.

Enfim, visto a demanda energética e a necessidade de catalisadores de performance adequada o manejo da celulose a nível industrial é dificultado. Estudos envolvendo catalisadores multifuncionais que facilitem a transição da

celulose diretamente a HMF, transformação one-pot, como mostrado na Figura 68 é desejado.

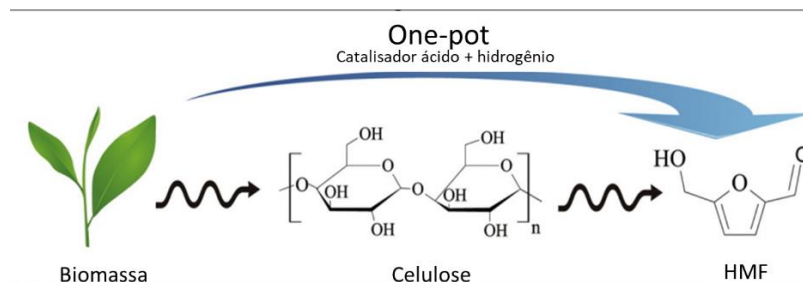


Figura 68. Esquema ilustrativo da transformação simultânea da biomassa a HMF, enfim, one-pot (SHIRAI et al, 2017).

1.1 Panorama do uso da celulose e sua disponibilidade mundial

A utilização direta ou indiretamente da celulose nos processos químicos reportadas pela literatura, incentiva a pesquisa científica e a indústria em desenvolver ferramentas robustas de obtenção de seus produtos de interesse com maior preocupação na manutenção do meio ambiente. Por outro lado, a falta de investimento na pesquisa e na transformação da lignocelulósica in loco encarece o processo, favorecendo as grandes empresas internacionais.

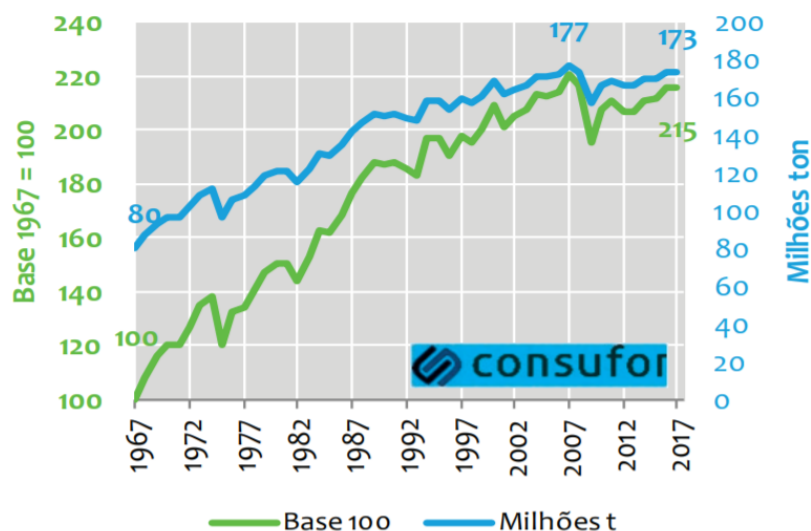


Figura 69. Evolução da produção mundial de celulose nos últimos 50 anos (FUNCHAL, 2018).

A Figura 69 explicita a produção de celulose nos últimos 50 anos. É visto que a maior produção ocorreu em 2007 em torno de 177 milhões de toneladas,

tendo diminuindo até aproximadamente 173 milhões de toneladas em 2017. Sendo que 16 % no máximo corresponde a produzida no América Sul, enquanto que na América Norte lidera com 38 % do total como apresentado na Figura 70. Desde então, o Hemisfério Norte é a região responsável pelo maior volume de produção mundial de celulose, assim como o maior destino do comércio internacional do produto (FUNCHAL, 2018). Isto pode ser um indício que os países da América do Norte estão investindo em novos produtos de maior valor agregado a partir da celulose, à medida que expande sua cadeia produtiva para a transformação e valorização da biomassa. A Tabela 29 mostra os diversos produtos que podem ser obtidos da biomassa como, por exemplo, a celulose. É visto que a obtenção de diversos produtos a partir da celulose é possível, bem como a partir de produtos advindos da sua degradação como o HMF e os açúcares.

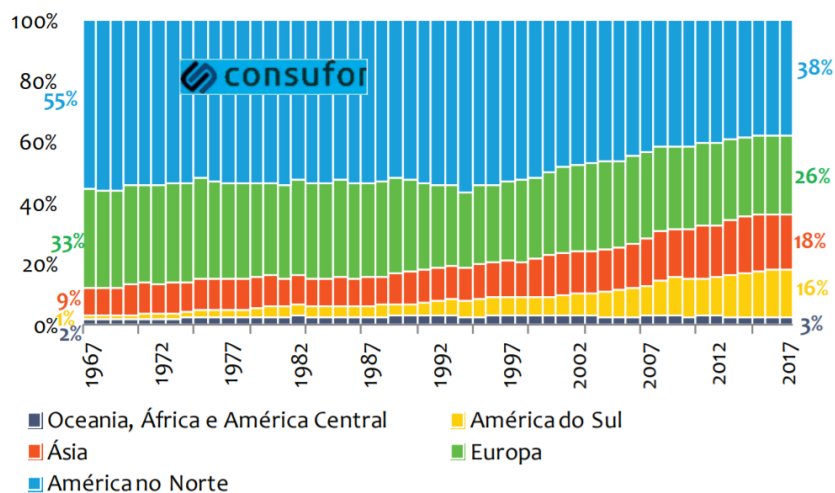


Figura 70. Composição da Produção Mundial de Celulose, por Continente (FUNCHAL, 2018).

A Tabela 28 mostra nos últimos 10 anos como a biomassa pode ser utilizada na obtenção de diversos produtos como na obtenção de açúcares, de HMF, na transformação de HMF de seus derivados em diversas condições de reação. Sendo que, a transformação direta da celulose a HMF e/ou açúcares vêm ganhando destaque. O uso de biomassa é visto como uma possibilidade a ser empregada na obtenção de outros produtos químicos de alta utilidade comercial e, portanto, industrial.

Tabela 28. Emprego da biomassa na obtenção de diversos produtos de 2007 a 2019.

Catalisador	T (K)	Substrato	Pressão de H ₂	Seletividade (%)	tempo (h)	Produto principal	Referência
CuRu/C	493	Frutose ^a	6,8 bar	71	10	2,5-dimetilfurano (2,5 - DMF)	ROMÁN-LESHKOV et al., (2007)
MX _n /LI ^b	-	Açúcares	-	70	-	5-HMF	ZHAO et al., (2007)
Ru/C	478	Celulose	50 bar	70	5	Sorbitol	RIBEIRO et al., (2015)
Ru/C	478	Hemicelulose	50 bar	48	5	Xilitol	RIBEIRO et al., (2016)
Pt/C	453	D-glucose	1,6 MPa	90	1-12	sorbitol	LAZARIDIS et al., (2015)
FePO ₄	433	Celulose	5 bar	49,5	1	5-HMF	XIA et al., (2016)
Ni/C	423-463	HMF	100 -140 bar	70	2	2,5-dimetilfurano (2,5 - DMF)	GYNGAZOVA et al., (2017)
Ru/NCT	478	Celulose	50 bar	60	5	sorbitol	RIBEIRO et al., (2017)
Pd/mpg-C ₃ N ₄	353	HMF	1,0 MPa	96	4	2,5-di-hidroximetil-tetra-hidrofurano (DHMTHF)	CHEN et al., (2018)
Ir/SiO ₂	333	HMF	10 bar	83	5	2,5-bis-(hidroximetil) furano (BHMF)	CHIMENTÃO et al., (2019)

^a Observação: avaliação catalítica feita na presença de solvente orgânico.

^b Haletos metálicos em cloreto de 1-alkuil-3-metilimidazólio

2. HIDROXIMETILFURFURAL (HMF)

O 5-hidroximetilfurfural é considerada uma molécula plataforma versátil que pode ser utilizada na obtenção de diversos insumos de elevado interesse industrial e obtida, em geral, pela desidratação de hexoses na presença de ácidos (BELITZ, 1997; ZHANG, 2013; ZHANG et al, 2017; SHIRAI et al, 2017;). Possui uma estrutura cíclica, um anel furano, bem como grupos aldeídos e álcool como mostrado na Figura 71.

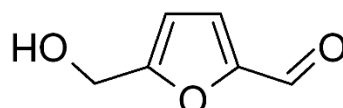


Figura 71. Molécula de 5–hidroximetilfurfural (HMF)

Reações de polimerização podem diminuir o rendimento à formação de HMF pela sua decomposição em ácido levulínico e/ou ácido fórmico através do processo da hidrólise (KUSTER, 1990; ZHANG, 2013) como mostrado na Figura 72. A formação do ácido levulínico normalmente ocorre a partir da glicose por isomerização, desidratação e reidratação (DENG, 2014).

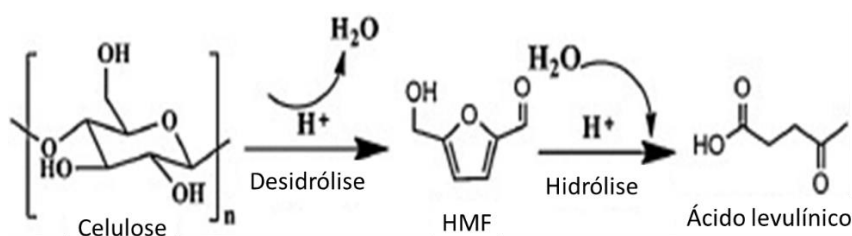


Figura 72. Reação de hidrólise do 5–hidroximetilfurfural (HMF) a ácido levulínico (ZHANG et al, 2016).

A Figura 72 mostra outras possíveis rotas que podem ser admitidas na formação do HMF a partir da celulose passando pela glicose. O estudo dos mecanismos envolvidos demonstra as possíveis decomposições que o HMF pode sofrer a depender das reações paralelas favorecidas. Segundo Zhang, Z. C. (2013) o controle desses sistemas é um desafio, por depender da pureza e constituição da biomassa celulósica utilizada. O processo de transformação da celulose envolve inicialmente a: hidrólise catalisada por ácido forte de Brönsted, isomerização através de ácido de Lewis e, por fim a desidratação promovida por ácido fraco de Brönsted (YU, 2017; NGUYEN et al, 2016). É de interesse da comunidade acadêmica e da

indústria inserir na cadeia produtiva da celulose catalisadores menos corrosivos e de fácil manuseio, em detrimento, por exemplo, do ácido clorídrico. Para isso, diversos colaboradores reportaram a necessidade em implementar catalisadores que favoreçam a hidrólise, isomerização e desidratação simultânea como ilustrado na Figura 73. Os metais X^{3+} (trivalentes) e X^{4+} (tetravalentes) se destacaram (WANG et al, 2015; NGUYEN et al 2016; YU, et al 2017 apud ENSLOW, 2015;). Neste contexto, catalisadores contendo molibdênio e ferro podem se destacar frente a outros (Mota, C. J. A, 2009, Mateus, V. O. 2011).

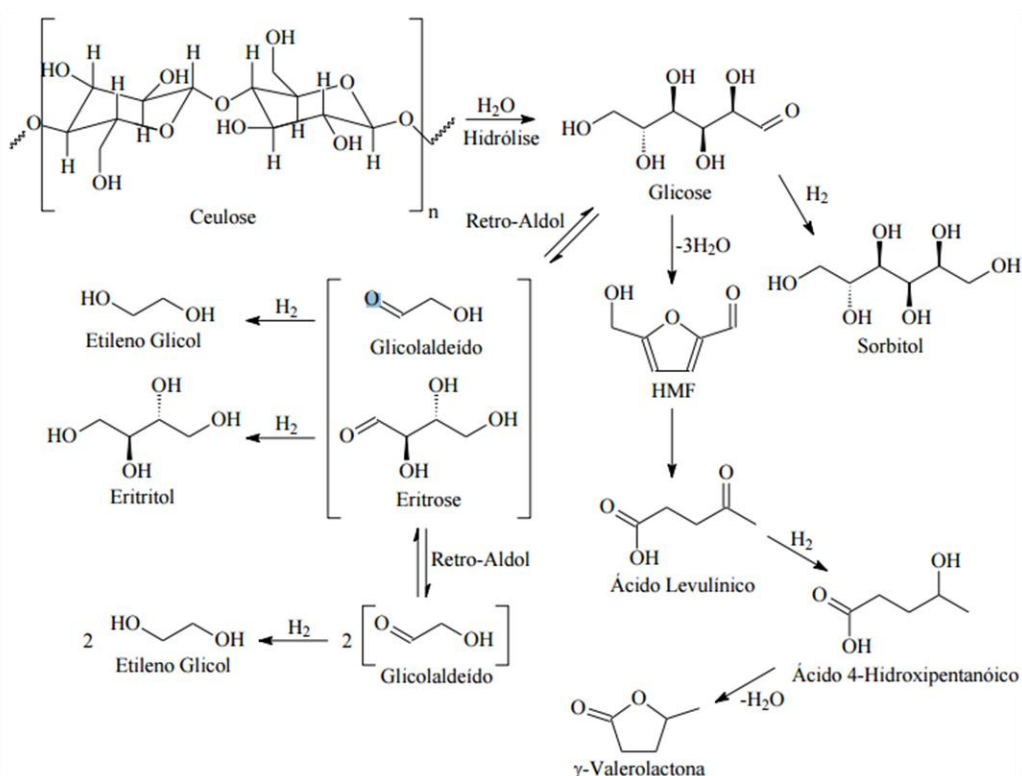


Figura 73: Rotas de transformação da celulose passando por glicose.

O domínio de técnicas que levem a ocorrência do HMF é de suma importância, à medida que favorece a produção de 2,5-dimetiltetrahydrofurano (DMF). Um insumo de elevado interesse como biocombustível líquido sustentável. A Figura 74 explicita o mecanismo de ocorrência do DMF a partir do HMF sugerido por Róman-Leshkov et al, 2007. A sua análise mostra a formação de dois intermediários estáveis 2,5 dihidroximetilfurano e 2-metil-5-hidroximetilfurano, que após a protonação e desidratação destas favorece a formação do DMF (ANDRADE, 2010 apud RÓMAN-LESHKOV et al, 2007).

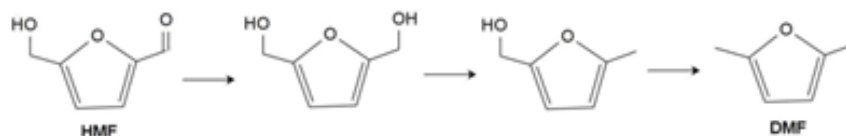


Figura 74: Esquema da hidrogenólise do HMF a DMF (ANDRADE, 2010)

A Figura 75 mostra os produtos que podem ser gerados a partir do HMF através dos vários processos químicos, estes podendo ocorrer através da oxidação, hidrogenação ou desidratação (ROUT et al, 2016).

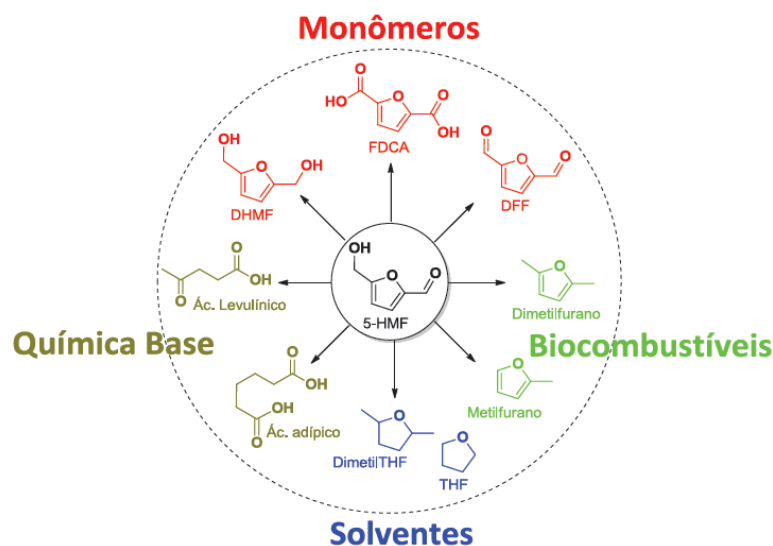


Figura 75: Esquema dos produtos gerados a partir do HMF (GALAVERNA, 2017)

2.1. Hidrogenólise da celulose a 5-hidroximetilfurfural

A obtenção da molécula 5-hidroximetilfurfural a partir da celulose pela rota de transformação da hidrogenólise é envolvida por processos químicos complexos que, em geral, depende basicamente da quebra das ligações C-C e C-O que possui. Por outro lado, a formação da molécula HMF, $C_6H_6O_3$, precisa que as ligações C-O sejam controladas no sentido de desfavorecer a cisão de todas as ligações C-O da celulose. Como as estruturas da celulose são rígidas constituídas por ligações glicosídicas, altas temperaturas são utilizadas, isto, tende a diminuir a seletividade em relação ao produto de interesse. Dados da literatura reportam que a cristalinidade da celulose não tratada é muito alta (aproximadamente 80%), mas a da celulose tratada diminui

gradualmente com o aumento da temperatura de processamento (KOBAYASHI et al, 2011; CAO et al, 2013; ROUT et al, 2016;).

Segundo CAO (2013) o tamanho de partícula e uniformidade da celulose, reduz de 20, 10, 4 e 2 μm quando submetidas as temperaturas de 200, 210, 220 e 230°C, respectivamente. A Tabela 29 explicita o efeito da temperatura na conversão da celulose submetido a 6,0 MPa em fluxo de hidrogênio durante 6 h, utilizando 1 g de celulose e 40 g de água deionizada. Foi descrito que a conversão da celulose aumentou de 15% para 74% com o aumento da temperatura de reação de 200 para 230°C e o pH diminuiu indicando que ácidos orgânicos foram produzidos sob a maior temperatura de reação. Neste contexto, técnicas de pré-tratamento da celulose que aumentem o controle sobre o processo e a seletividade como a moagem são investigadas.

Tabela 29: Efeito da temperatura na conversão da celulose (CAO et al., 2013)

Temperatura (°C)	Conversão (%)	pH
200	15	4,0
210	38	4,0
220	55	3,5
230	74	2,5

A moagem da celulose pode ajudar a controlar a cristalinidade, bem como o grau de polimerização e, por consequência, aumentar a conversão ao analito. Segundo Ribeiro (2015), a formação de sorbitol à 205°C em 50 bar em fluxo de hidrogênio foi favorecida devido ao controle das etapas de pré-tratamento da celulose através da moagem. A Tabela 30 explicita a relação encontrada da celulose moída em esferas com o índice de cristalinidade, grau de polimerização e tamanho de cristalito em função do tempo (h) e frequência (rpm). É visto que a cristalinidade, tamanho dos cristalitos e grau de polimerização da celulose moída em esferas é inversamente proporcional a frequência e que para o tempo de 4 h e 1200 rpm é obtido um sólido com tamanho de cristalito semelhante ao de 48 h. Isto indicou que a frequência é o fator limitante e o de maior importância para controlar o índice de cristalinidade concomitadamente ao tamanho de cristalito. Nos testes catalíticos foi constatado a importância do pré-tratamento utilizando a moagem na conversão da celulose à sorbitol. Os testes catalíticos foram realizados durante 5 h de reação sob

fluxo de hidrogênio, em uma mistura contendo 300 mg de celulose moída em água, mostrou que a maior conversão a sorbitol, em torno de 79 %, foi para a celulose submetida a 1200 rpm por 4 h, este resultado foi explicado pela maior facilidade de acesso as ligações de hidrogênio e glicosídicas presentes na estrutura da celulose facilitando a hidrólise e, por conseguinte, hidrogenação dessas ligações com maior seletividade ao produto de interesse. Isto explicou a conversão de 79 % à sorbitol, enquanto que para a celulose bruta foi de apenas 36 % utilizando catalisador de rutênio suportado em carvão ativado.

Tabela 30: Relação da celulose moída e grau de polimerização encontradas utilizando celulose moída em diferente tempo (h) e frequência (rpm) (RIBEIRO et al., 2015).

Celulose moída		Tamanho do cristalito (nm)	Índice de cristalinidade (%)	Grau de polimerização
Tempo (h)	Frequência (rpm)			
-*	-*	6,3	97,2	211
4	600	5,44	87,1	209
9	600	4,99	79,2	207
12	600	4,94	76,0	196
24	600	3,09	47,6	200
48	600	2,03	33,0	191
4	300	6,49	92,5	204
4	1200	2,00	23,2	191

* As medidas de tamanho de cristalito, cristalinidade e grau de polimerização se refere a celulose bruta para o tempo e frequência nula.

A moagem ainda pode favorecer o aumento da solubilidade da celulose em água, bem como a ocorrência da etapa da hidrólise em temperaturas e pressões mais brandas (XIAO, 2017). Além disso, pode colaborar com a ocorrência da hidrogenólise da celulose e a *posteriori* com a hidrogenação para a formação do HMF fazendo uso de uma menor quantidade água. A água é um solvente verde muito utilizado em diversas transformações químicas, entretanto em meio ácido pode favorecer a reidratação e, conseqüentemente, a formação do ácido levulínico e fórmico diminuindo a seletividade a formação de HMF na transformação da celulose como mostrado pela Figura 76 (GAVALERNA 2017).

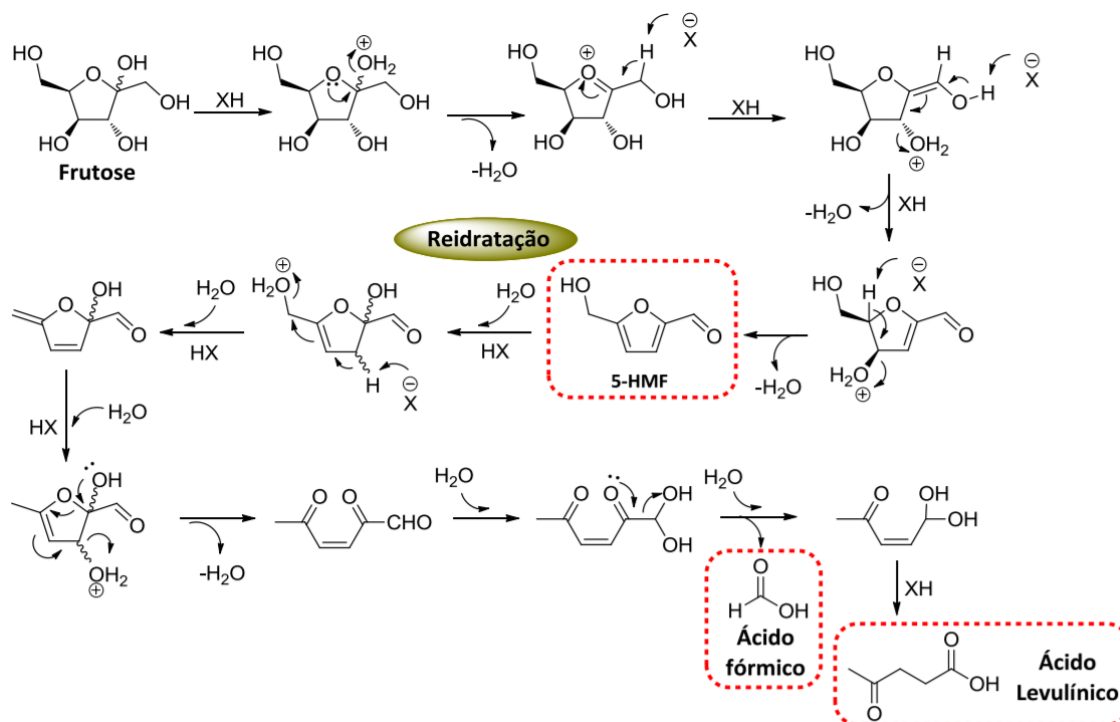


Figura 76: Mecanismo de desidratção da frutose para 5-HMF e subsequente hidratação para formação do ácido levulínico e fórmico (GALAVERNA et al., 2017)

O uso de catalisadores ativos e seletivos podem ajudar no aumento da seletividade à HMF na presença de água e favorecer o uso da hidrogenólise da celulose frente ao uso dos combustíveis fósseis de utilização mais simples e conhecida pela indústria e literatura. A obtenção de insumos químicos a partir dos combustíveis fósseis envolve basicamente processos físicos, enquanto os químicos necessitam que ocorra a transformação da matéria prima lignocelulósica está composta por: celulose (38 - 50%), hemicelulose (23 - 32%) e lignina polimérica aromática (15 - 25%); para obtenção da celulose e, *a posteriori*, seja transformada em polióis (etileno e propilenoglicóis), ácidos orgânicos (levulínico, ácido láctico, ácido glicólico, ácido acético e ácido fórmico) por exemplo. A alta proporção de oxigênio/carbono presente na rígida estrutura da celulose pode favorecer na obtenção de produtos ricos em oxigênio como os açúcares, os polióis e os compostos aromáticos (DENG et al, 2015; XIAO et al, 2015). É esperado que o uso da hidrogenólise favoreça a conversão da celulose com alta seletividade e atividade levando a formação ao produto de interesse.

2.1.2. Catalisadores empregados na hidrogenólise da celulose

A conversão da celulose a HMF envolve basicamente a eliminação de três moléculas de água a partir de hexoses. Essa é considerada uma maneira simples e fácil de transformar açúcares para moléculas com uma maior densidade de energia (RANOUX et al, 2013). Inicialmente, sistemas reacionais contendo celulose e água na ausência de catalisadores foram testados, obtendo seletividade em torno de 50 % (GALAVERNA et al, 2017 apud WU et al, 2010). A seletividade observada foi justificada pela formação *in situ* do ácido fórmico e levulínico no meio reacional pela quebra da ligação C1 - C2 da molécula da frutose, como mostrado pela Figura 77. O ácido fórmico e levulínico participaram da reidratação do 5-HMF e, concomitantemente, funcionaram como catalisadores no processo de desidratação dos carboidratos para 5-HMF (GALAVERNA et al, 2017).

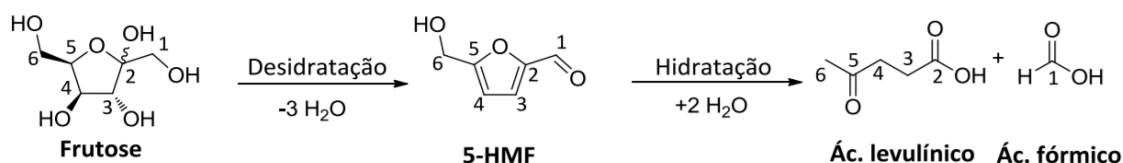


Figura 77: Átomos numerados no processo de desidratação da frutose e formação dos subprodutos ácidos (GALAVERNA et al, 2017).

Neste contexto, o emprego de catalisadores ativos e seletivos que desfavoreçam a reidratação do 5-HMF e garantam o aumento da seletividade a HMF a partir da celulose é indispensável. Catalisadores homogêneos e heterogêneos têm sido testados como os: ácidos orgânicos (ácidos acético, láctico, oxálico, fórmico, málico e fumárico), haletos de metais (AlCl_3), óxidos metálicos (TiO_2 , ZrO_2 , e Nb_2O_5) e fosfatos ($\text{Zr}_x\text{P}_y\text{O}_z$, $\text{Nb}_x\text{P}_y\text{O}_z$), entretanto, a seletividade a HMF está abaixo de 50 % com a utilização dos catalisadores supracitados na presença de água no meio reacional. A inserção de solventes orgânicos de polaridade que favoreça uma melhor solubilidade em água tem sido testada, no sentido de desfavorecer a formação do ácido fórmico e levulínico (GALAVERNA et al, 2017).

Aditivos orgânicos na presença de água como o: dimetilsulfóxido, N, N dimetilformamida, N, N dimetilacetamida, tetraidrofurano, metil isobutil cetona, 1,4-dioxano e álcoois para a produção seletiva de 5-HMF foram testados a partir de carboidratos e foi observado que os solventes orgânicos aditivos desfavorecia a

reidratação, à medida que favorecia a solvatação das moléculas de HMF. Por outro lado, a necessidade de purificação após a obtenção do HMF, a baixa solubilidade aos carboidratos utilizados podem desfavorecer a total conversão do reagente e favorecer a formação das huminas como mostrado pela Figura 78 (WANG et al., 2014; GALAVERNA et al, 2017 apud MUKHERJEE et al., 2015;). Neste sentido, o estudo de catalisadores heterogêneos ácidos pode favorecer a desidratação da biomassa e, portanto, aumentar a atividade e seletividade a formação do HMF. Assim, o desenvolvimento de catalisadores ácidos sólidos para a valorização lignocelulósica tornou-se uma referência no campo da catálise nos últimos anos, os catalisadores contendo molibdênio e ferro parece ser uma alternativa.

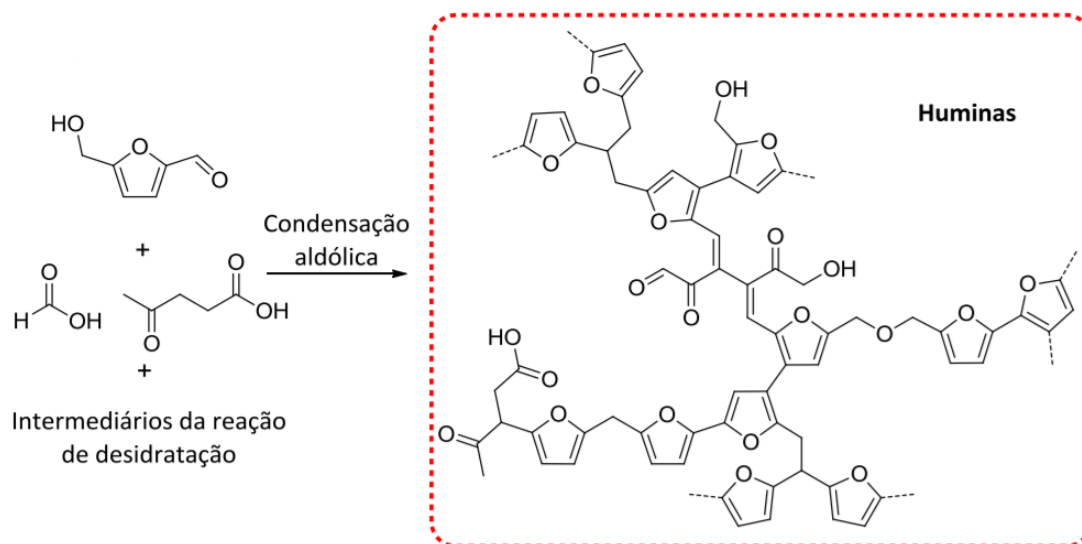


Figura 78: Espécies envolvidas na formação de huminas (GALAVERNA et al, 2017).

2.2. PANORAMA DO USO DA CELULOSE E DO PROPENO CONTEXTUALIZADO

A forte demanda por propeno, precursor do polipropileno, incentivam o desenvolvimento de tecnologia a partir de fontes renováveis. Este um entrave na modernização das técnicas industriais diante das novas demandas exigidas por normas ambientalmente corretas, difundidas e exigidas por diversos países. Linhas de pesquisas alicerçadas por regras regidas pelo equilíbrio entre as necessidades da indústria e da manutenção do meio ambiente estão sendo investigadas por variadas equipes de pesquisa relacionadas a produção do propeno. A Universidade Federal do Rio de Janeiro associada a Suzano descreveu um processo de hidrogenação de glicerina na temperatura de 300 °C e pressão entre 0,01 Kgf/cm² e 10 Kgf/cm². Numa solução aquosa de glicerol de 30% e 100%. A velocidade espacial entre 0,1 h⁻¹ e 100 h⁻¹ para a conversão da glicerina seletivamente em compostos tais como propano e propeno no documento brasileiro de número PI0806337-0 A2, de 09 de março de 2010. Entretanto, ainda, é tímido no Brasil a investigação da produção do propeno a partir do glicerol.

É observado, neste sentido, que as reações advindas da hidrogenólise do glicerol resultam na produção de dióis (1,2 e/ou 1,3 propanodiol). A preparação desses catalisadores constitui uma etapa extremamente importante devido aos efeitos que exerce sobre as propriedades finais do material, basicamente dispersão, resistência à sinterização e interações metal-suporte. Esses efeitos dependem não só da natureza do suporte, do precursor metálico e do teor de metal, mas também do método de preparação usado (ZANIN, 2010). Diversas matérias primas são estudadas como mostrada na Tabela 1, entretanto condições mais brandas (pressão e temperatura próximas a 300 °C) que garantam alta conversão, estabilidade e seletividade são pretendidas. Os catalisadores devem ser submetidos à avaliação catalítica em condições de pressão e temperatura adequadas a favorecer a obtenção de propileno quando submetidos à presença de hidrogênio.

Situação similar é vista quanto ao uso da celulose no Brasil. A colocação do Brasil frente a outros produtores e exportadores internacionais da matéria prima bruta, a celulose, é apreciável. Em 2015, estava como a 4^a maior produtora e 7^a exportadora a nível mundial (MONTEBELLO, 2007). Em 2007 a produção mundial foi de 177

milhões toneladas de celulose, enquanto que nos próximos 10 anos caiu para em torno de 170 milhões e estagnou.

A dependência por produtos da cadeia produtiva da celulose importados de maior valor agregado extraído comumente internacionalmente, deprecia o poder de compra do brasileiro, acentuando a baixa diversificação da sua cadeia produtiva. Infelizmente, isto, acaba por acentuar a necessidade de buscar sempre oferecer preços competitivos da matéria bruta agravando os baixos salários ofertados de mão de obra, esgotamento dos recursos ambientais, performance inadequada em infraestrutura no transporte e comunicação.

O volume de celulose decorrente da produção da cana de açúcar é ascendente. Para muitos pesquisadores este crescimento agrava um problema, para outros deve ser visto como uma oportunidade e uma promissora estratégia energética, através da utilização da celulose como fonte de matéria prima para obtenção de outros subprodutos rentável, o HMF. Esta iniciativa pode favorecer o equilíbrio entre o desenvolvimento econômico e o meio ambiente no Brasil (GONÇALVES et al, 2009).

EMPREGO DOS CATALISADORES Fe,Mo/C NA HIDROGENÓLISE DA CELULOSE

3. OBJETIVOS

3.1 GERAL

Desenvolver catalisadores ativos a serem empregados na produção de hidroximetilfurfural (HMF) e/ou furfural a partir da hidrogenólise da celulose.

3.2 ESPECÍFICOS

- a) Preparar catalisadores ativos suportados em carvão ativado para a reação de hidrogenólise;
- b) Caracterizar a físico-química dos catalisadores preparados por diversas técnicas analíticas
- c) Avaliar os catalisadores obtidos na reação de hidrogenólise da celulose;
- d) Estabelecer as melhores condições físico-químicas a ser aplicadas no processo da reação da hidrogenólise da celulose;
- e) Estabelecer relações estrutura-atividade.

4. METODOLOGIA

4.1 Hidrogenólise da celulose

A celulose foi previamente triturada em um moinho de bolas (modelo Retsch Mixer Mill MM200) sob uma frequência de 20 Hz por 4 h para cada 1,5 grama da celulose *in natura*.

Em um reator Parr (Figura 77) modelo 5120, de 450 mL, foram adicionados 300 mg de catalisador, 300 mL de H₂O ultrapura (Milli-Q Millipore System à condutividade de 18,2 MΩ cm) e 750 mg de celulose (Figura 79). O reator foi purgado e pressurizado inicialmente utilizando nitrogênio a 50 bar. Neste instante, com a temperatura acionada foi retirado a primeira alíquota de 3 mL (amostra 01). A agitação foi ajustada para 300 rpm e a temperatura ajustada para 205°C. Ao chegar em 205°C foi retirado à segunda alíquota (amostra 02) da mistura contida no reator. A posteriori, o reator foi despressurizado e repressurizado com 50 bar de hidrogênio. A partir desse momento foram extraídas alíquotas de 3 mL nos tempos: 0, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 60, 90, 120, 180, 240 e 300 minutos resultando em um total de 15 pontos a serem avaliados.

Após as alíquotas serem centrifugadas e filtradas, foram analisadas através da cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC, Ezchrom) empregando as seguintes condições: coluna Altech AO-1000 (Organics Acids, Lot. nº 123 – 53, Length 300 mm, Part. nº 9046, ID 6,5 mm); detector de índice de refração (RI) e ultravioleta (UV); o eluente foi H₂SO₄ 0,005 mol L⁻¹; foram injetados volumes de 30 µL de amostra, com vazão de 0,5 mL min⁻¹, numa corrida de 60 minutos. O tempo de retenção e calibração foi determinado em comparação com amostras padrões. Os produtos HMF e/ou furanos foram identificados através do detector UV, enquanto os açúcares, ácidos levulínico, etilenoglicol foram identificados pelo IR.

Para determinar a conversão da celulose os dados de carbono orgânico total (COT) foram obtidos em um Shimadzu TOC 5000-A. Os líquidos resultantes das reações para os determinados tempos foram diluídos em água, mantendo um fator de diluição de 20 para todos os pontos de análise. A equação 23 foi finalmente utilizada para determinar a conversão (χ) da celulose:

$$\chi_{celulose}(\%) = \left| \frac{n_{\text{carbono orgânico total do líquido resultante}}}{n_{\text{celulose inicial}}} \right| \times 100 \quad (23)$$

A seletividade de cada produto para um determinado tempo foi calculada segundo a equação 24:

$$S_{\text{produto}}(\%) = \left| \frac{n_{\text{produto formado}}}{\chi_{\text{celulose}} \cdot n_{\text{celulose inicial}}} \right| \times 100 \quad (24)$$

em que:

χ_{celulose} representa a conversão de celulose;

S_{produto} representa a seletividade a um determinado produto;

$n_{\text{celulose inicial}}$ é a quantidade de matéria em mol inicial de celulose;

$n_{\text{celulose final}}$ é a quantidade de matéria em mol de celulose após reação;

$n_{\text{produto formado}}$ é a quantidade de matéria em mol de um determinado produto formado;

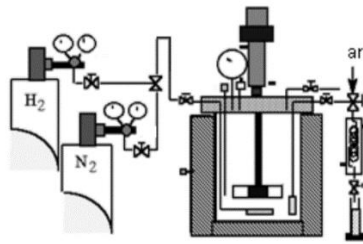


Figura 79: Esquema do reator utilizado para a hidrogenólise da celulose.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Hidrogenólise da celulose

Os resultados da avaliação catalítica envolvendo a hidrogenólise da celulose dos catalisadores CM, CF e CMF estão dispostos na Figura 80 e 81. A Figura 80 explicita a relação da conversão para os diversos tempos de reação.

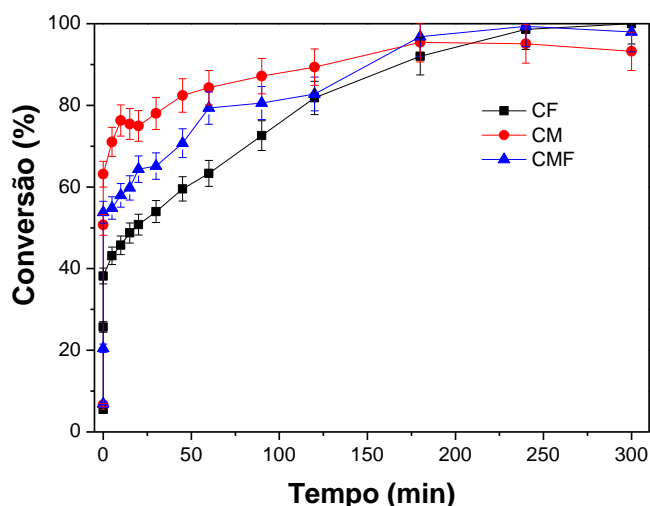


Figura 80: Conversão catalítica da celulose submetida a 205 °C por 5 horas de reação, sob 50 bar de pressão.

A Figura 80 mostra que a maior conversão ocorreu ao utilizar o catalisador CM. Isto, provavelmente, por conta da sua acidez e disponibilidade dos sítios ativos para reagir. No tempo zero de reação (fluxo de N₂ e temperatura acionada) foi encontrado conversão abaixo de 7% para todos os catalisadores, indicando que a presença de N₂ sem agitação e temperatura adequada não promove a conversão da celulose. Por outro lado, a partir do segundo ponto (temperatura em 205 °C, agitação em 300 rpm e fluxo de N₂) é observado que o catalisador CM já havia promovido aproximadamente 50 % do total, enquanto o CF e CMF respectivamente havia convertido 25,7 % e 20,5 % respectivamente. Esta última observação indica que a temperatura, agitação bem como as características do catalisador favoreceu a maior conversão em comparação com os demais catalisadores.

Para o terceiro ponto (temperatura em 205 °C, agitação em 300 rpm e fluxo de H₂) foi observado que a presença do H₂ favoreceu o aumento da conversão da celulose para todos os catalisadores (CF, CM e CMF). Sendo que, a maior variação

no sentido de aumentar a conversão foi visto no catalisador CMF, tendo um acréscimo de 33 % na conversão obtida anteriormente (20,5 %) resultando em um total de 54 %. O CF e o CM para o terceiro ponto de reação foi encontrado conversão em torno de 38,20 % e 63,15 %. Os resultados da conversão do CF e CM relacionados com o do CMF, mostram que o hidrogênio favoreceu a disponibilização dos sítios ativos do ferro na conversão da celulose aos produtos de interesse ao favorecer a redução dos óxidos de ferro e, que a presença do molibdênio também pode ter ajudado na redução do ferro a espécies ativas e/ou as condições da reação por conta do uso de alta pressão.

A Figura 81 explicita os resultados de seletividade aos produtos obtidos através da hidrogenólise da celulose.

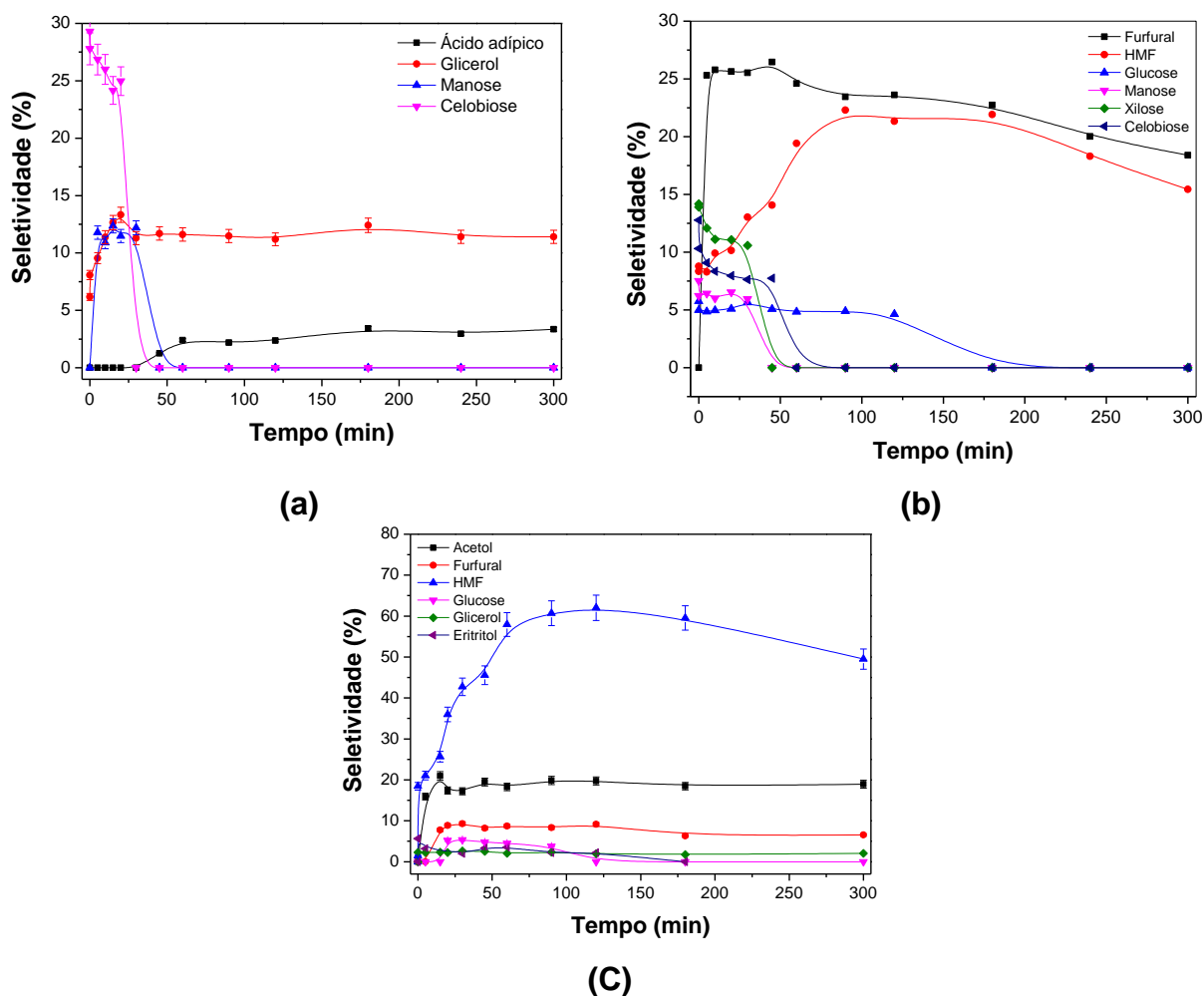
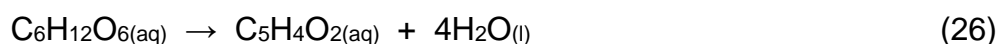
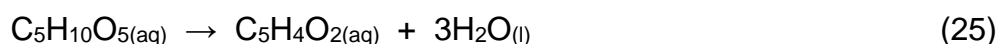


Figura 81: Seletividade dos produtos obtidos em função do tempo advindos da hidrogenólise da celulose a 205 °C, 50 bar e 300 rpm para os catalisadores: (a) CF; (b) CM e (c) CMF.

A seletividade a formação de açúcares (celobiose, manose) foi notada no início da reação para o catalisador CF (Figura 81a), sendo que a celobiose se formou do segundo ponto (temperatura em 205 °C, agitação em 300 rpm e fluxo de N₂) ao sétimo ponto (20 minutos). Enquanto que a manose iniciou do quarto ponto (5 minutos) até ao oitavo ponto (30 minutos) decorrido a reação. Neste contexto é possível dizer que a conversão da celulose a manose ocorreu somente sob fluxo de H₂ e a celobiose deu início na presença de N₂.

É notada maior formação do glicerol e ácido adípico no CF (Figura 81a), do que no CMF (Figura 79c). Isto sugeri que o ferro é o sítio ativo que direciona a formação do glicerol e do ácido adípico, enquanto que o molibdênio desfavoreceu a maior obtenção de glicerol e a conversão a ácido adípico. Outros produtos foram obtidos na reação envolvendo o CF, entretanto estes ainda não foram detectados pela falta dos padrões de tetraidrofurano e álcool furfurílico.

O catalisador CM (Figura 81b) promoveu a formação dos açúcares (xilose, manose, celobiose e glucose), sendo a manose formada no máximo em 7,5 %, a xilose 15,2 %, a celobiose 13,0 % e a glucose de 6 %, aproximadamente, todos estes números referentes ao segundo ponto de reação (temperatura em 205 °C, agitação em 300 rpm e fluxo de N₂). O HMF, o furfural e o acetol foram obtidos também na reação contendo CM. A presença do furfural foi percebida desde o início da reação indicando que as reações de desidratação dos açúcares ocorreram no sentido de favorecer a sua formação (equação 25 e 26) inicialmente. O molibdênio favoreceu a formação do acetol em no máximo 20 %, enquanto promoveu a obtenção de HMF em 60 % aproximadamente.



O catalisador CMF (Figura 81c) promoveu a conversão a glucose em no máximo 5,5 %, ao acetol em 20 %, ao eritritol em 3 % e ao glicerol em 3 % aproximadamente. Indicando que o molibdênio aumentou a seletividade a acetol em detrimento ao glicerol quando na presença do ferro. Além disso, o catalisador CMF favoreceu a obtenção de HMF e furfural sendo que apresentou maior seletividade a

formação ao HMF em no máximo 61 % e de furfural em no máximo 9,5 % aproximadamente.

A seletividade aos produtos formados a partir da reação de hidrogenólise da celulose em função do tempo exposto pela Figura 81, mostra que a produção de HMF e furfural foi favorecida com o uso dos catalisadores CM e CMF. No CF (Figura 81a) a formação do HMF e furfural não foi notada para nenhum dos tempos. Com posse desses resultados é possível dizer que o molibdênio é a espécie ativa que promove a formação a HMF e furfural, provavelmente por conta da acidez característica do CM (Figura 81b) e CMF (Figura 81c) em relação ao CF.

Segundo dados da literatura a desidratação da xilose (equação 25) ou glucose (equação 26) em furfural é favorecida pela característica ácida das espécies (FERREIRA, 2012). A presença da xilose foi notada no catalisador CM, bem como a formação do furfural. A presença do furfural e da glucose foi notada no catalisador CMF. Ao relacionar a formação do furfural com a do HMF é possível constatar que a formação do HMF é mais favorecida pelo CMF em relação ao do CM. Por fim, é observado que a celulose foi degradada em açúcares através da hidrólise e, em seguida, a hidrogenólise favoreceu a formação dos polióis (acetol, glicerol, eritritol).

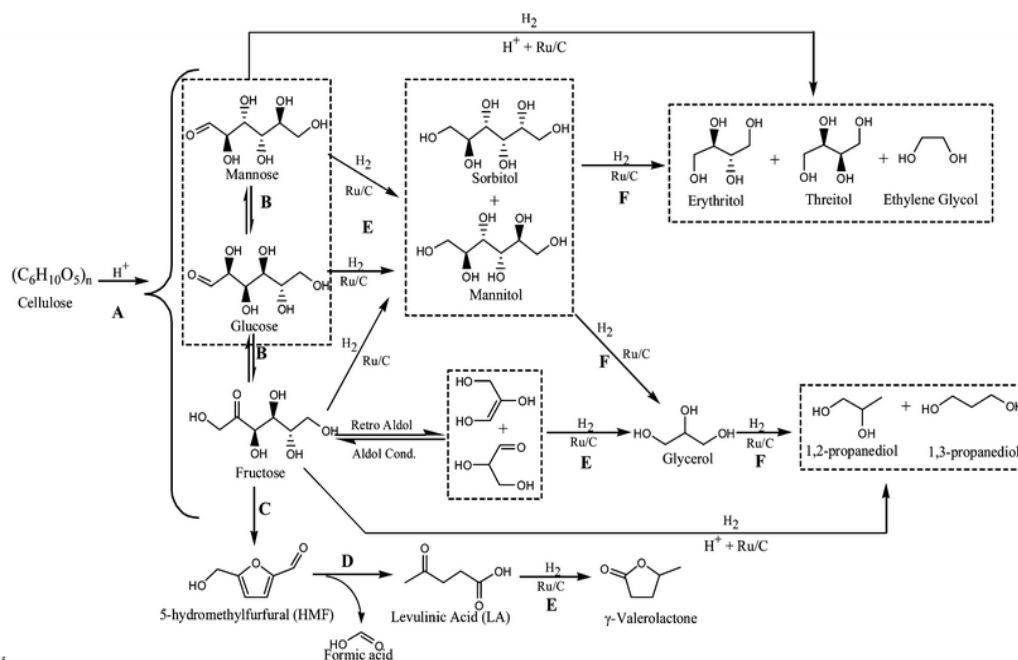


Figura 82: Vias de reação para a conversão de celulose. As reações identificadas incluem hidrólise (A), isomerização (B), desidratação (C), reidratação (D), hidrogenação (E) e hidrogenólise (F) (WU, Z. et al, 2012).

A Figura 82 explicita as várias rotas de obtenção dos variados produtos a partir da celulose. É possível perceber que a partir da hidrólise da celulose, seguida da hidrogenação da manose e/ou glucose a formação de glicerol é favorecida, tendo como intermediário o manitol e/ou sorbitol. Ao comparar este comportamento com o observado no catalisador CF (Figura 81a) é notado que a formação do glicerol ocorreu sem a formação do intermediário manitol e/ou sorbitol ou estes foram totalmente consumidos no processo como mostrado pela Figura 83.

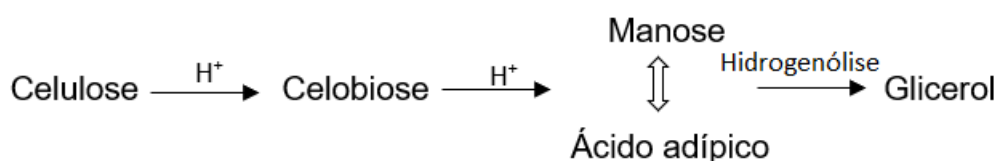


Figura 83: Esquema de obtenção dos produtos de reação na presença do catalisador CF.

O CM (Figura 79b) promoveu a formação de seus produtos provavelmente segundo a hidrólise da celulose à celobiose, seguindo da: hidrólise da celobiose, hidrogenação da manose e/ou glucose e sua desidratação à HMF; enquanto, que a formação da xilose levou a formação ao furfural. Portanto, a reação promovida na presença do CM possibilitou dois caminhos de reação o que favoreceu o furfural e outro à formação do HMF como mostrado pela Figura 82.

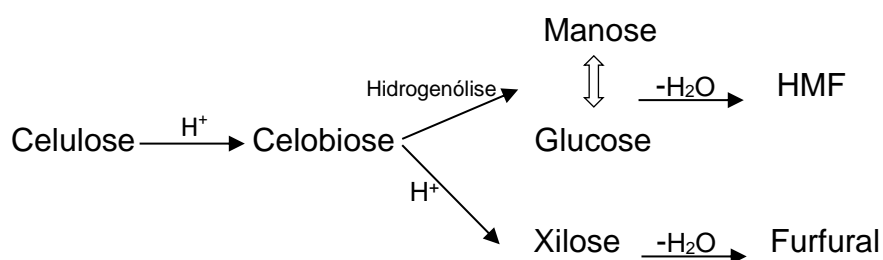


Figura 82: Esquema de obtenção dos produtos de reação na presença do catalisador CM.

O CMF (Figura 79c) provavelmente favoreceu a hidrólise da celulose, formação da glucose, seguida de sua hidrogenação à formação de eritritol ou ainda, formação do glicerol por hidrogenólise, seguida da formação do acetol. A presença do HMF pode ter ocorrido pela desidratação da glucose e a do furfural por intermédio da xilose. A xilose foi provavelmente consumida no processo, por isso não quantificada.

A Figura 83 explicita a relação da conversão para os diversos tempos de reação para os catalisadores ICF, ICM, JCMF11, JCMF11 à 105°C e JCF.

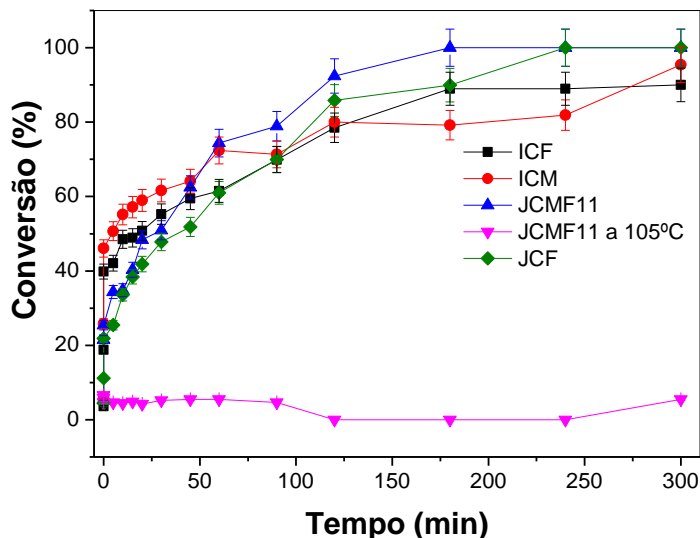


Figura 83: Conversão catalítica da celulose submetida a 205 °C por 5 horas de reação, sob 50 bar de pressão para os catalisadores ICF, ICM, JCMF11, JCMF11 à 105°C e JCF.

É observado baixa conversão para a amostra JCMF11 à 105°C, não maior que 5 % para todos os tempos estudados. Com posse, desses resultados é possível sugerir que a temperatura de 205°C foi uma temperatura ótima para execução dos testes catalíticos dos demais catalisadores. Os demais catalisadores à 205°C foram mostrados e é visto que após o tempo de 30 minutos conversão maior que 50 % foi notada. Dentre todos os catalisadores, o JCMF11 e o JCF foram os que mais converteram, aproximadamente, 100 %.

O catalisador JCMF11 apresentou conversão em torno de 3,0 % para o primeiro ponto (fluxo de N₂ e temperatura acionada). O segundo ponto (temperatura em 205 °C, agitação em 300 rpm e fluxo de N₂) foi notado 12 % aproximadamente de conversão. Estes resultados indicam que a temperatura e a agitação favoreceram na conversão, entretanto no terceiro ponto (temperatura em 205 °C, agitação em 300 rpm e fluxo de H₂) é notado um aumento significativo e crescente até ao máximo de 100 %. Em relação ao catalisador JCF é observado comportamento semelhante ao JCMF11.

Os catalisadores ICF e ICM mostraram conversões ao final do teste catalítico menor que 100 %, entretanto atingiram conversões mais altas em relação ao JCMF11 e JCF nos primeiros 50 minutos de reação. Isto pode indicar que o método de

preparação da impregnação propiciou características catalíticas nos catalisadores ICF e ICM mais favoráveis a conversão para os menores tempos de reação.

A Figura 84 explicita o rendimento aos produtos obtidos através da hidrogenólise da celulose para os catalisadores JCF, JCF11, ICF e ICM.

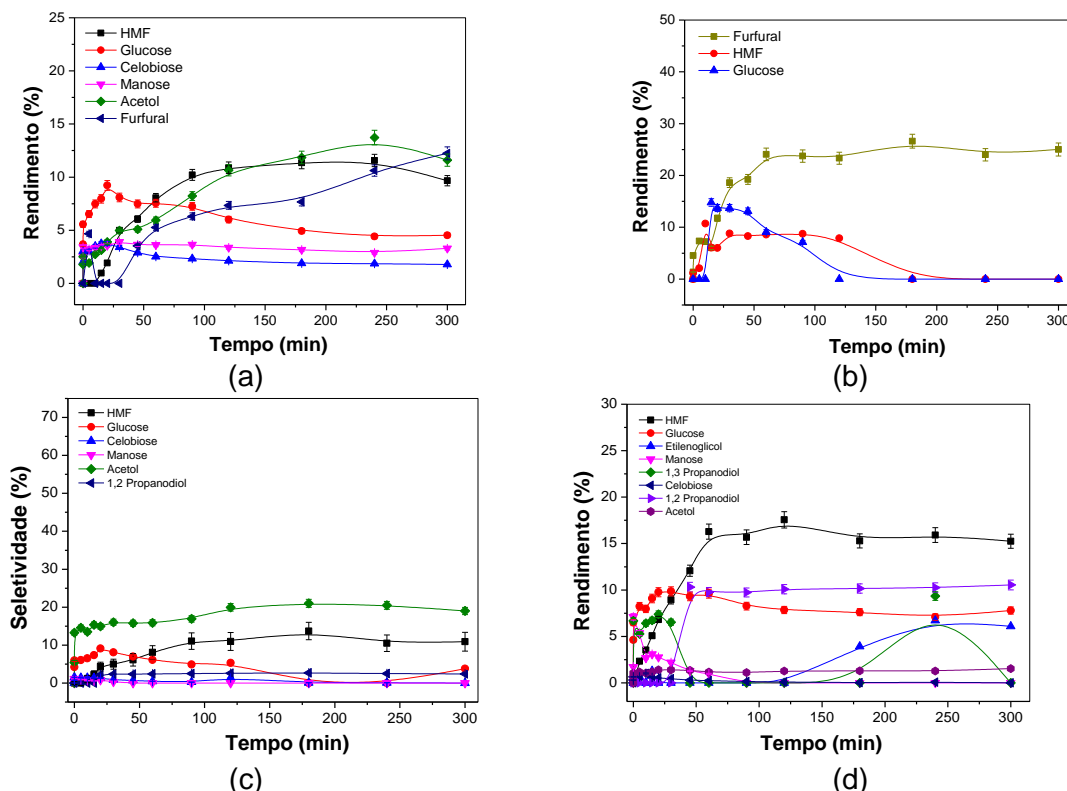


Figura 84: Rendimento dos produtos obtidos em função do tempo advindos da hidrogenólise da celulose a 205°C, 50 bar e 300 rpm para os catalisadores: (a) JCF; (b) JCMF11, (c) ICF e (d) ICM.

A Figura 84a apresenta o rendimento aos produtos obtidos para o catalisador JCF. É notado a presença dos açúcares, sendo a celobiose favorecida. Isto indica que o catalisador não favoreceu a transformação da celobiose, enquanto que nos demais catalisadores a presença da celobiose é pouco notada e, portanto, maior conversão a outros produtos é obtida. Além disso, a presença do HMF e furfural é observada em no máximo 12 % aproximadamente para os dois catalisadores, indicando que houve a hidrólise e a presença do acetol mostra que a hidrogenólise ocorreu.

A Figura 84b apresenta o rendimento para o catalisador JCMF11. É observado que o catalisador favoreceu a formação de furfural e desfavoreceu a obtenção dos açúcares e HMF. Isto indica que a presença do molibdênio favoreceu a obtenção do furfural, para este caso. Por outro lado, a ausência dos polióis indica que os produtos da hidrogenólise da celulose não foram favorecidos para este catalisador.

A Figura 84c mostra o rendimento para o catalisador ICF. É visto que produto da hidrogenólise foi favorecido, o acetol, em relação aos demais. Além disso, baixa quantidade dos açúcares é notada, bem como a ausência do furfural.

A Figura 84d mostra o rendimento para o catalisador ICM, é notada o favorecimento a presença do HMF em maior quantidade que nos demais catalisadores. Este resultado indica que a presença do molibdênio favoreceu à obtenção de HMF em função do furfural e a elevada acidez justifica a maior quantidade de HMF obtida, em torno de 18 % aproximadamente, em relação aos demais catalisadores. Este resultado correlacionado aos resultados expostos na Figura 84c, onde mostra o rendimento obtido pelo catalisador ICF, indica que a presença do molibdênio favorece a obtenção do HMF e, isto, provavelmente por conta da acidez presente neste catalisador.

A análise dos rendimentos aos produtos obtidos mostra que a presença de HMF foi favorecida por todos os catalisadores, sendo que o catalisador ICM (Figura 84c) promoveu a maior conversão, em torno de 50 % de HMF. Isto indica que os produtos da hidrólise foram favorecidos, isto provavelmente por conta da acidez dos catalisadores. Por outro lado, os produtos da hidrogenação ou desidrogenação este dependente basicamente da fase metálica não foi favorecido por todos, como visto no catalisador JCMF11 (Figura 84b), enquanto que para os outros catalisadores o favorecimento foi observado. Isto pode indicar que a alta pressão favoreceu a presença da fase metálica, promovendo a formação dos produtos da hidrogenólise como o acetol.

O catalisador realizado JCMF11 à 105°C não mostrou rendimento significativo e, por conta disto, não foi mostrado na Figura 84. Entretanto, foi observado a formação do HMF para este catalisador à 105°C. Isto pode ajudar a explicar o rendimento a HMF do catalisador JCMF11 (Figura 84b) apreciável em torno de 25 % em relação ao JCMF11 à 105°C em torno de 5 %.

6. CONCLUSÕES

Os resultados da hidrogenólise da celulose mostraram que os catalisadores contendo molibdênio e ferro são eficazes na conversão da celulose a HMF nas condições de reação utilizada. A acidez dos catalisadores contendo molibdênio (CM e CMF) interferiu positivamente no sentido de favorecer a obtenção do HMF e furfural, enquanto que o ferro promoveu a obtenção do glicerol. Os testes catalíticos mostraram que estes catalisadores são promissores ao promover a hidrólise dos açúcares da biomassa e através da hidrogenação ou hidrogenólise promover a obtenção de produtos como o hidroximetilfurfural ou do furfural, dentre outros. O catalisador. Os resultados mostrados nos testes catalíticos relacionados com as caracterizações dos catalisadores indicam que os catalisadores disponibilizados no reator Parr em quantidade prefixada não apresentava características das fases reduzidas Fe^0 , Mo^0 , MoO_2 , etc. Isto poderia inferir que não seria possível a ocorrência da hidrogenólise, por outro lado os testes mostraram que o CM e CMF promoveu produtos advindos da hidrogenólise. Este comportamento pode sugerir que a elevada pressão e a temperatura adequada para converter a celulose em 205°C favoreceu a otimização deste processo. Além disso, a acidez advinda desses catalisadores suportados em carvão ativado pode ter contribuído para estes resultados. Esta observação pode trazer a necessidade de em oportunidade futura, fazer os testes com os catalisadores reduzidos *in situ*.

7. REFERÊNCIAS

ALVES, et al. Determinação de hidrocarbonetos voláteis e semi-voláteis na atmosfera. **Química Nova**, 29, 3, 477-488, 2006. <https://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422006000300014>

ANDRADE, C. **Desidratação e hidrogenação catalítica de constituintes da biomassa para produção de derivados combustíveis**. Dissertação apresentada na Universidade Federal de Pernambuco em abril de 2010;

ANTONIASSI, j. I. **A difração de raios x com o método de Rietveld aplicada a bauxitas de porto trombetas, PA**. Dissertação apresentada à escola politécnica da universidade de São Paulo em 2010;

ANP, <http://www.anp.gov.br/publicacoes/anuario-estatistico/3819-anuario-estatistico-2017>, 2017. Acessado em 18 de novembro de 2017;

ARRUDA, et al. Glicerol: um subproduto com grande capacidade industrial e metabólica. **Revista Analytica**, n.26, jan. 2007;

BALARAJU, M., REKHA, V. PRASAD, PS. Selective Hydrogenolysis of Glycerol to 1, 2 Propanediol Over Cu-ZNO catalysts. **Catalysis Letters**, v. 126, p. 119-124, <https://doi.org/10.1007/s10562-008-9590-6>

BARBELLI, et al. Aqueous phase hydrogenolysis of glycerol to bio-propylene glycol over Pt–Sn catalysts. **Bioresource Technology**, vol. 111, p. 500–503, maio 2012; <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.02.053>;

BARTHOS, et al. An NH₃-TPD and -FR study on the acidity of sulfated zirconia. **Solid State Ionics**, 141–142, 2001, 253 – 258; [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(01\)00749-4](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(01)00749-4)

BELITIZ, H. D.; GROSCH, W.; **Química de los alimentos**. Ed. Acribia, S. A. Zaragoza. Espanha, 1997;

BILGILI, et al. Can biomass energy be an efficient policy tool for sustainable development?. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. Vol. 71, May 2017, Pag 830-845; <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.12.109>

BIOMERCADO - **Centro de referência da cadeia de produção de biocombustíveis para agricultura familiar**, 2013. Disponibilizado no site http://biomercado.com.br/not_detalhe.php?noticia=1248# em 23 de agosto de 2017 às 17:00 horas;

CAI, F., ZHU, W., XIAO, G. Promoting effect of zirconium oxide on Cu–Al₂O₃ catalyst for the hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol, **Catalysis Science & Technology**, v. 6, p. 4889-4890, 2016, DOI: 10.1039/c6cy00085a;

CARDOSO, B. M., **Uso da Biomassa como Alternativa Energética**. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2012;

CAO, Yue-ling et al. Hydrolytic hydrogenation of cellulose over Ni-WO₃/SBA-15 catalysts. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, Vol 41, 8, 2013, [https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(13\)60041-9](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(13)60041-9);

CHAI, et al. Sustainable production of acrolein: investigation of solid acid–base catalysts for gas-phase dehydration of glycerol. **Green Chemistry**, v. 9, n. 10, p. 1130-1136, 2007;

CHEN, et al. A methanol to olefins review: Diffusion, coke formation and deactivation on SAPO type catalysts. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 164, p. 239-250, 2012 <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.06.046>

CHIMENTÃO et al., Selective hydrodeoxygenation of biomass derived 5-hydroxymethylfurfural over silica supported iridium catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 241, p. 270-283, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.09.026>;

CORREIA et al., 2018. CO₂ capture on activated carbons derived from mango fruit (*Mangifera indica* L.) seed shells. **J Therm Anal Calorim**, v. 131, p. 579–586, 2018 <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6542-7>;

COSTA et al. **Utilização de peneiras moleculares do tipo silico aluminofosfatos para a produção de eteno e propeno a partir do dimetiléter**, 4^o PDPETRO, Campina - São Paulo, 2007.

COSTA, J.B.. **Produção biotecnológica de hidrogênio, etanol e outros produtos a partir do glicerol da reação de formação de biodiesel**. 2010. 84 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul-UFRGS, Porto Alegre, 2010;

COSTA, R.S. **Síntese de propeno a partir do etanol utilizando HZSM-5 modificada com fósforo**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2014;

CRUZ, Michele Gomes da; Guerreiro, Eziquiel; Raiher, Augusta Pelinski. A Evolução da Produção de Etanol no Brasil, no Período de 1975 a 2009. **Documentos Técnico-Científicos**. V. 43, n. 4, 2012;

DEY, A. et al. Solventless synthesis and characterization of α -Fe, γ -Fe, magnetite and hematite using iron(III)citrate, **Solid State Sciences**, v. 95, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2019.105932>;

DENG, WEIPING; ZHANG, QINGHONG; WANG, YE. Catalytic transformations of cellulose and cellulose-derived carbohydrates into organic acids. **Catalysis Today**. V. 234, P. 31-41, 2014;

DENG, W. et al. Catalytic transformation of cellulose and its derived carbohydrates into chemicals involving C–C bond cleavage. **Journal of Energy Chemistry**, v. 24, p. 595–607, 2015, <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2015.08.016>;

ESCRIBANO, A. S.; REINOSO, F. R. Mo-promoted Fe/ activated carbon catalysts for carbon monoxide hydrogenation. **Journal of Molecular Catalysts**. v. 90, p.291-301, 1994;

FENG, YI-SI, et al. Selective hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol catalyzed by supported bimetallic PdCu-KF/ γ -Al₂O₃. **Chemical Engineering Journal**. v. 281, p. 96-101, 2015, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.06.087>;

FERREIRA, L. C. R. **Modelação cinética da conversão catalítica da xilose em furfural**. Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro, 2012.

FERREIRA, M. M., et al. Transformações mineralógicas e cristal químicas decorrentes dos ensaios termais em argilas caulínicas ferruginosas, **Cerâmica**, v. 58, p. 105-110, 2012;

FERREIRA, S.; MONTEIRO, E.; BRITO, P.; VILARINHO, C. Biomass resources in Portugal: Current status and prospects. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 78, p 1221-1235, 2017, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.12.041>

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogênea**. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, p.40 - 237; 1987.

FIGUEIREDO, J. L., ÓRFÃO, J.J.L. Fisissorção em sólidos macro e mesoporosos. In: 2o **Curso Ibero-americano sobre Caracterização de Catalisadores e Adsorventes**, São Carlos, p.1-21, 2001.

FREITAS, I. C.; MANFRO, R. L.; SOUZA, M. Hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol in continuous system without hydrogen addition over Cu-Ni catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, 2017, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.08.030>;
FUKUOKA, A., Dhepe, P.L., *Angew. Chem. Int. Ed.* 45, p. 5161–5163, 2006;

FUNCHAL, M. Comportamento da produção mundial de celulose e as oportunidades para o Brasil. **Revista O Papel**, Coluna estratégia & gestão. Disponível em:

http://consufor.com/wp-content/uploads/2018/05/2018_04_Revista_O_PAPEL_CONSUFOR_PORT.pdf.
Acessado em 09 setembro 2018.

GALAVERNA, R.; PASTRE, J. C. Produção de 5-(Hidroximetil)furfural a partir de Biomassa: Desafios Sintéticos e Aplicações como Bloco de Construção na Produção de Polímeros e Combustíveis Líquidos. **Rev. Virtual Quim.**, 2017, 9 (1), 248-273. Data de publicação na Web: 29 de novembro de 2016;

GOMES, L. S.; FURTADO, A. C. R.; SOUZA, M. C. A Sílica e suas Particularidades, **Revista Virtual Química**, v. 10, 2018,

GONÇALVES, B. R. L.; PEREZ, L. E.; ÂNGELO, A. C. D. Glicerol: uma inovadora fonte de energia proveniente da produção de biodiesel. **In: 2ND international workshop advances in cleaner production, key elements for a sustainable world: energy, water and climate change**, São Paulo, Brasil, 2009;

GOLDEMBERG, J.; MOREIRA, J. R. Política energética no Brasil, **Portal de revistas da USP**, v. 19, n. 55, 2005;

GYNGAZOVA, M. S., NEGAHDAR, L., BLUMENTHAL, L. C., PALKOVITS, R., Experimental and kinetic analysis of the liquid phase hydrodeoxygenation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-dimethylfuran over carbon-supported nickel catalysts. **Chemical Engineering Science**, 173, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2017.07.045>

GREGG, S. J. & SING, K. S. W.; **Adsorption, Surface area and Porosity**, Acad. Press., London, 1982.

HUANG, Z., CUI, F., KANG, H., CHEN, J., XIA, C. Characterization and catalytic properties of the CuO/SiO₂ catalysts prepared by precipitation-gel method in the hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol: Effect of residual sodium, **Applied Catalysis A: General**, v. 366, 2, p. 288-298, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.07.017>;

HABER, J. Chapter 10 - Molybdenum Compounds in Heterogeneous Catalysis. **Studies in Inorganic Chemistry**. v. 19, p. 478, 1994, <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-88198-4.50015-2>.

HAN, Z. et al. Propane dehydrogenation over Pt-Cu bimetallic catalysts: The nature of coke deposition and the role of copper. **Nanoscale**. v. 6, Issue 17, p. 10000-10008, 2014, DOI: 10.1039/c4nr02143f

HOLLEMAN, A.F., WIBERG, E., Lehrbuch de Anorganischen Chemie, Ed. 91 a 100, Walter de Gruyter, Berlin, 1985.

HUANG, L., ZHU, Y., ZHENG, H., LI, Y., ZENG Z., Continuous production of 1,2-propanediol by the selective hydrogenolysis of solvent-free glycerol under mild conditions, **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 83, p. 1670–1675, 2009.

JÓRRIN, M. M. **Hidrogenólise seletiva do glicerol em catalisadores de rutênio suportado em nióbio, sílica e alumina**. Dissertação apresentada na Universidade Estadual de Campinas em 2010;

JUNIOR, R. A. F. **Hidrogenólise do glicerol sobre catalisadores de cobre e cromo**, Dissertação de Pós-graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, 2012;

JÚNIOR, L. E. V. Produção e caracterização de uma liga Fe-Ni obtida por processamento coloidal aquoso e reação de estado sólido, **Matéria**, v. 21, n. 4, 2016, <http://dx.doi.org/10.1590/s1517-707620160004.0085> ;

JUNIOR, R. A. F. **Valorização de caroços de frutas regionais e captura de CO₂**, tese de doutorado na Universidade Federal da Bahia em 2016;

KATRYNIOK, B., PAUL, S., BELLIERE-BACA, V., RAY, P., DUMEIGNIL, F. **Green Chem.** v. 12, p. 2079–2098, 2010;

KOBAYASHI, H. et al. Conversion of cellulose into renewable chemicals by supported metal catalysis. **Applied Catalysis A: General**. v. 409–410,15, p. 13-20, 2011, <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.10.014>;

KUSTER, B. F. M. 5-Hydroxymethylfurfural (HMF), A Review Focussing on its Manufacture. **Starch - Stärke**, v. 42, n. 8, p. 314–321, 1990; <https://doi.org/10.1002/star.19900420808>;

LAM, H. L.. Regional Biomass Supply Chains. Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences. **Encyclopedia of Sustainable Technologies**.p. 265–276, 2017;

LAZARIDIS, P. A. et al., D-Glucose hydrogenation/hydrogenolysis reactions on noble metal (Ru, Pt)/activated carbon supported catalysts. **Catalysis Today**, v. 257, p. 281–290, 2015, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.12.006>

LEE, Y.-C.; Dutta, S.; Wu, K. W. Integrated, cascading enzyme-/chemocatalytic cellulose conversion using catalysts based on mesoporous silica nanoparticles. **Chem Sus Chem**, v. 7, p. 3241–3246, 2015;

LEE, M. et al. Vapor-phase hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol using a chromium-free Ni-Cu-SiO₂ nanocomposite catalyst. **Catalysis Communications**. v. 84, p. 5-10, 2016, <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2016.05.022>;

LIAW, S.J, DAVIS, BH. Síntese de Fischer-Tropsch. Alterações composicionais em um catalisador de ferro durante a ativação e uso. **Tópicos na Catálise**. v. 10, p. 1–2 e p. 133–9, 2000;

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

LI, X et al. Light olefins from renewable resources: Selective catalytic dehydration of bioethanol to propylene over zeolite and transition metal oxide catalysts. **Catalysis Today**, p. 1–16, 2016;

LIMA, J. G. S. **Efeito do óxido de molibdênio sobre as propriedades catalíticas do sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ frente a reação de desidrogenação do etilbenzeno.** Dissertação apresentada na Universidade Federal do Ceará em 2019

LIU, Y. et al. Glycerol Hydrogenolysis to 1,2-Propanediol by Cu/ZnO/ Al_2O_3 Catalysts. **Topics in Catalysis**, v. 57, p. 1454-1462, 2014, DOI: 10.1007/s11244-014-0318-0;

LOPES, W. A.; FASCIO, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. **Química Nova**, n. 4, p. 670-673, 2004.

LUIZ, C. A. O.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. **Química Nova**, v. 36, n.1, 2013, <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422013000100022>

MA, et al. Promotional Effect of Copper on Activity and Selectivity to Hydrocarbons and Oxygenates for Fischer–Tropsch Synthesis over Potassium-Promoted Iron Catalysts Supported on Activated Carbon. **Energy Fuels**, v.25, 5,1931-1938, 2011;

MARIANO. F. A .F. **Caracterização de compósitos obtidos de carvão ativado (borra oleosa) e óxido de ferro sintético visando aplicação em ambiente aquoso.** Dissertação apresentada na Universidade de Federal do Amazonas, 2014;

MATEUS, V. O. **Síntese e caracterização de catalisadores de Níquel suportado em óxidos mistos de lantânio e Magnésio**, Dissertação apresentada na Universidade do Estado da Bahia em 2011;

MÉNDEZ, M. O. A. **Estudo da dinâmica de adsorção/dessorção de gás natural em carvão ativado em tanques de armazenamento**, tese apresentada na Universidade Federal de Campinas em 2014;

MOTA, C.; SILVA, C.; GONÇALVES, V. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da Glicerina de produção de biodiesel. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 639-648, 2009;

MOTA, Cláudio José de Araújo; Fadigas, José Carlos de Sousa; Gambetta, Rossano; Gonçalves, Valter Luiz da Conceição. **Preparação de catalisadores heterogêneos utilizados na hidrogenação seletiva de glicerina a propeno e processo para hidrogenação seletiva de glicerina a propeno**. BR n. PI0806337-0 A2. Depósito: 24 junho 2008. Publicação 09 mar. 2010;

MOTA, C.J.A.; PESTANA, C. F. M. Coprodutos da Produção de Biodiesel. **Revista Virtual de Química**. v. 3, n.5, p.416-425, 2011;

MOTA, C. J. A.; MONTEIRO, R. S. Química e sustentabilidade: Novas fronteiras em biocombustíveis. **Química Nova**, v. 36, 10, p. 1483-1490, 2013;

MOTA, C. J. A., GONÇALVES, V. L. C., MELIZO, J. E., ROCCO, A. M., Fadigas, J. C., Gambetta, R. Green propene through the selective hydrogenolysis of glycerol over supported iron-molybdenum catalyst: The original history. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 422, p. 158-164, 2015, <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2015.11.014>;

MOTA, C. J. A. et al. Green propene through the selective hydrogenolysis of glycerol over supported iron-molybdenum catalyst: The original history, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**; v. 422, p. 158- 164, 2016, <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2015.11.014>

MONTEBELLO, A. S.; BACHA, C. J. C. Estrutura de mercado e desempenho da indústria brasileira de celulose: período de 1980 a 2005. **Pesquisa & Debate**, SP, v. 18, n 1, p. 83-104, 2007;

MUKHERJEE, et al. Review: Sustainable production of hydroxymethylfurfural and levulinic acid: Challenges and opportunities. **Biomass & Bioenergy**, 72, 143, 2015, <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2014.11.007>

MARCELO, M.; et. al. Decomposição térmica (TG-DTA) de sais de ferro [FeCl₃ · 6H₂O] e [Fe(NO₃)₃ · 9H₂O] com análise morfológica e química do produto final. **Seminário Ciências Exatas e Tecnológicas**, Londrina, v. 35, n. 1, p. 9-14, jan./jun. 2014, DOI: 10.5433/1679-0375.2014v35n1p9

NÍMEC, M; W., L; GÄGGELER, H., Optimization of the Graphitization Process at AGE-1, Vol. 52, 3 (**20th Int. Radiocarbon Conference Proceedings**), 1380-1393, 2010, <https://doi.org/10.1017/S0033822200046464>

NGUYEN, C et al. Combined treatments for producing 5-hydroxymethylfurfural (HMF) from lignocellulosic biomass. **Catalysis Today**, v. 278, Part 2, p. 344-349; 2016, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.03.022>

PENG-HUI, Z. et al. Catalytic performances of Al-ITQ-13 zeolites with different SiO₂/Al₂O₃ ratios in the conversion of methanol to propene. **Journal of fuel chemistry and technology**, v. 45, 11, 2017; [https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(17\)30059-2](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(17)30059-2)

PUDI, S. M. et. al. Selective Hydrogenolysis of Glycerol to 1,2-Propanediol Over Bimetallic Cu-Ni Catalysts Supported on γ-Al₂O₃. **J. Braz. Chem. Soc.** v. 26, n.8, p. 1551-1564, 2015. <http://dx.doi.org/10.5935/0103-5053.20150123>

QIN, S. et al. Fe–Mo interactions and their influence on Fischer–Tropsch synthesis performance, **Applied Catalysis A: General**, v. 392, 118–126, 2011, doi:10.1016/j.apcata.2010.10.032

RANOUX, et al. A síntese de 5-hidroximetilfurfural da Hexoses é autocatalítica. **ACS Catal.**, 3, 4, p. 760-763, 2013, DOI: 10.1021 / cs400099a

REN, et al. Olefins from conventional and heavy feedstocks: Energy use in steam cracking and alternative processes. **Energy**, Vol. 31, Issue 4, 2006, Pg 425-451, <https://doi.org/10.1016/j.energy.2005.04.001>

RIBEIRO, et al., 2015. Enhanced direct production of sorbitol by cellulose ball-milling. **Green Chemistry**, v. 17, p. 2973-2980, 2015, DOI: 10.1039/C5GC00039D;

RIAZA, et al. Ignition and combustion of single particles of coal and biomass. **Fuel**, v. 202, p. 650-655; 2017, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.04.011>;

ROMÁN-LESHKOV, et al. Production of dimethylfuran for liquid fuels from biomass-derived carbohydrates. **Nature**, v. 447, p 982–985, 2007, <https://doi.org/10.1038/nature05923>.

RIBEIRO L.S. et al. Direct conversion of cellulose to sorbitol over ruthenium catalysts: Influence of the support. **Catalysis Today**, v. 279, part 2, p. 244-251, 2017 <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.05.028>

ROUT, P. K et al. Synthesis of hydroxymethylfurfural from cellulose using green processes: A promising biochemical and biofuel feedstock. **Chemical Engineering Science**. v. 142, p. 318-346, 2016; <https://doi.org/10.1016/j.ces.2015.12.002>

ROUTRAY, et al. Origin of the Synergistic Interaction between MoO₃ and Iron Molybdate for the Selective Oxidation of Methanol to Formaldehyde. **Journal Catalyse**. 275, p. 84–98, 2010 <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2010.07.023>

SHIRAI, H. ; IKEDA, S. ; QIAN, E. W.. One-pot production of 5-hydroxymethylfurfural from cellulose using solid acid catalysts. **Fuel Processing Technology**, vol. 159, 2017, Pag 280-286; <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.10.005>

SCHMAL, M. **Catálise heterogênea**. Rio de janeiro: Synergia, p 10, 2011

SOUZA, A. N. G. Desenvolvimento de catalisadores bifuncionais de óxido de zircônio modificado por óxidos de tungstênio e molibdênio contendo platina para a reação de isomerização de n-parafinas. **Tese de Doutorado**. Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN. Rio Grande do Norte, 2007.

SOUZA, C. M.; PETERSON, M.; CONNER, P. H.; MOREIRA, R. F. P. M. Caracterização da pirita proveniente da mineração de carvão no sul catarinense. **3º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente**, Bento Gonçalves – RS, 2012.

SOUZA, T. et al., Adsorção de corantes básicos sobre carvão ativado: investigação experimental e teórica da reatividade química de corantes básicos utilizando descritores baseados em DFT, **Ciência de Superfície Aplicada**, v. 448, p. 662-670, 2018 <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.04.087>

STOYANOVA; M. IORDANOVA; M. MANCHEVA; Y. Dimitriev, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, v. 11, 8, p. 1127-1131, 2009;

SUN, D.; YAMADA, Y.; SATO, S.. Efficient production of propylene in the catalytic conversion of glycerol. **Applied Catalysis B: Environmental**, p.174–175, 2015; <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.02.022>;

SUN, et al. Glycerol hydrogenolysis into useful C3 chemicals. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 193, p. 75–92, 2016; <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.04.013>

SUN, et al. Effect of different activated carbon support on CH₄—CO₂ reforming over Co-based catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, 3, 18, p. 1497-1507, 2018 <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.11.170>

TAT, TO; CHAN, K. S. Catalytic carbon–carbon sigma-bond hydrogenolysis. **Tetrahedron Letters**, v. 57, p. 4664-4669, 2016, <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2016.09.045>

TEIXEIRA, V.G.; F.M.B. COUTINHO; A.S. GOMES, **Química Nova**, 2001, 24, 6. Tinoco, Edelink Efrain. PUC-Rio Certificação digital N° 0921880/CA;

TEIXEIRA, V. G., Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno, **Química Nova**, 24, 808, 2001.

THOMMES, M., KANEKO, K., NEIMARK, A. V., OLIVIER, J. P., RODRIGUEZ-REINOSO, F., ROUQUEROL, J. AND KENNETH S. W. Sing Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure Appl. Chem.** 87(9-10), p. 1051–1069, 2015;

TOBY, B. H. R factors in Rietveld analysis: How good is good enough?, **Powder Diffraction**, v. 21, n. 1, 2006, DOI: 10.1154/1.2179804

VARISLI, et al. Microwave-assisted ammonia decomposition reaction over iron incorporated mesoporous carbon catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 201, p. 370-380, 2017 <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.08.032>

WAGNER, et al. A laboratory study of the reduction of iron oxides by hydrogen. **Sohn International Symposium**, p. 27-31, Proceedings edited by F. Kongoli and R.G. Reddy, TMS, v. 2, p. 111-120, 2008;

WANG, S., LIU, H., Selective hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol on Cu–ZnO catalysts, **Catalysis Letters**, v. 117, p. 62–67, 2007.

WANG, et al. Catalytic dehydration of C6 carbohydrates for the production of hydroxymethylfurfural (HMF) as a versatile platform chemical. **Green Chemistry**, v. 16, p. 548, 2014, DOI: 10.1039/c3gc41492b

WU, et al. Effect of CO₂ on conversion of inulin to 5- hydroxymethylfurfural and propylene oxide to 1,2-propanediol in water. **Green Chemistry**. V. 12, p. 1215, 2010;

WU, Z. et al. Selective conversion of cellulose into bulk chemicals over Brønsted acid-promoted ruthenium catalyst: one-pot vs. sequential process. **Green Chemistry**, vol. 14, 2012, 3336-3343, DOI: 10.1039 / C2GC36067E

W.D.H. William Jr. **Inorganica Chimica**, 1986, v. 121;

XIA, S., YUAN, Z., WANG, L., CHEN, P., HOU, Z. Hydrogenolysis of glycerol on bimetallic Pd-Cu/solid-base catalysts prepared via layered double hydroxides precursors. **Applied Catalysis A: General**, v. 403, 1–2, p. 173-182, 2011, <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.06.026>;

XIA, S. et al. Hydrogenolysis of glycerol over $\text{Cu}_{0.4}/\text{Zn}_{5.6-x}\text{Mg}_x\text{Al}_2\text{O}_{8.6}$ catalysts: The role of basicity and hydrogen spillover, **Journal of Catalysis**, v. 296, p. 1–11, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.08.007>

XIAO, Z. et al. One-pot catalytic agroforestry waste cellulose to polyols over self-reducing bifunctional catalysts. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, v. 43(12): 1446 – 1453, 2015, [https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(16\)30002-0](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(16)30002-0);

XIAO, Z. Design and preparation of hydrated MgAl supported Cu catalysts with high alkalinity by MOCVD for the hydrogenolysis of cellulose. **Applied Catalysis A, General**, v. 542, p. 343–349, 2017, <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.06.012>;

XUEYAN, Z. et al. Highly efficient preparation of HMF from cellulose using temperature-responsive heteropolyacid catalysts in cascade reaction. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 196, 2016, p. 50-56; <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.05.019>

YIN, C.; ZHAO, L.; BAI, Z.; et al. A novel porous ammonium nickel molybdate as the catalyst precursor towards deep hydrodesulfurization of gas oil. **Fuel**, v. 107, p. 873–878, 2013, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.02.001>;

YU, L., YUAN, J., ZHANG, Q., LIU, Y., H., H., FAN, K., CAO, Y. Propylene from Renewable Resources: Catalytic Conversion of Glycerol into propylene. **ChemSusChem**, v. 7, p. 743-747, 2014, DOI: 10.1002/cssc.201301041

YU, et al. Valorization of starchy, cellulosic, and sugary food waste into hydroxymethylfurfural by one-pot catalysis. **Chemosphere**, v. 184, , p. 1099-1107, 2017;

ZAKARIA, et al. Catalyst screening for conversion of glycerol to light olefins. **Chemical Engineering Journal**, p. 207–208, p. 803–813, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.07.072>

ZAKARIA, et al. A perspective on catalytic conversion of glycerol to olefins. **Biomass and bioenergy**, v. 55, p. 370 – 385, 2013, <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2013.02.014>

ZHANG, et al. Efficient catalytic system for the direct transformation of lignocellulosic biomass to furfural and 5-hydroxymethylfurfural. **Bioresour Technol**. v. 224, p. 656-661, 2017, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.11.097>

ZHANG, H.; SHEN, J. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 117, p. 127-135, 1995;

ZHENG, L., XIA, S., HOU, Z. Hydrogenolysis of glycerol over Cu-substituted hydrocalumite mediated catalysts, **Applied Clay Science**, v. 118, p. 68-73, 2015, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.09.002>;

ZANIN, C. I. C. B. **Hidrogenólise do Glicerol a Dióis Catalisada por Metais de Transição Suportados em Argilas Pilarizadas**. Dissertação apresentada na Faculdade de Engenharia Química em 2010;

ZHANG, Z. C.. Chapter 3 – Emerging Catalysis for 5-HMF Formation from Cellulosic Carbohydrates. **New and Future Developments in Catalytic Biomass Conversion**, p. 53–71, 2013;

ZHANG, M., Yu, Y. Dehydration of ethanol to ethylene. **Industrial and Engineering Chemistry Research**. v. 52, 28, p. 9505-9514, 2013, DOI: 10.1021/ie401157c;

ZHOU Z., LI X., ZENG T., HONG W., CHENG, Z., YUAN, W., Kinetics of Hydrogenolysis of Glycerol to Propylene Glycol over Cu-ZnO-Al₂O₃. **Catalysts, Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 18, p. 384–390, 2010.

ZHOU H S. Purchasing strategy and scheme of propene in 2012. **Yunnan Chem Technol**, 39(2): p. 60–64, 2012.

ZHU, S., GAO, X., DONG, F., ZHU, Y., ZHENG, H., LI, Y., Design of a highly active silverexchanged phosphotungstic acid catalyst for glycerol esterification with acetic acid, **Journal of Catalysis**, v. 306, p. 155–163, 2013.

Apêndice

A Figura A1 mostra a perda de massa em fluxo de ar para CA. É observado dois eventos sendo o primeiro proveniente da perda de água adsorvida do meio ambiente e o segundo a decomposição térmica do carvão. As amostras apresentaram um comportamento semelhante em torno de 400°C, o que sugeriu que o carvão ativado se decompôs a partir dessa temperatura aproximadamente. Por isso, a 400°C foi determinada a perda de massa do carvão dos sólidos por termogravimetria em atmosfera oxidante (Figura A1), enquanto a presença dos óxidos foi determinada por espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDX).

Para todos os catalisadores CF, CM e CMF o segundo evento visto no TG (Figura A1) foi utilizado para o cálculo da quantificação do carvão presente nas amostras e os teores dos óxidos foi obtido pela relação da quantidade residual do TG em função das quantidades encontradas pelo EDX.

Os dados obtidos sugerem que no CF (Figura A1b) as perdas referentes a decomposição térmica do carbono e formação do óxido de ferro ocorreu em temperaturas maiores que 400 °C como mostrado pela Figura A1a do TG em N₂. Isto explica a maior quantidade de carbono em CF (Tabela A1 e Figura A1a) em relação ao CM e CMF, já que a calcinação foi realizada a 400 °C. Além disso, a maior quantidade de carbono pode ser um indício de que a presença de ferro favoreceu a estabilização do suporte no catalisador CF e, portanto, menor perda de carvão foi observado em relação as amostras CA, CM e CMF. A quantidade de 51 % de carvão no CF concorda com os resultados de TG e DRX refinado pelo método Rietveld.

Os catalisadores contendo molibdênio (CM e CMF) apresentaram menor quantidade de carbono presente, em contrapartida maiores quantidades de óxidos foram observadas.

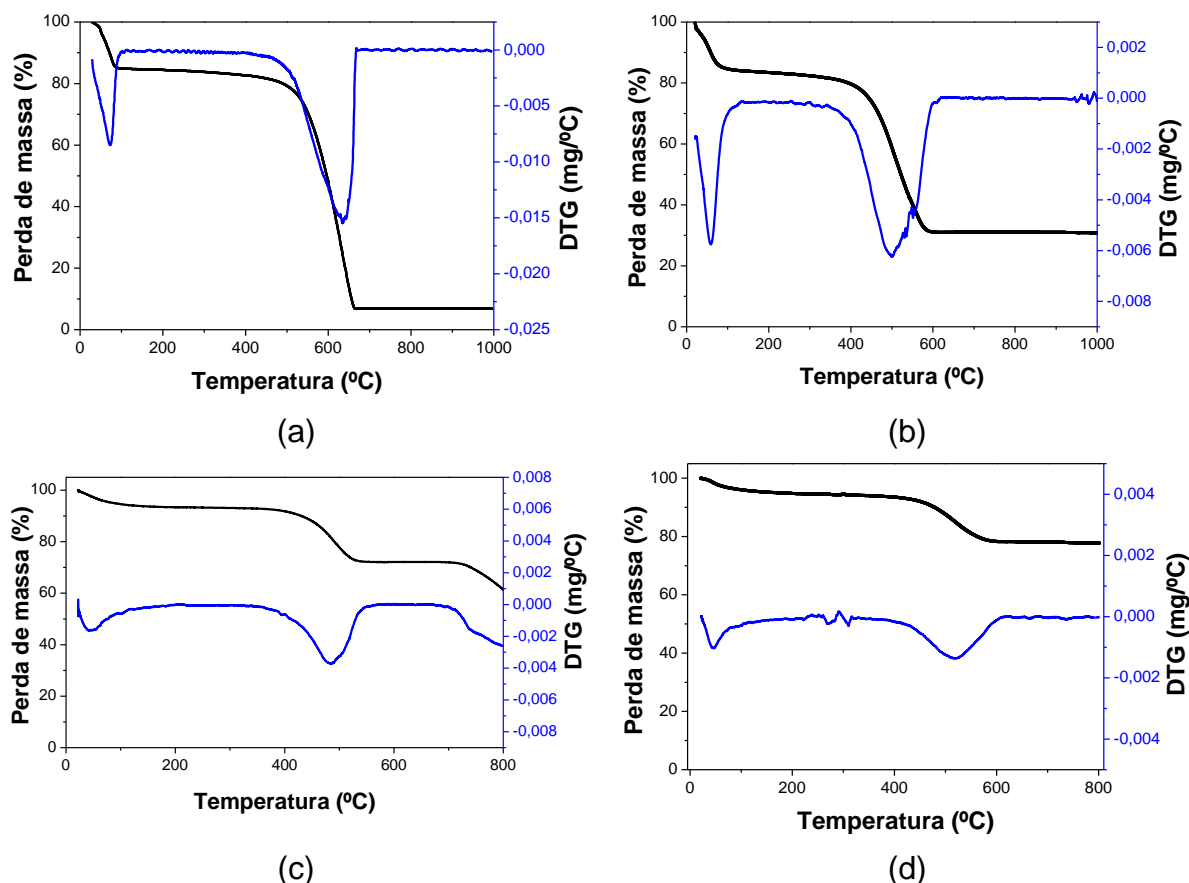


Figura A1. Curva de TG/DTG do carvão ativado (CA) e dos catalisadores gerados a partir do aquecimento a 10 °C min^{-1} em ar: a) CA, b) CF, c) CM e d) CMF.

Tabela A1. Perda de massa obtidas pelas curvas de TG/DTG das catalisadores gerados a partir do aquecimento a 10 °C min^{-1} em ar para os catalisadores (CF, CM e CMF) e o carvão (CA).

Amostra	Evento	Faixa de temperatura	Perda de massa (%)
CA	1	30 – 103	15
	2	441 – 690	76
CF	1	21 – 118	15,5
	2	362 – 620	50,7
CM	1	22 – 116	6
	2	335 – 567	22,5
CMF	1	22 – 94	4
	2	376 – 625	15

A Tabela A1 explicita os resultados de perda de massa das amostras dos dois eventos visualizados em função da faixa de temperatura. Na amostra CA

é observado perda de massa no primeiro evento de 15 % referente a água fisissorvida. O catalisador CF apresenta comportamento semelhante ao CA, enquanto no CM e CMF a quantidade de água fisissorvida é menor. Isto pode sugerir que a quantidade de água fisissorvida é diretamente proporcional a quantidade de carvão presente nos catalisadores, portanto, o carvão é o fator determinante da quantidade de água fisissorvida.

O segundo evento mostrado na Tabela A2 é decorrente da decomposição térmica do carvão. A maior perda de massa é observada para o CA e CF, enquanto o CM e CMF menor quantidade de carvão. A explicação já foi discutida no 4º e 5º parágrafo dessa seção.