



EMPREGO DO CATALISADOR BIFUNCIONAL Cu/NbOPO_4 PARA PRODUÇÃO DE ÁCIDO LEVULÍNICO A PARTIR DE FURFURAL

Palavras-Chave: FOSFATO DE NIÓBIO, ÁLCOOL FURFURÍLICO, BIOMASSA

Autores(as):

SAMUEL ROZADOS DE SOUZA, FEQ - UNICAMP

MSc. MAYRA MARTINELLI COSTA, FEQ - UNICAMP

Dra. SILVIA FERNANDA MOYA, FEQ - UNICAMP

Prof. Dr. RAPHAEL SOEIRO SUPPINO, FEQ - UNICAMP

INTRODUÇÃO:

Alternativas mais sustentáveis têm sido buscadas com o intuito de diminuir o impacto ambiental da produção de combustíveis fósseis (Ahmed et al., 2021). Neste tópico, a biomassa ganha bastante evidência, uma vez que é um produto de baixo custo, renovável e abundante. Ela pode ser convertida em hemicelulose e hidrolisada em açúcares, por sua vez desidratados a furfural (Hoydonkx et al., 2007). Um processo importante relacionado a essa molécula é sua hidrogenação a álcool furfurílico, pois 60% do furfural produzido mundialmente é empregado com esta finalidade (Khemthong et al., 2021).

Partindo-se do álcool furfurílico em presença de um catalisador ácido, há diversas reações que podem ser conduzidas com água e álcoois. Na presença de água, ocorre a reação de hidrólise do álcool furfurílico formando ácido levulínico (Mariscal et al., 2016). Este composto, por sua vez, pode sofrer desidratação formando anélica lactonas (α e β) (Shivhare et al., 2021). Já o uso de 2-propanol como solvente pode favorecer a ocorrência de reações de alcoólise do álcool furfurílico e esterificação do ácido levulínico, ambas formando levulinato de isopropila (Bhat et al., 2021). Um outro aspecto relevante é a formação de éteres e oligômeros, como por exemplo éter difurfurílico, obtido a partir da junção de duas moléculas de álcool furfurílico (Jackson et al., 2018). Finalmente, em meio aquoso, é comum o rearranjo da molécula de álcool furfurílico em 4-hidroxi-2-ciclopentanona, precursor da ciclopentanona (Mariscal et al., 2016). Desse modo, esse sistema possui diversas vertentes e a seletividade recai em fatores como as características do catalisador e as condições reacionais empregadas.

A escolha do catalisador deste projeto baseou-se em suas propriedades físico-químicas, disponibilidade e inovação. O Brasil é o maior produtor de nióbio do mundo, sendo responsável por 88% da produção global (U.S. Geological Survey, 2019). O fosfato de nióbio (NbOPO_4) apresenta características texturais e estruturais favoráveis ao desenvolvimento das reações de interesse, incluindo composição rica em sítios ácidos, alta área superficial específica e volume de poros (Kang et al., 2021). Já o uso do cobre é vantajoso devido a sua abundância e preço acessível, além de ser altamente seletivo na hidrogenação do furfural a álcool furfurílico (Costa, 2021). Desse modo, o catalisador Cu/NbOPO_4 pode ser considerado bifuncional, pois contém sítios metálicos e ácidos em sua estrutura, responsáveis por catalisar as etapas de hidrogenação de furfural a álcool furfurílico e sua posterior hidrólise a ácido levulínico, respectivamente (Robinson et al., 2016).

O projeto teve como objetivo inicial investigar a conversão direta do furfural em ácido levulínico. No entanto, uma vez realizadas reações de conversão de álcool furfurílico na presença de NbOPO_4 , percebeu-se que os sítios ácidos favorecem a geração de diversos produtos, dentre os quais o ácido levulínico é um contribuinte minoritário. Como esse projeto possui um caráter exploratório, optou-se por avaliar primeiramente a influência da calcinação do NbOPO_4 a 400°C , explorando quais seriam as rotas reacionais favorecidas, para futuramente viabilizar seu uso como suporte em catalisadores metálicos. Na data de escrita deste documento, anterior à finalização da vigência do projeto, pretende-se ainda realizar as reações de hidrogenação de furfural com os catalisadores de Cu/NbOPO_4 , explorando seu caráter bifuncional. Portanto, os resultados relativos às análises de caracterização e às reações com os catalisadores de Cu serão posteriormente incluídos no Relatório Final apresentado ao PIBIC, assim como no pôster apresentado no XXXI Congresso de Iniciação Científica da UNICAMP.

METODOLOGIA:

Síntese e caracterização dos catalisadores

Nesta pesquisa, utilizou-se o fosfato de nióbio hidratado ($\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) fornecido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM). Este sólido recebeu a denominação “*in natura*”. O tratamento térmico consistiu em calcinar o sólido a 400°C por 4 h, com rampa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, sob fluxo de ar sintético de $80 \text{ mL}/\text{min}$. Este procedimento teve o objetivo de conferir maior estabilidade térmica ao material e remover a água residual presente na estrutura.

A síntese do catalisador bifuncional Cu/NbOPO_4 foi realizada por meio do método de impregnação úmida, seguindo o procedimento descrito por Suppino et al. (2016). Uma solução de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ foi adicionada a uma suspensão agitada do suporte. O sistema foi aquecido até atingir 80°C para facilitar a difusão das partículas de cobre nos poros do suporte. Gradualmente, adicionou-se uma solução de $0,5 \text{ M NH}_4\text{OH}$ para ajustar o pH para 8. A suspensão foi agitada nessas condições por 2 horas. O produto obtido foi filtrado à quente usando um funil de Büchner e, posteriormente, seco por 24 horas a 120°C . Para finalizar, o sólido foi macerado e armazenado em um dessecador. Foram utilizados teores mássicos de Cu de 5% e 10%.

Após a etapa de impregnação, o catalisador foi calcinado nas mesmas condições do suporte, garantindo que o precursor metálico fosse convertido em óxido. Em seguida, realizou-se a etapa de redução do catalisador. O sólido foi colocado em um tubo de quartzo acoplado a um controlador e aquecido por uma resistência elétrica, sob fluxo de $60 \text{ mL}/\text{min}$ de H_2 . A taxa de aquecimento foi de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ até atingir a temperatura de 400°C , mantida por 120 minutos. Após a redução, uma etapa de passivação foi conduzida para minimizar a oxidação do metal na presença do oxigênio atmosférico. Nessa etapa, aplicou-se um fluxo de $10 \text{ mL}/\text{min}$ de ar sintético e $90 \text{ mL}/\text{min}$ de N_2 à temperatura ambiente na amostra, durante a noite. Os catalisadores de Cu já foram sintetizados e, conforme explicado na Introdução, os resultados relativos a esses materiais serão posteriormente incluídos nas próximas publicações referentes a este projeto.

Em posse dos sólidos NbOPO_4 *in natura* e NbOPO_4 calcinado a 400°C , testes reacionais foram realizados para avaliar a influência do tratamento térmico no desempenho catalítico deste sólido. Os catalisadores foram submetidos a diferentes métodos de caracterização, presentes na Tabela 1, objetivando-se a identificação e a análise de suas características texturais e estruturais.

Tabela 1: Informações sobre os métodos de caracterização empregados

Método	Condições empregadas
Análise termogravimétrica (TGA)	Equipamento: modelo TGA-50, marca Shimadzu. 10 mg de NbOPO_4 <i>in natura</i> , fluxo de $50 \text{ mL}/\text{min}$ de ar sintético, taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.
Calorimetria de varredura diferencial (DSC)	Equipamento: modelo DSC 1, marca Mettler. 12 mg de NbOPO_4 <i>in natura</i> , fluxo de $50 \text{ mL}/\text{min}$ de N_2 , taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.
Dessorção de amônia a temperatura programada (TPD- NH_3)	Equipamento: modelo Autochem II 2920, marca Micromeritics. 50 mg de NbOPO_4 <i>in natura</i> e calcinado a 400°C . Pré-tratamento: $30 \text{ mL}/\text{min}$ He, $30\text{-}400^\circ\text{C}$ a $20^\circ\text{C}/\text{min}$, 400°C por 30 min . Adsorção de NH_3 : fluxo de NH_3/He 4% molar a $30 \text{ mL}/\text{min}$, 100°C por 1 h . Purga: $30 \text{ mL}/\text{min}$ He, 100°C por 30 min . Dessorção: $30 \text{ mL}/\text{min}$ He, $100\text{-}500^\circ\text{C}$ a $20^\circ\text{C}/\text{min}$, 500°C por 30 min .
Difração de raios X (DRX)	Equipamento: modelo X'Pert-MPD, marca Philips Analytical X Ray. $0,5 \text{ g}$ de NbOPO_4 calcinado a 400°C . Radiação $\text{K}\alpha$ do cobre com $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$. Passo $0,02^\circ$, voltagem 40 kV , corrente 40 mA , velocidade de varredura $0,04^\circ/\text{s}$ e tempo $0,5 \text{ s}/\text{passo}$.
Fisissorção de N_2 (métodos BET e BJH)	Equipamento: modelo ASAP 2000 Plus, marca Micromeritics. $0,5 \text{ g}$ de NbOPO_4 calcinado a 400°C . Condicionamento em estufa a 105°C por 12 h , pré-tratamento a 200°C por 6 h . Pressões parciais obtidas em 65 pontos com tempo de equilíbrio de 10 s .

Condições empregadas na reação e quantificação

Com o intuito de avaliar a influência da calcinação do sólido, foram realizadas reações de conversão do álcool furfurílico seguindo as condições descritas na Tabela 2, utilizando-se água e 2-propanol como solvente em proporção 1:3 (V/V). O composto metil-isobutil cetona (MIBK) foi utilizado como padrão interno para quantificação cromatográfica.

Tabela 2: Condições reacionais empregadas nos testes catalíticos

Álcool furfurílico	0,7 ml \cong 0,8 g
2-propanol	60 ml \cong 47,2 g
Água	20 ml \cong 19,9 g
Metil-isobutil cetona	0,7 ml \cong 0,6 g
Massa de catalisador	0,4 g
Agitação	600 rpm
Temperatura	120°C
Pressão de N ₂	1,5 MPa

As alíquotas coletadas ao longo da reação foram quantificadas em um cromatógrafo a gás modelo HP-5890 series II, equipado com detector FID. Utilizou-se uma coluna capilar modelo OV-5 (composição 5% difenil e 95% dimetilpolisiloxano). Também foram efetuadas análises em um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas (CG-MS), modelo Agilent 5975C com coluna capilar equivalente, para identificação dos produtos presentes. Utilizando-se como base as proporções das áreas dos picos identificados no cromatograma correspondente, a análise quantitativa foi validada através da calibração com um padrão de ácido levulínico.

As Equações 1 e 2 mostram os cálculos de conversão (X) e seletividade (S) considerados, nas quais $C_{R,0}$ é a concentração inicial de reagente, C_R é a concentração de reagente em um determinado tempo e ΔC_P é a quantidade de produto formada desde o início da reação.

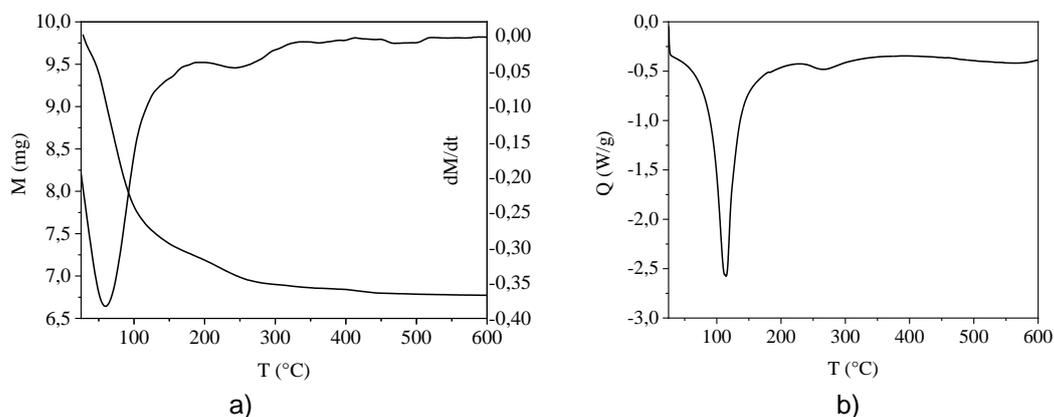
$$X = \frac{\text{mols de reagente que reagem}}{\text{mols de reagente inicial}} = \frac{C_{R,0} - C_R}{C_{R,0}} \quad (1)$$

$$S = \frac{\text{mols de produto formado}}{\text{mols de reagente que reagem}} = \frac{\Delta C_P}{C_{R,0} - C_R} \quad (2)$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Com o intuito de avaliar a variação de massa do NbOPO₄.nH₂O em função da temperatura e do tempo, foram feitas análises de TGA (Figura 1a) e DSC (Figura 1b):

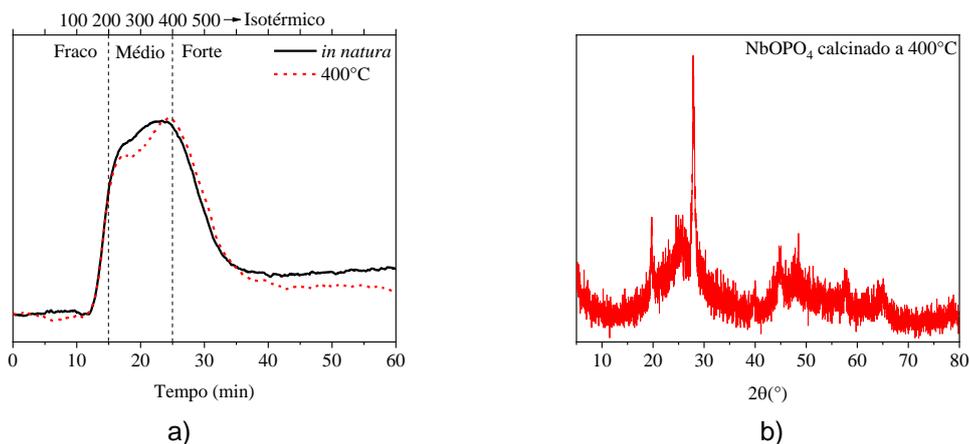
Figura 1: Resultados de a) TGA e b) DSC para o NbOPO₄ *in natura*.



A análise de TGA evidenciou uma notável dessorção de moléculas de água com menor interação com a matriz, uma vez que foram dessorvidas em temperatura entre 0 e 150°C, sendo tal fenômeno correlacionado ao pico negativo no gráfico de DSC, o qual caracteriza um evento endotérmico. Posteriormente, identificou-se no TGA uma dessorção de moléculas de água fortemente ligadas à matriz, evidenciada no DSC por um pequeno pico negativo, entre 200 e 300°C (Bruque, 1987; Pereira, 2010). Paralelamente, não foram observados eventos indicativos de cristalização do sólido até 600°C, já que não há presença de picos que representem eventos exotérmicos no DSC. Com isso, a temperatura de 400°C pareceu adequada para a retirada de água da estrutura sem cristalizar o sólido e foi adotada para a calcinação do material. A análise térmica mostra uma perda de massa em concordância com o observado na calcinação (\approx 30%).

Na Figura 2, estão presentes os gráficos referentes às análises de TPD-NH₃ (Figura 2a) e DRX (Figura 2b). A análise de TPD-NH₃ traz informações sobre a acidez dos sólidos *in natura* e calcinado a 400°C enquanto a análise DRX contém informações sobre o grau de cristalinidade adquirido após a calcinação.

Figura 2: Resultados de a) TPD-NH₃ e b) DRX para o NbOPO₄.



Os perfis de acidez demonstram que a calcinação não induziu mudanças significativas ao NbOPO₄, uma vez que os valores de acidez total foram 962 μmol NH₃/g e 1019 μmol NH₃/g para os sólidos *in natura* e calcinado, respectivamente. Foram encontradas três regiões, as quais são relacionadas aos sítios ácidos de força fraca, média e forte (Berteau; Delmon, 1989), e a calcinação parece privilegiar a permanência de sítios de maior força, ainda que as mudanças tenham sido discretas. É também interessante comparar a acidez do NbOPO₄ frente a um sólido de composição similar e tipicamente utilizado como catalisador ácido, óxido de nióbio (Nb₂O₅). O NbOPO₄ calcinado a 400°C apresentou maior acidez total do que o Nb₂O₅ calcinado a 400°C (676 μmol NH₃/g), sólido preparado anteriormente pelo grupo (Costa, 2021). Este resultado era esperado, uma vez que o fosfato de nióbio deve ser capaz de manter grande parte de sua acidez mesmo após tratamentos térmicos a altas temperaturas, diferente do óxido de nióbio (Florentino et al., 1992).

Os resultados de DRX são essenciais, visto que o NbOPO₄ apresenta um comportamento complexo do ponto de vista de transição cristalina (Nowak; Ziolek, 1999). Entretanto, a análise revela que o sólido calcinado possui um grau de cristalinidade baixo, o que indica que ele se encontra predominantemente não-cristalino e a calcinação não alterou essa característica.

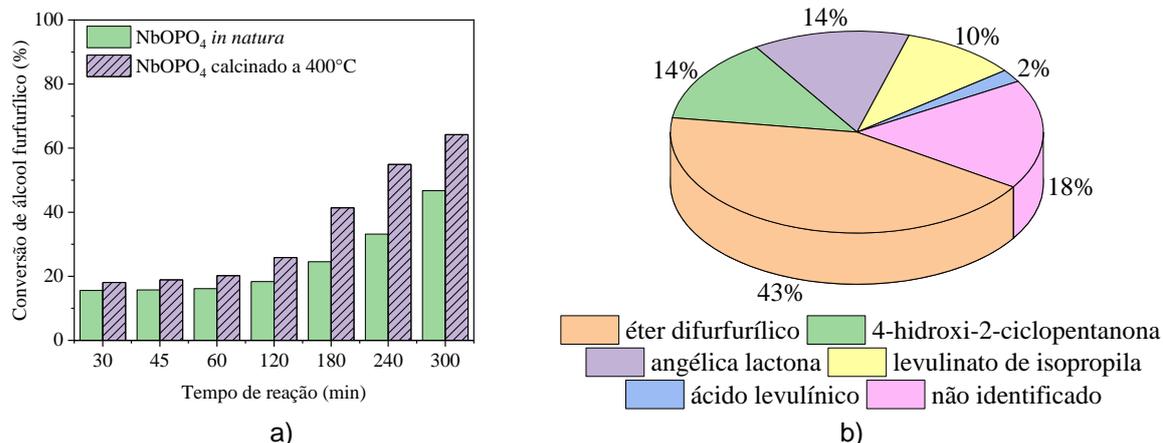
Na Tabela 3 são apresentados os dados coletados através da análise de fisissorção de N₂, também para o sólido calcinado a 400°C. Foi possível verificar que a área superficial específica do NbOPO₄ está de acordo com o reportado por Florentino et al. (1992) (próximo de 140 m²/g).

Tabela 3: Resultados de fisissorção de N₂ para o NbOPO₄ calcinado a 400°C

Material	Área superficial específica (m ² /g)	Volume total de poros (cm ³ /g)	Diâmetro médio de poros (nm)
NbOPO ₄	153	0,32	8,4

Na Figura 3a, encontram-se os resultados da conversão de álcool furfurílico com NbOPO₄ *in natura* e calcinado a 400°C. Na Figura 3b, são apresentados os valores de seletividade aos principais produtos identificados após 5 horas de reação. O gráfico corresponde à seletividade do catalisador calcinado a 400°C, porém os valores encontrados para o catalisador *in natura* são essencialmente os mesmos, com desvios de até 1%.

Figura 3: a) Conversão de álcool furfurílico para as reações com NbOPO₄ *in natura* e calcinado a 400°C. b) Seletividade aos principais produtos identificados após 5 horas de reação, para o catalisador calcinado a 400°C.



Mesmo após o tratamento térmico a 400°C, o sólido calcinado não demonstrou perda de atividade catalítica, sendo até mesmo evidenciado um aumento na conversão de 17% em relação ao suporte *in natura*. O resultado do TPD-NH₃ sugere que a acidez total do material se mantém praticamente intacta após a calcinação, sendo também privilegiada a formação de sítios ácidos de natureza forte, que podem ser favoráveis à atividade neste sistema reacional (Zhao et al., 2020). Ressalta-se que esse aspecto será investigado em maior profundidade em projetos que estão em andamento no grupo de pesquisa.

Já com relação aos produtos formados, as análises em CG-MS sugerem a presença de éter difurfúrico, α -angélica lactona, 4-hidroxi-2-ciclopentanona, levulinato de isopropila e ácido levulínico. O fato de que a distribuição destes produtos em meio reacional foi essencialmente a mesma para os sólidos *in natura* e calcinado a 400°C comprova a similaridade das propriedades do material antes e depois do tratamento térmico. Conforme discutido, a presença dos produtos anteriormente citados é justificada pela atividade dos sítios ácidos do NbOPO₄, na presença de água e/ou 2-propanol, que atuaram como reagentes em meio reacional. Contudo, não é possível descartar a formação de produtos sólidos (huminas) e de outros produtos líquidos minoritários.

CONCLUSÕES:

O fosfato de nióbio calcinado a 400°C possui características físico-químicas favoráveis a seu uso como catalisador, incluindo a retirada de água da estrutura, baixo grau de cristalização, alta área superficial específica e permanência dos sítios ácidos superficiais. As reações mostram que o tratamento térmico não prejudicou a atividade do catalisador, e a distribuição de produtos foi muito similar para os dois casos avaliados. Os resultados deste trabalho também viabilizam o uso do NbOPO₄ calcinado como suporte em catalisadores metálicos, como será explorado na última etapa do projeto.

BIBLIOGRAFIA

- AHMED I, ZIA MA, AFZAL H, AHMED S, AHMAD M, Socio-economic and environmental impacts of biomass valorisation: A strategic drive for sustainable bioeconomy. *Sustainability*, v. 13, p. 1–32, 2021.
- BERTEAU P, DELMON B, Modified aluminas: Relationship between activity in 1-butanol dehydration and acidity measured by NH₃ TPD. *Catal. Today*, v. 5, p. 121-137, 1989.
- BHAT NS, MAL SS, DUTTA S, Recent advances in the preparation of levulinic esters from biomass-derived furanic and levulinic chemical platforms using heteropoly acid (HPA) catalysts. *Mol. Catal.*, v. 505, 111484, 2021.
- BRUQUE S, MARTINEZ-LARA M, MORENO-REAL L, JIMENEZ-LOPEZ A, CASAL B, RUIZ-HITZKY E, SANZ J, Characterization of the interlayer water in niobyl phosphate hydrates by IR and NMR spectroscopies. *Inorg. Chem.*, v. 26, p. 847-850, 1987.
- COSTA, Mayra Martinelli. Emprego da nióbia como suporte em catalisadores para hidrogenação de furfural a álcool furfúrico em fase líquida. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2021.
- FLORENTINO A, CARTRAUD P, MAGNOUX P, GUISET M, Textural, acidic and catalytic properties of niobium phosphate and of niobium oxide: Influence of the pretreatment temperature. *Appl. Catal. A Gen.*, v. 89, n. 2, p. 143–153, 1992.
- HOYDONCKX HE, VAN RHIJN WM, VAN RHIJN DE Vos, JACOBS PA, Furfural and derivatives. *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.*, 2007.
- JACKSON MA, WHITE MG, HAASCH RT, PETERSON SC, BLACKBURN JA, Hydrogenation of furfural at the dynamic Cu surface of CuO/CeO₂/Al₂O₃ in a vapor phase packed bed reactor. *Mol. Catal.*, v. 445, p. 124–132, 2018.
- KANG S, MIAO R, GUO J, FU J, Sustainable production of fuels and chemicals from biomass over niobium-based catalysts: A review. *Catal. Today*, v. 374, p. 61–76, 2021.
- KHEMTHONG P, YIMSUKANAN C, NARKKUN T, SRIFA A, WITON T, PONGCHAIPHOL S, KIATPHUENGPORN, S, FAUNGNAWAKIJ K, Advances in catalytic production of value-added biochemicals and biofuels via furfural platform derived lignocellulosic biomass. *Biomass Bioenerg.*, v. 148, 106033, 2021.
- MARISCAL R, MAIRELES-TORRES P, OJEDA M, SÁDABA I, LÓPEZ GRANADOS M, Furfural: a renewable and versatile platform molecule for the synthesis of chemicals and fuels. *Energy Environ. Sci.*, v. 9, n. 4, p. 1144–1189, 2016.
- NOWAK I, ZIOLEK M, Niobium compounds: Preparation, characterization, and application in heterogeneous catalysis. *Chem. Rev.*, v. 99, n. 12, p. 3603–3624, 1999.
- PEREIRA PHF, VOORWALD HCJ, CIOFFI MOH, DA SILVA MLCP, Preparation and characterization of cellulose/hydrous niobium phosphate hybrid. *Bioresources*, v. 5, n. 2, p. 1010-1021, 2010.
- ROBINSON AM, HENSLEY JE, MEDLIN JW, Bifunctional catalysts for upgrading of biomass-derived oxygenates: A review. *ACS Catal.*, v. 6, p. 5026–5043, 2016.
- SHIVHARE A, KUMAR A, SRIVASTAVA R, Metal phosphate catalysts to upgrade lignocellulose biomass into value-added chemicals and biofuels. *Green Chem.*, v. 23, n. 11, p. 3818–3841, 2021.
- SUPPINO RS, LANDERS R, COBO AJG, Influence of noble metals (Pd, Pt) on the performance of Ru/Al₂O₃ based catalysts for toluene hydrogenation in liquid phase. *Appl. Catal. A Gen.*, v. 525, p. 41–49, 2016.
- U.S. GEOLOGICAL SURVEY. Mineral commodity summaries. Virginia, 204 p., 2019.
- ZHAO H, HU X, HAO J, LI N, ZHI K, HE R, WANG Y, ZHOU H, LIU Q, An efficient bifunctional Ru-NbOPO₄ catalyst for the hydrodeoxygenation of aromatic ethers, phenols and real bio-oil. *Appl. Catal. A Gen.*, v. 591, 117378, 2020.