

Desempenho de catalisadores de Cu e Re suportados em ZrO₂ na hidroxigenação do furfural

Claudio R. A. de Abreu¹, Rodrigo P. F. Bonfim¹, Marcelo E. H. M. da Costa², Priscilla M. de Souza¹, Fabio S. Toniolo^{1*}.

¹ Programa de Engenharia Química/COPPE/Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil.

² Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil.

* E-mail: toniolo@peq.coppe.ufrj.br.

Resumo/Abstract

RESUMO - Este trabalho explora o efeito da variação no teor de rênio (Re) sobre o desempenho de catalisadores de cobre (Cu) suportados em zircônia tetragonal (ZrO₂) na reação de hidroxigenação (HDO) do furfural. As análises de redução a temperatura programada (TPR) e de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) revelam uma interação sinérgica entre as espécies de Cu e Re, resultando na diminuição das temperaturas de redução de ambos os metais e na melhoria da redução dos óxidos de Re. Além disso, a presença de Re influencia a dispersão do Cu e modifica as propriedades ácidas dos catalisadores. Em teores mais elevados de Re, observa-se a cobertura parcial da superfície do Cu. Testes catalíticos demonstram que a distribuição de produtos é fortemente afetada pelo teor de Re. Notadamente, o menor teor de Re (0,5 % em massa) resulta em até 80 % de seletividade para o 2-metilfuran (2-MF). Embora os catalisadores 5Cu-5Re e 5Cu-2Re apresentem seletividades igualmente altas (95 % e 98 %, respectivamente), as vantagens econômicas associadas ao menor uso de Re tornam o catalisador com menor carga uma opção mais atrativa para aplicações industriais.

Palavras-chave: hidroxigenação, furfural, cobre, rênio, zircônia.

ABSTRACT - This work explores the effect of varying rhenium (Re) loadings on the performance of copper (Cu) catalysts supported on tetragonal zirconia (ZrO₂) for the hydrodeoxygenation (HDO) of furfural. H₂-temperature programmed reduction (H₂-TPR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analyses reveal a synergistic interaction between Cu and Re species, resulting in lower reduction temperatures for both metals and improved reduction of Re oxides. Moreover, the presence of Re influences Cu dispersion and modifies the acidic properties of the catalysts. At higher Re loadings, partial coverage of the Cu surface is observed. Catalytic tests show that product distribution is strongly affected by the Re content. Notably, the lowest Re loading (0.5 wt %) yields up to 80 % selectivity for 2-methylfuran (2-MF). Although the 5Cu-5Re and 5Cu-2Re catalysts achieve similarly high selectivities (95 % and 98 %, respectively), the economic advantages of reduced Re usage make the lower-loading catalyst a more attractive option for industrial applications.

Keywords: hydrodeoxygenation, furfural, copper, rhenium, zirconia.

Introdução

A crescente demanda por fontes de energia sustentáveis e de menor impacto ambiental tem impulsionado a busca por rotas alternativas à produção de combustíveis e produtos químicos, destacando-se a utilização da biomassa lignocelulósica como matéria-prima renovável e abundante [1]. Dentre os derivados dessa biomassa, o furfural (FAL) se destaca como uma molécula-plataforma versátil, obtida a partir da hemicelulose de resíduos agrícolas e florestais. O FAL pode ser convertido em diversos compostos de valor agregado, como o 2-metilfurano (2-MF), um composto altamente promissor como biocombustível, devido ao seu elevado número de octanagem, baixa solubilidade em água, alta densidade energética e boa miscibilidade com a gasolina [2].

A produção de 2-MF a partir do FAL ocorre predominantemente por meio da hidroxigenação (HDO), um processo catalítico que promove a remoção seletiva de grupos oxigenados (como carbonilas e hidroxilas) via hidrogenação e subsequente eliminação de oxigênio na forma de água. A HDO desempenha papel fundamental na atualização de biocompostos, convertendo-os em hidrocarbonetos estáveis e compatíveis com os combustíveis fósseis, o que é essencial para a inserção de biocombustíveis na matriz energética de forma eficiente e segura. Aplicações práticas incluem o uso do 2-MF como aditivo em misturas comerciais de gasolina ou como componente principal em combustíveis alternativos para motores de ignição por faísca, contribuindo para a redução

das emissões de gases de efeito estufa e da dependência de petróleo [2].

Entretanto, a conversão seletiva do furfural em 2-MF pode ser prejudicada por reações paralelas indesejadas, como polimerizações, condensações e hidrogenações excessivas, que levam à formação de subprodutos e desativação do catalisador. Por isso, o desenvolvimento de catalisadores altamente seletivos e ativos é crucial para a viabilidade do processo. Catalisadores à base de cobre (Cu) têm sido amplamente estudados por sua alta seletividade na formação de 2-MF, mas apresentam baixa atividade intrínseca em reações de HDO [3].

Nesse contexto, a utilização de catalisadores bimetálicos, especialmente os contendo rênio (Re), tem se mostrado uma estratégia eficaz para aumentar a atividade catalítica sem comprometer a seletividade. A introdução de Re pode melhorar a redutibilidade e promover a dispersão de espécies ativas, além de modificar as propriedades eletrônicas do Cu. Suportes oxofílicos como o ZrO_2 também desempenham papel importante, pois favorecem a ativação de ligações C–O, facilitando a desoxigenação seletiva [4,5].

Neste sentido, este trabalho avalia o desempenho de catalisadores bimetálicos Cu–Re suportados em ZrO_2 , com diferentes teores de Re, na reação de HDO do furfural em fase líquida, buscando compreender os efeitos sinérgicos entre os metais e a influência da composição na atividade e seletividade do sistema catalítico.

Experimental

Síntese do Suporte.

O suporte de ZrO_2 foi sintetizado pelo método hidrotérmico [6]. Duas soluções foram preparadas separadamente: a solução A, contendo 0,02 mol de $ZrO(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$ em água deionizada, e a solução B, com 0,30 mol de $NaBH_4$ também em água deionizada. As soluções foram adicionadas simultaneamente a um reator batelada, sob agitação, formando uma suspensão branca que foi envelhecida a 150 °C por 12 h. Após o resfriamento, o material foi lavado com água e etanol, seco a 110 °C por 12 h e, por fim, calcinado a 400 °C por 8 h, sendo então denominado ZrO_2 .

Síntese dos Catalisadores.

Catalisadores monometálicos com 5,0 % em massa de Cu ou Re foram preparados por impregnação ao ponto úmido. Já os catalisadores bimetálicos, contendo 5,0 % de Cu e diferentes teores de Re (0,5–5,0 %), foram obtidos por co-impregnação ao ponto úmido. Utilizaram-se como precursores $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ e Re_2O_7 . Após a impregnação, as amostras foram secas a 110 °C por 12 h e calcinadas a 400 °C por 4 h sob fluxo de ar (60 mL min^{-1}). Todos os catalisadores foram então reduzidos a 400 °C por 1 h sob fluxo de H_2 puro (50 mL min^{-1}). As amostras foram

nomeadas conforme a carga metálica: 5Cu, 5Re, 5Cu-0,5Re, 5Cu-1Re, 5Cu-2Re e 5Cu-5Re.

Caracterização dos Materiais.

Os catalisadores foram caracterizados por diversas técnicas. A composição química foi determinada por ICP-OES. As propriedades texturais foram avaliadas por adsorção de N_2 a 77 K. A estrutura cristalina foi analisada por DRX. A acidez foi investigada por FTIR com piridina adsorvida (DRIFTS). A redutibilidade dos catalisadores foi estudada por redução programada com H_2 (TPR). A dispersão de Cu foi determinada por quimissorção de N_2O . A análise de XPS foi utilizada para avaliar o estado de oxidação e a composição superficial dos elementos.

Testes Catalíticos.

Os testes catalíticos foram realizados em um reator Parr (modelo 4561) equipado com um controlador eletrônico de temperatura e agitador magnético, utilizando uma solução 0,05 M de FAL (99 %) em 2-PrOH e 100 mg do catalisador reduzido. Após o carregamento, o sistema foi selado, pressurizado com N_2 , purgado três vezes e aquecido até a temperatura desejada, dando início à reação. Ao final, o reator foi resfriado até temperatura ambiente e a fase líquida foi coletada para análise por cromatografia gasosa (modelo Shimadzu 7890-5975C) equipada com uma coluna HP-5 ($30m \times 0,25 \text{ mm}$, $0,25 \mu\text{m}$) e um detector de ionização de chama (FID). A quantificação dos produtos foi realizada por meio de curvas de calibração.

Resultados e Discussão

Caracterização dos Materiais.

A composição química, as propriedades texturais e a dispersão de Cu do suporte e dos catalisadores são exibidas na Tabela 1.

Tabela 1. Composição química, propriedades texturais e dispersão de Cu do suporte e dos catalisadores.

Materiais	Teor (%m)		S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_p ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	D_{Cu} (%)
	Cu	Re			
ZrO_2	-	-	186	0.15	-
5Cu	5.2	-	130	0.13	15
5Cu-0,5Re	5.7	0.5	128	0.12	16
5Cu-1Re	5.3	0.8	117	0.11	16
5Cu-2Re	5.0	1.7	116	0.11	6
5Cu-5Re	5.1	4.1	110	0.10	2
5Re	-	4.3	145	0.14	-

A partir dos resultados de ICP-OES, a carga de Cu e Re nos catalisadores estava próxima aos valores teóricos (~5,0% em peso para Cu e 0,5–5,0% em peso para Re), indicando que o processo de (co)-impregnação foi eficaz.

Todos os catalisadores apresentaram isotermas de adsorção-dessorção de N₂ (não mostradas) do Tipo IV, com um loop de histerese do Tipo H2, típico de materiais mesoporosos com poros em formato de garrafa de tinta, de acordo com a IUPAC [7,8]. O suporte exibiu uma área superficial específica (S_{BET}) de 186 m² g⁻¹, um volume de poro (V_p) de 0,15 cm³ g⁻¹ e um diâmetro médio de poro (D_p) de 2,9 nm. Após a impregnação e calcinação, as amostras apresentaram áreas superficiais variando de 110 a 145 m² g⁻¹ e volumes de poro variando de 0,10 a 0,14 cm³ g⁻¹. Os procedimentos de impregnação e calcinação levaram a uma perda tanto na área específica quanto no volume de poro dos materiais. Entre os catalisadores monometálicos, a diminuição da área específica foi menor no catalisador de Re, indicando uma oclusão mínima de poros pelas partículas de Re. A amostra com maior teor metálico (5Cu–5Re) apresentou uma redução de aproximadamente 41 % na área específica, indicando que cargas mais elevadas favorecem a oclusão dos poros do suporte. Essa diminuição tanto da área quanto do volume dos poros foi atribuída ao bloqueio parcial dos mesoporos decorrente da deposição das partículas metálicas.

Os padrões de XRD das amostras após o procedimento de calcinação estão mostrados na Figura 1. Todas as amostras apresentaram linhas de difração nos mesmos ângulos 2 θ : 30,5, 35,2, 50,6, 60,3, 74,7 e 82,6°, que se referem aos planos (111), (200), (220), (311), (400) e (331) da fase tetragonal de ZrO₂ (JCPDS 88–1007) [9]. Além disso, todos os picos estavam centralizados nos mesmos ângulos e apresentaram a mesma intensidade. Nenhum pico de Cu ou Re foi identificado, o que significa que essas espécies têm um tamanho cristalino pequeno e podem estar altamente dispersas no suporte [10].

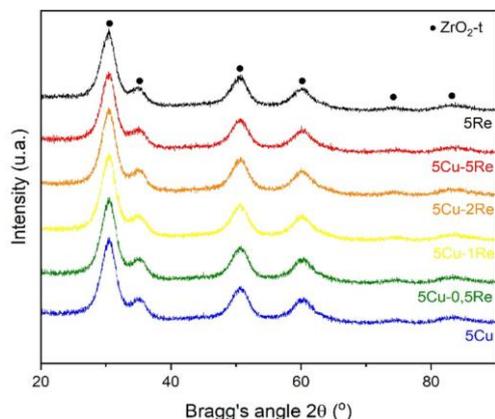


Figura 1. Difratoformas de DRX dos catalisadores.

Para investigar as propriedades ácidas de todos os catalisadores, foi utilizada a técnica de espectroscopia de infravermelho usando piridina como molécula sonda (IR-Py). Os sítios ácidos de Lewis (L) e Brønsted (B) aparecem a 1440 e 1540 cm⁻¹, respectivamente, e a acidez de ambos os sítios (L+B) a 1490 cm⁻¹ [11]. Na Figura 2, os espectros de infravermelho para a adsorção de piridina nas amostras são mostrados na região de 2000–1000 cm⁻¹. Os espectros de todos os catalisadores exibem bandas correspondentes aos sítios ácidos de Lewis (1445–1449 cm⁻¹) e Brønsted (1530–1580 cm⁻¹). Uma banda ampla foi observada em torno de 1600–1620 cm⁻¹, correspondente a um modo de acidez de Lewis associado aos metais. Observou-se que a intensidade da banda atribuída aos sítios ácidos de Lewis era mais prevalente na amostra com Cu. À medida que o teor de Re crescia, observava-se uma redução das bandas atribuídas aos sítios ácidos de Lewis, enquanto a banda relacionada aos sítios de Brønsted se tornava mais pronunciada.. A diminuição na acidez total foi atribuída ao bloqueio dos sítios de Lewis pela adição de Re.

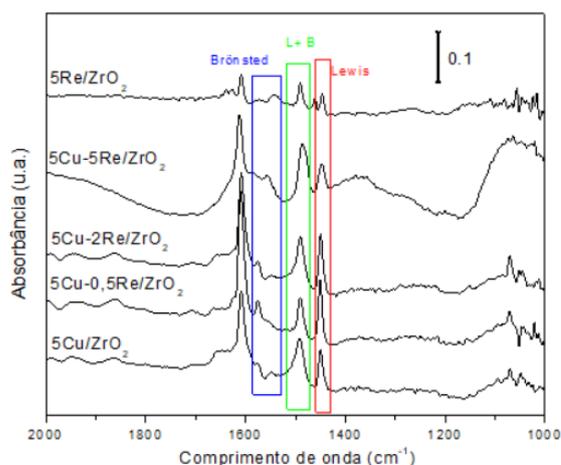


Figura 2. Espectro de DRIFTS de piridina adsorvida nos catalisadores.

Xiaoding *et al.* [12] e Vuurman *et al.* [13] estudaram o efeito do teor de Re na distribuição dos sítios ácidos de Lewis e Brønsted no catalisador Re/Al₂O₃. Foi constatado que a acidez de Brønsted aumentou com a quantidade de Re. De acordo com os autores, a deposição de óxido de rênio sobre a alumina gera acidez de Brønsted. A mesma tendência ocorre quando o ZrO₂ é utilizado como suporte em nosso trabalho. Turek *et al.* [14] propuseram que o aumento da acidez de Brønsted pela adição de óxido de Re ao suporte se deve à formação de duas ligações de ponte M-O no suporte, estabilizando o sítio de Brønsted.

Nas amostras 5Cu-0,5Re, 5Cu-2Re e 5Cu-5Re, houve uma diminuição na intensidade das bandas associadas aos sítios ácidos de Lewis a 1445 cm⁻¹, enquanto a intensidade

das bandas dos sítios ácidos de Brönsted crescia na região entre 1540 e 1580 cm^{-1} .

Em relação à força ácida, foi encontrado que todas as amostras com Cu até 5Cu-2Re exibem sítios ácidos de Lewis até 400 °C, com uma redução começando a 300 °C. Acima de 300 °C, os sítios ácidos de Brönsted permanecem inalterados, indicando sua natureza forte. Na amostra 5Cu-5Re, há uma inversão dos tipos de sítios mais fortes. A amostra 5Re exibiu comportamento diferente em comparação com as outras amostras. Ela apresenta acidez de Brönsted forte durante a adsorção, mas a 250 °C, os sítios de Brönsted já não estão mais presentes, deixando apenas os sítios ácidos de Lewis até 350 °C. A banda de adsorção de Re-Py a 1608 cm^{-1} diminuiu, e a 400 °C, observa-se a ausência de sítios ácidos do tipo Brönsted e também de Lewis.

Os perfis de redução de todas as amostras estão mostrados na Figura 3. É importante destacar que o ZrO_2 não exhibe consumo de hidrogênio na faixa de temperatura estudada. Portanto, todos os picos correspondem à redução das espécies Cu e Re [15].

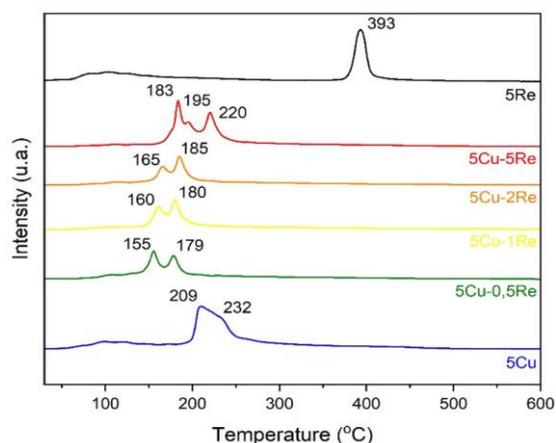


Figura 3. Perfil de redução dos catalisadores.

O catalisador 5Cu exibiu um pico principal a 209 °C com uma ombreira a 232 °C. Isso indica que a redução de CuO ocorreu em duas etapas distintas: inicialmente, ocorre a formação de Cu_2O , seguida pela conversão para Cu^0 [16]. Os catalisadores bimetálicos 5Cu-0,5Re, 5Cu-1Re e 5Cu-2Re exibiram dois picos: o primeiro ao redor de 155-165 °C e o segundo entre 179-185 °C. O primeiro pico pode ser atribuído à formação de Cu_2O , enquanto o segundo pico corresponde à conversão de Cu_2O para Cu^0 e à redução promovida do ReO_x por Cu^0 simultaneamente. É importante observar que a redução dos óxidos de Cu e Re nos catalisadores bimetálicos ocorreu a temperaturas mais baixas do que nos monometálicos, indicando que as partículas de óxido de Cu e Re estão em contato próximo.

Com um teor de 5 % de Re, o pico principal de redução se deslocou para temperaturas mais altas, indicando uma interação mais forte entre Cu e Re. O perfil de redução do catalisador 5Cu-5Re mostrou três picos de redução deslocados para temperaturas mais altas em 183, 195 e 220 °C, que podem ser atribuídos à redução das partículas de óxidos de Cu e Re em contato e das partículas isoladas de óxido de Re [17]. Em estudo semelhante, Wang *et al.* [18] ao avaliarem catalisadores Cu-ReO_x/SiO₂ com diferentes proporções entre os metais, constataram que a quantidade de óxidos de Cu crescia e a área associada à redução de Re se ampliava à medida que o teor de Re aumentava. Dessa forma, o deslocamento para temperaturas superiores com o acréscimo de Re reflete a presença de efeitos sinérgicos entre os metais, o que contribui para maior estabilidade da fase de Re sob condições redutivas.

A dispersão de Cu^0 , obtida pela técnica de quimissorção de N_2O , está resumida na Tabela 1. É importante notar que as espécies de Re não quimissorvem N_2O a 50 °C [8]. Catalisadores com até 1 % de Re apresentaram dispersão de Cu entre 15-16 %. No entanto, ao aumentar a carga de Re para 2 e 5 %, a dispersão caiu significativamente para 6-2 %. Isso ocorre devido à forte afinidade entre Cu e Re, o que faz com que espécies de Re migrem para a superfície das partículas de Cu, cobrindo-as. Essa cobertura reduz a capacidade de quimissorção de N_2O nas superfícies de Cu, resultando em menor dispersão.

As interações eletrônicas dos catalisadores 5Re, 5Cu-2Re e 5Cu-5Re reduzidos foram analisadas por XPS e os resultados estão apresentados na Tabela 2. Para todas as amostras, o Cu foi totalmente reduzido, ao contrário do Re. Ambos os catalisadores bimetálicos apresentaram uma maior quantidade de Re^0 , seguindo a ordem: 5Cu-2Re (23,9 %) > 5Cu-5Re (17,8 %) >> 5Re (2,1 %). Em geral, os resultados de XPS corroboraram com os dados de TPR: o Cu aumentou a redutibilidade do Re. Além disso, a menor razão atômica de Cu/Re na superfície do catalisador para 5Cu-5Re indica um possível recobrimento do Cu, corroborando também os resultados da quimissorção de N_2O .

Tabela 2. Distribuição das espécies de Re na superfície dos catalisadores obtida da decomposição dos espectros do nível central Re 4f e das razões atômicas superficiais dos catalisadores reduzidos.

Catalisador	Teor de Re (%)			Cu/Re
	Re^0	Re^{4+}	Re^{6+}	
5Cu-2Re	23.9	76.1	-	5.4
5Cu-5Re	17.8	74.8	7.4	3.4
5Re	2.1	97.9	-	-

Testes Catalíticos.

A seletividade foi fortemente influenciada pelo teor metálico, conforme mostrado na Figura. 4. O catalisador 5Cu apresentou menor seletividade para 2-MF (31 %) em comparação com o catalisador 5Re (68 %), e todos os catalisadores bimetalícos demonstraram seletividade superior em relação aos monometalícos (82–98 %): o aumento no teor de Re resultou em maior seletividade para 2-MF. Além disso, todos os catalisadores apresentaram baixa seletividade para álcool tetraidrofurfurílico (THFA) e 2-metiltetraidrofurano (2-MTHF), categorizados como "outros" (< 3 %).

O processo de obtenção do 2-MF a partir do FAL se inicia com a hidrogenação seletiva do grupo carbonila do FAL, catalisada por sítios metálicos, resultando na formação de FOL. Em seguida, ocorre a hidrogenólise em sítios ácidos de Lewis, convertendo o FOL em 2-MF por meio da quebra da ligação C–O. Dependendo das condições reacionais e das propriedades do catalisador, pode haver hidrogenação adicional do anel furânico, formando subprodutos como THFA e 2-MTHF. Esses subprodutos indicam uma hidrogenação mais profunda, que pode ser controlada ou minimizada por meio da otimização do ambiente catalítico e dos parâmetros reacionais [19]. Assim, para alcançar uma seletividade satisfatória para 2-MF, a conversão de FAL foi mantida em 100 %.

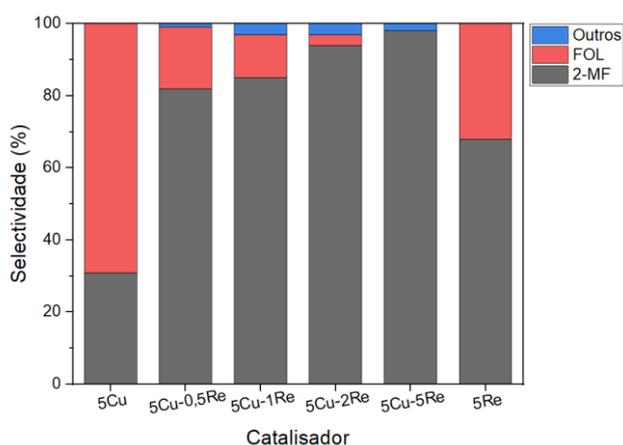


Figura 4. Influência do teor metálico sobre a seletividade dos catalisadores para a conversão do FAL.

Estudos anteriores baseados em DFT mostraram que a natureza do metal influencia fortemente a adsorção de compostos furânicos na superfície metálica, podendo ocorrer via o anel furânico, funções oxigenadas ou múltiplas ligações [20]. A interação do FAL com superfícies de Cu ocorre principalmente por meio da ligação do grupo aldeído com a superfície. Uma configuração inclinada é mais estável que a perpendicular devido a fatores estéricos e eletrônicos: a forte repulsão entre o anel furânico e a superfície de Cu

(111) resulta da sobreposição parcial entre a banda 3d dos átomos de Cu e os orbitais antiligantes do anel furânico. Essa repulsão torna instável e improvável a adsorção plana do FAL nas superfícies de Cu. Consequentemente, o grupo aldeído tende a reagir com átomos de hidrogênio adsorvidos, e esse modo de adsorção limita a hidrogenação adicional do anel furânico [21]. Como nossos resultados indicam hidrogenação seletiva do grupo carbonila em todos os catalisadores, pode-se inferir que, mesmo após a adição de Re, a configuração de adsorção preferencial permaneceu inclinada. Isso impediu a interação do anel furânico com o hidrogênio adsorvido, aumentando significativamente a seletividade para FOL e 2-MF.

Portanto, a distribuição de produtos foi significativamente afetada pela carga de Re. Mesmo uma pequena quantidade de Re (0,5 %) resultou em até 80 % de seletividade para 2-MF, destacando a sensibilidade do desempenho catalítico à concentração de Re. Como metal oxofílico, mesmo uma pequena adição de Re pode promover eficientemente reações de HDO, conforme já relatado na literatura para sistemas semelhantes (Cu-Re/Al₂O₃ e Cu-Re/SiO₂) [22].

Os catalisadores 5Cu-2Re e 5Cu-5Re apresentaram seletividades muito semelhantes e elevadas, alcançando 95 e 98 % de seletividade para 2-MF, respectivamente. No entanto, apesar do desempenho catalítico comparável, o fator econômico torna-se uma consideração crítica na escolha entre esses dois catalisadores. Devido ao alto custo do Re, o catalisador 5Cu-2Re apresenta-se como uma opção economicamente mais viável, sem comprometer a seletividade desejada. Isso o torna uma escolha mais atrativa para aplicações industriais, onde equilibrar desempenho e custo-benefício é essencial para a viabilidade em larga escala.

Dado seu desempenho promissor, o catalisador 5Cu-2Re foi selecionado para uma avaliação mais aprofundada em diferentes temperaturas e pressões de N₂, cujos resultados são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Influência da temperatura e da pressão reacionais na conversão de FAL para o catalisador 5Cu-2Re.

T (°C)	P N ₂ (bar)	Seletividade (%)		
		FOL	2-MF	Outros
180	30	77	22	1
200	30	28	69	3
220	30	3	94	3
220	20	2	96	2
220	10	4	92	4

Dentro da faixa de temperatura estudada (180–220 °C), observou-se uma tendência clara: à medida que a temperatura aumenta, a formação de 2-MF cresce significativamente, passando de 22 % a 180 °C para 95 % a 220 °C. Esse comportamento está de acordo com os

mecanismos de reação estabelecidos, pois temperaturas mais baixas favorecem reações de hidrogenação, enquanto temperaturas mais altas promovem reações de HDO. O aumento na formação de 2-MF em temperaturas elevadas pode ser atribuído à maior facilidade na quebra das ligações C–O, que se torna energeticamente mais favorável em temperaturas mais altas [23,24].

Analisando o efeito da pressão, nota-se que a conversão de FAL permaneceu em 100 % em todas as pressões testadas (10, 20 e 30 bar), sem variação significativa na seletividade para 2-MF, que variou de 92 a 95 %. Essa constância no desempenho é explicada pela natureza do sistema, que utiliza 2-PrOH como doador de hidrogênio. Como a fonte de hidrogênio não é gás H₂ externo, não se esperava que a variação da pressão de N₂ impactasse a conversão ou a seletividade, o que foi confirmado pelos resultados obtidos [23]. Esses dados reforçam ainda mais a eficiência e a robustez do catalisador 5Cu-2Re sob diferentes condições operacionais, tornando-o um forte candidato para aplicações industriais em que possam ocorrer variações de temperatura e pressão.

Por fim, a estabilidade do catalisador 5Cu-2Re foi avaliada por meio de testes de reciclo, com foco na sua aplicação em reações de HDO. Observou-se perda completa de atividade catalítica para o HDO após o primeiro ciclo, sendo formado apenas o produto de hidrogenação (FOL), sem ocorrência da formação de 2-MF.

Análises por ICP-OES revelaram lixiviação dos metais ativos Cu e Re, cujas concentrações caíram de 5 e 2 % para 2 e 0,8 %, respectivamente. Essa desativação foi atribuída à instabilidade do material frente às condições reacionais utilizadas e mostram que melhorias no método de síntese são necessárias em trabalhos futuros para garantir ancoragem mais eficiente das fases de Cu e Re sobre o suporte.

Conclusões

As análises de H₂-TPR e XPS revelaram que os catalisadores bimetalícos apresentam um efeito sinérgico entre Cu e Re que melhora as propriedades catalíticas. A distribuição dos produtos foi significativamente influenciada pelo teor de Re nos catalisadores. Em particular, a adição de uma pequena quantidade de Re (0,5 %) resultou em até 80 % de seletividade para 2-MF. Considerando o custo do Re, o catalisador 5Cu-2Re, com menor teor desse metal, apresenta-se como uma alternativa mais econômica, sem comprometer a seletividade desejada. No entanto, nota-se que a ancoragem dos metais à superfície da zircônia é insuficiente, sendo necessário investigar procedimentos de síntese que promovam uma fixação mais robusta de Cu e Re, visando maior estabilidade e viabilidade do catalisador para seu uso nas condições estudadas em larga escala.

Agradecimentos

Claudio R. A. de Abreu agradece ao CNPq pela bolsa concedida. Os autores também agradecem ao Laboratório Multiusuário de Difração de Raios X da UERJ pelas análises de DRX.

Referências

1. D. Weiping. *et al.*, *Green Energy and Environment*, **2023**, 8, 10–114.
2. V. Tony. *et al.*, *Catalysis Today*, **2021**, 367, 16–27.
3. M. Natalia. *et al.*, *Fuel*, **2016**, 186, 112–121.
4. T. Camila. *et al.*, *ChemCatChem*, **2017**, 9, 2850–2863.
5. R. Karen *et al.*, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2018**, 232, 213–231.
6. S. Yuewen *et al.*, *Green Energy and Environment*, **2021**, 6, 557–566.
7. T. Matthias *et al.*, *Pure and Applied Chemistry*, **2015**, 87, 1051–1069.
8. Z. Zekun *et al.*, *Dalton Transactions*, **2021**, 50, 2616–2626.
9. L. Jingge *et al.*, *Fuel*, **2020**, 263.
10. D. Zhongnan *et al.*, *Journal of Catalysis*, **2022**, 407, 241–252.
11. Z. Mohamed *et al.*, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2001**, 190, 261–274.
12. X. Xu; M. Johannes; B. Cornelis, *Journal of Chemical Society*, **1986**, 82, 2707–2718.
13. M. Vuurman *et al.*, *Journal of Molecular Catalysis*, **1992**, 76, 263–285.
14. T. Andrzej; W. Israel, *Journal of Physical Chemistry*, **1992**, 96, 5000–507.
15. W. Thongthai *et al.*, *Chemical Engineering Journal*, **2016**, 293, 327–336.
16. M. Adrian *et al.*, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2022**, 47, 25647–25661.
17. Z. Kuo *et al.*, *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, **2020**, 8, 16624–16636.
18. W. Xiaofei *et al.* “Synergistic effect for selective hydrodeoxygenation of anisole over Cu-ReOx/SiO₂”, *Catalysis Today*, **2021**, vol 365, pp. 223–234.
19. Z. Zhengliang *et al.*, *Applied Surface Science*, **2023**, 612.
20. C. Shuo *et al.*, *Chemical Reviews*, **2018**, 118, 11023–11117.
21. S. Surapas; R. Daniel, *Catalysis Letters*, **2011**, 141, 784–791.
22. C. Jirawat *et al.*, *Sustainable Energy and Fuels*, **2021**, 5, 1379–1393.
23. L. Jingjie *et al.*, *Journal of Catalysis*, **2022**, 413, 575–587.
24. K. Munsuree *et al.*, *Fuel Processing Technology*, **2021**, 214.