RUBENS WILLIAM DOS SANTOS LIMA

**Hidrodesoxigenação de bio-óleos utilizando catalisadores de níquel e
molibdênio suportados em sílica mesoporosa SBA-15**

**São Paulo
2017**

RUBENS WILLIAM DOS SANTOS LIMA

**Hidrodesoxigenação de bio-óleos utilizando catalisadores de níquel e
molibdênio suportados em sílica mesoporosa SBA-15**

**Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título Mestre em
Ciências**

**São Paulo
2017**

RUBENS WILLIAM DOS SANTOS LIMA

**Hidrodesoxigenação de bio-óleos utilizando catalisadores de níquel e
molibdênio suportados em sílica mesoporosa SBA-15**

**Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título Mestre em
Ciências**

**Área de concentração: Engenharia
Química**

**Orientadora: Prof. Dr. Rita Maria de
Brito Alves**

Co-orientador: Prof. Dr. Martin Schmal

**São Paulo
2017**

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

Lima, Rubens William dos Santos

Hidrodesoxigenação de bio-óleos utilizando catalisadores de níquel e molibdênio suportados em sílica mesoporosa SBA-15 / R. W. S. Lima – versão corr. -- São Paulo, 2017.

144 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1. Engenharia Química 2. Tecnologia Química 3. Catalisadores
I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II. t.

**A todos os estudantes de escolas
públicas do Brasil.**

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais e à minha família, que sempre apoiaram meus estudos, apesar de todas as adversidades.

Aos meus orientadores, Rita e Schmal, pelo carinho e pela confiança que depositaram em mim.

Aos meus colegas de laboratório, em especial ao Thiago Hower, pelo apoio e suporte durante todo o mestrado.

Ao meu caro Leonardo, que esteve sempre presente e ao meu lado nas horas de necessidade.

Aos meus amigos e amigas na POLI, cuja presença foi muito importante nesse período.

Aos meus amigos e amigas no Luminar e Templo Zu Lai, pelo carinho e preocupação que sempre tiveram comigo.

Aos membros do Núcleo de Catálise – NUCAT (COPPE-UFRJ), que me acolheram, ensinaram e auxiliaram nas análises químico-físicas em suas instalações, sempre cordiais e prestativos.

Aos membros do Grupo de Pesquisa em Química Ambiental – GPQA (IQ-USP) e do Departamento de Física Aplicada (IF-USP), pelo apoio em suas instalações de pesquisa e análise de materiais.

À agência CAPES, pela bolsa concedida durante o período de estudos.

O problema não é não ter emprego, é não ter força de vontade.

O problema não é não ser educado, mas não tentar aprender.

O problema não é não ter talento, mas não ter moral.

O problema não é fracassar, mas não ter esperança.

(Venerável Mestre Hsing Yün)

RESUMO

Uma das desvantagens dos bio-óleos precursores do biodiesel é a alta carga de compostos oxigenados que diminuem seu poder de combustão, reduzindo sua eficiência e inviabilizando seu uso em larga escala. Nesse contexto, o processo de hidrodesoxigenação (HDO) é relevante, dado que elimina esses compostos através de uma reação catalítica e, portanto, aumenta o poder calorífico do combustível. Neste trabalho, estudou-se a HDO do guaiacol (2-metoxifenol) como composto modelo dos bio-óleos derivados da biomassa e avaliou-se o desempenho de catalisadores de Ni e Mo no processo. Estudou-se a performance de um catalisador suportado em SBA-15 – um material mesoporoso de sílica de alta área superficial – em comparação a de um catalisador tradicional suportado em gama-alumina. Para tal, utilizou-se um sistema contínuo em fase gasosa e reator de leito fixo. Utilizaram-se técnicas de caracterização de catalisadores, como adsorção de N₂, MEV, MET, DRX, TPR-H₂, FTIR, TPO-O₂, Raman e TGA. Através das análises DRX e MET, comprovou-se que se formaram partículas de NiO e MoO₃ de menor tamanho e mais dispersas no caso do catalisador de SBA-15, devido à menor interação com o suporte e maior área superficial, o que resultou em um grau de redução de 91,6 % deste catalisador, em comparação a 73,4 % do outro, analisados por TPR-H₂. Os testes catalíticos mostraram que o catalisador de NiMo/SBA-15 supera o de alumina em termos de conversão no intervalo de 200 a 300 °C, com ciclohexeno e ciclohexano como principais produtos, em face à maior seletividade a catecol e fenol no NiMo/ γ -Al₂O₃. A 300 °C, o catalisador suportado em sílica alcançou taxas de 66,5 % para a HDO e 35,3 % HDA (hidrodesaromatização), enquanto o de alumina obteve somente 30,8 e 2,7 %, respectivamente. Finalmente, comprovou-se que o SBA-15 teve uma taxa de desativação por coque de 1,14 mg_{coque} g_{cat}⁻¹ h⁻¹, 31 % menor que a taxa do catalisador de alumina, cujos depósitos foram de carbono grafítico bem estruturado e irreversível. Em vista dos resultados obtidos, esta dissertação apresenta as rotas e mecanismos de reação do guaiacol nos catalisadores estudados, conhecimento que é relevante para o desenvolvimento e aprimoramento de futuros catalisadores da HDO.

Palavras-chave: Biocombustíveis. Hidrotratamento. Hidrodesoxigenação. HDO. Guaiacol. Catalisadores. SBA-15. Alumina.

ABSTRACT

A key disadvantage of the bio-oils precursors of biodiesel is the high load of oxygenated compounds that reduce their heat of combustion, dropping their efficiency and making them unfeasible on a large scale. In light of that, the hydrodeoxygenation process (HDO) is relevant, since it eliminates these compounds through a catalytic reaction, thus increasing the calorific value of the fuel. In this work, the HDO of guaiacol (2-methoxyphenol) as a model compound of the bio-oils derived from biomass was studied and the performance of Ni-Mo catalysts was evaluated. A catalyst supported on SBA-15 – a high surface area mesoporous silica material – was compared to a traditional gamma-alumina-supported catalyst. For this purpose, a continuous gas phase setup with fixed bed reactor was employed. The catalysts properties were identified by N₂ adsorption, SEM, TEM, XRD, H₂-TPR, FTIR, O₂-TPO, Raman and TGA techniques. Through XRD and TEM, it was verified that smaller and more dispersed NiO and MoO₃ particles were formed in the case of the SBA-15 catalyst, due to the lower interaction with the support and the greater surface area, which resulted in a degree of reduction of 91.6% for this catalyst, as opposed to 73.4% for the other one, both analyzed by H₂-TPR. The catalytic tests showed that the NiMo/SBA-15 outperforms the alumina catalyst in terms of conversion in the range of 200 to 300 °C, with cyclohexene and cyclohexane as main products, in contrast with major selectivity to catechol and phenol on NiMo/ γ -Al₂O₃. At 300 °C, the silica-supported catalyst achieved rates of 66.5% for HDO and 35.3% for HDA (hydrodearomatization), whereas alumina reached only 30.8 and 2.7%, respectively. Finally, it was shown that the SBA-15 catalyst had a coke deactivation rate of 1.14 mg_{coke} g_{cat}⁻¹ h⁻¹, 31% lower than the alumina catalyst, whose coke deposits consisted of well-structured irreversible graphitic carbon. In view of the results, this dissertation proposes the routes and reaction mechanisms of guaiacol on the studied catalysts, knowledge that is pertinent for the development and improvement of future HDO catalysts.

Keywords: Biofuels. Hydrotreatment. Hydrodeoxygenation. HDO. Guaiacol. Catalysts. SBA-15. Alumina.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Ciclo do carbono na utilização da biomassa como matéria prima de biocombustíveis.....	19
Figura 2.2 - Vantagens e desvantagens dos bio-óleos	20
Figura 2.3 - Compostos derivados do processamento da biomassa lignocelulósica.....	22
Figura 3.1 - Estrutura química da parede celular constituinte da biomassa	23
Figura 3.2 - Esquema de uma planta de produção de bio-óleos, via pirólise rápida	27
Figura 3.3 - Rotas de reação para a HDO do guaiacol em metais nobres e não-nobres	31
Figura 3.4 - Rotas de reação propostas para a HDO do guaiacol em catalisadores de NiCu/SiO ₂ -ZrO ₂ modificados com P e Mo	35
Figura 3.5 - Distribuição de produtos em catalisadores de Ni com diferentes proporções de sílica no suporte de zircônia	36
Figura 3.6 - Influência do suporte sobre a seletividade e conversão de catalisadores de Pt. (a) Suporte de sílica (b) suporte de zeólitas.....	37
Figura 3.7 – (a) Micrografia eletrônica de varredura do catalisador 5%Ru/CNT (b) Micrografia eletrônica de transmissão do catalisador 5%Ru/CNT.....	38
Figura 3.8 - (a) Micrografia eletrônica de transmissão do catalisador 5%Ru/CNT; (b) Mapeamento do elemento Ru; (c) Mapeamento do elemento C	39
Figura 3.9 - Micrografias dos catalisadores de 20% Mo ₂ C sobre CNF e CNT. À esquerda, os resultados da análise EDX dos elementos presentes e à direita, as imagens MEV. A sigla “Am” se refere ao precursor do Mo, o Molibdato de amônio	40
Figura 3.10 - Micrografias do suporte de sílica SBA-15 puro (a) e impregnado com Ni e Mo (b).....	40
Figura 3.11 - Rotas de reação para o catalisador de 5% Ni/SiO ₂ . Flechas sólidas indicam o caminho real mais provável e flechas descontínuas indicam a simplificação usada.	43
Figura 3.12 – Relação entre acidez total de um catalisador de Pd/HY e o coque produzido na HDO.....	43
Figura 3.13 – Relação entre a taxa de hidrodesoxigenação (HDO) e hidrodesaromatização (HDA) para diversos catalisadores de Ni e Co.....	45

Figura 3.14 - Mecanismo de reação proposto para a HDO do guaiacol em catalisadores de NiMo/ γ -Al ₂ O ₃ e CoMo/ γ -Al ₂ O ₃	47
Figura 3.15 - Evolução do número de publicações sobre a HDO do guaiacol	47
Figura 3.16 - Mecanismo de reação generalizado proposto para a HDO do guaiacol	52
Figura 3.17 - Mecanismo de reação proposto para catalisadores de Ni e Fe sobre nanotubos de carbono. (a) Ni/CNT; (b) (NiFe=5/1)/CNT; (c) Fe/CNT; (d) (Ni/Fe=1/5)/CNT.....	53
Figura 3.18 - Mecanismo de reação para catalisadores de aluminosilicato (entre colchetes os produtos intermediários de reação)	54
Figura 3.19 - Mecanismo de reação proposto para a formação de compostos metilados em suportes ácidos.....	55
Figura 3.20 - Mecanismo de reação para a HDO do guaiacol sobre catalisadores de Cu e Ni suportados em Ti-MCM-41	55
Figura 3.21 - Mecanismos de adsorção do guaiacol sobre sílica	56
Figura 3.22 - Mecanismos de adsorção do guaiacol sobre alumina.....	56
Figura 4.1 – Esquema da instalação experimental utilizada.....	62
Figura 5.1 - Isotermas de adsorção e dessorção para o catalisador de NiMo/SBA e seu suporte.....	66
Figura 5.2 - Isotermas de adsorção e dessorção para o catalisador de NiMo/ALU e seu suporte.....	67
Figura 5.3 - Estrutura tridimensional e tipos de poros dos suportes empregados.....	67
Figura 5.4 - Isotermas de adsorção e dessorção dos catalisadores monometálicos de SBA-15	68
Figura 5.5 - Isotermas de adsorção e dessorção para o catalisador de NiMo/SBA antes e depois da HDO	69
Figura 5.6 - Isotermas de adsorção e dessorção para o catalisador de NiMo/ALU antes e depois da HDO	69
Figura 5.7 - Distribuição de poros para os catalisadores suportados em SBA segundo o método BJH	70
Figura 5.8 - Distribuição de poros para os catalisadores suportados em alumina segundo o método BJH	72
Figura 5.9 - Perfil de dessorção de NH ₃ para o catalisador de NiMo/SBA	75
Figura 5.10 - Perfil de dessorção de NH ₃ para o catalisador de NiMo/ALU	76

Figura 5.11 - Microscopia eletrônica de varredura do SBA-15 e seus catalisadores	77
Figura 5.12 - Microscopia eletrônica de varredura do catalisador de NiMo/ALU.....	78
Figura 5.13 - Microscopia eletrônica de transmissão do catalisador de NiMo/SBA...	79
Figura 5.14 - Distribuições de tamanho de partículas e poros obtidas da análise MET	80
Figura 5.15 - Análise elementar dos pontos a e b da micrografia eletrônica de transmissão do catalisador NiMo/SBA	81
Figura 5.16 - Difractogramas de raios-X para os catalisadores NiMo/SBA (acima) e NiMo/ALU (abaixo)	84
Figura 5.17 – Perfis de redução dos catalisadores estudados	87
Figura 5.18 - Perfil TPR ajustado do catalisador de NiMo/SBA.....	88
Figura 5.19 - Perfil TPR ajustado do catalisador de NiMo/ALU.....	89
Figura 5.20 - Espectro FTIR do catalisador de NiMo/SBA-15 antes e após a reação	91
Figura 5.21 - Espectro FTIR do catalisador de NiMo/ALU antes e após a reação	92
Figura 5.22 - Perfis TPO para o H ₂ , CO e CO ₂ dos catalisadores antes e após a reação	95
Figura 5.23 - Espectro Raman de 300 a 1100 cm ⁻¹ para o catalisador NiMo/SBA fresco	98
Figura 5.24 - Espectro Raman de 1100 a 1800 cm ⁻¹ para o catalisador NiMo/SBA após a reação.....	99
Figura 5.25 - Espectro Raman de 600 a 1100 cm ⁻¹ para o catalisador de NiMo/ALU fresco	100
Figura 5.26 - Espectro Raman de 1100 a 1800 cm ⁻¹ para o catalisador de NiMo/ALU após a reação.....	101
Figura 5.27 - Termogramas dos catalisadores antes e após a reação de HDO.....	103
Figura 5.28 - Produtos principais e secundários da HDO do guaiacol e suas temperaturas de ebulição.....	107
Figura 5.29 - Conversão e taxa de atividade dos catalisadores de Ni e Mo.....	108
Figura 5.30 - Seletividade em função da temperatura para o catalisador de NiMo/SBA.....	112
Figura 5.31 - Seletividade em função da temperatura para o catalisador de NiMo/ALU	113
Figura 5.32 - Mecanismo de reação para a produção de metilcatechol e o-cresol .	117

Figura 5.33 - Rota de reação da HDO do guaiacol sobre o catalisador de NiMo/SBA	120
Figura 5.34 - Rota de reação da HDO do guaiacol sobre o catalisador de NiMo/ALU	120
Figura 5.35 - Taxas de HDO e HDA para os catalisadores e condições estudados	122
Figura 5.36 - Relação entre a taxa de HDO e HDA nos catalisadores estudados ..	123
Figura 5.37 - Mecanismo da rota de reação principal do guaiacol nas fases ativas de Ni e Mo (baseado em He e Wang (2013), Popov et al. (2010) e Robinson et al. (2016))	126
Figura 5.38 - Mecanismo de reação do guaiacol no suporte de SBA-15	126
Figura 5.39 - Mecanismo de reação do guaiacol no suporte de alumina	127

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Exemplos de composição e produtos obtidos de diferentes biomassas	24
Tabela 3.2 - Propriedades de óleos de diferentes fontes	25
Tabela 3.3 - Produtos obtidos de diferentes tipos de pirólises, utilizando madeira como matéria prima.....	26
Tabela 3.4 - Rendimento do processo de HTL a partir de diferentes matérias primas	28
Tabela 3.5 - Hidrodesoxigenação do eugenol em diversos catalisadores.....	38
Tabela 3.6 - Compostos fenólicos presentes em um bio-óleo de pirólise de biomassa lignocelulósica	46
Tabela 3.7 - Compilação de catalisadores utilizados na HDO do guaiacol na atualidade. (*) C = contínuo; B = batelada (continua).....	48
Tabela 4.1 – Catalisadores sintetizados e sua nomenclatura	58
Tabela 4.2 – Condições de operação da HDO do guaiacol.....	62
Tabela 4.3 – Condições do método cromatográfico utilizado	63
Tabela 5.1 - Propriedades superficiais dos catalisadores de Ni-Mo sintetizados	74
Tabela 5.2 - Diâmetro médio dos cristalitos para as fases metálicas identificadas ...	85
Tabela 5.3 - Grau de redução calculado a partir da análise TPR.....	88
Tabela 5.4 - Relação I_D/I_G e tamanho do cristal de carbono para os catalisadores usados na HDO.....	101
Tabela 5.5 - Perda de massa dos catalisadores antes e após a reação, segundo a análise DTG	104
Tabela 5.6 - Resultados obtidos para a HDO do guaiacol sobre os catalisadores de Ni e Mo.....	108
Tabela 5.7 - Proporções de benzeno, cicloexano e cicloexeno nas misturas de produtos não oxigenados	115

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ALU	Gama-alumina
BET	Método de Brunauer, Emmet e Teller
BJH	Método de Barrett-Joyner-Halenda
CA	Carbono ativado
CNF	Nanofibras de carbono
CNT	Nanotubos de carbono
DFT	Teoria do funcional da densidade
DME	Desmetilação
DMO	Desmetoxilação
DRX	Difração de raios-X
DTA	Análise térmica diferencial
ECN	Número de carbono efetivo
EDX/EDS	Espectroscopia de raios X por dispersão em energia
FID	Detector de Ionização de Chama
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
HDA	Hidrodessaromatização
HDG	Hidrogenólise
HDN	Hidrodesnitrogenação
HDO	Hidrodessoxigenação
HDS	Hidrodessulfuração
HID	Hidrogenação
HTL	Liquefação hidrotérmica
JCPDS	<i>Joint Committee of Powder Diffraction Standards</i>
MAS	Aluminosilicato mesoporoso
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MET	Metilação
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
Raman	Espectroscopia Raman
SBA	Sílica mesoporosa SBA-15
TCD	Detector de condutividade térmica
TGA	Análise termogravimétrica

TPD-NH ₃	Dessorção a temperatura programada de amônia
TPO	Oxidação a temperatura programada
TPR	Redução a temperatura programada
u.a.	Unidades arbitrárias

LISTA DE SÍMBOLOS

$C_{(sp2)}-O$	Ligação entre o carbono aromático e o oxigênio fenólico
$C_{(sp3)}-O$	Ligação entre o carbono alifático e o oxigênio
R	Coeficiente de correlação
T	Temperatura
P	Pressão
X	Conversão
W/F	Relação massa de catalisador (W) e fluxo de reagente (F)
λ	Comprimento de onda
2θ	Ângulo entre o feixe difratado e o feixe original de raios-X no DRX
C_i	Concentração do produto i no fluxo de saída
f_i	Fator cromatográfico do produto i
(Reagente) _{in}	Área do pico cromatográfico do guaiacol para a mistura reagente
(Reagente) _{out}	Área do pico cromatográfico do guaiacol para a mistura de produto
S_i	Seletividade do produto i
Produto _i	Área do pico cromatográfico do produto i
r_{cat}	Taxa de atividade do catalisador
F_0	Fluxo molar do guaiacol reagente
M_{GUA}	Massa molar do guaiacol
m_{cat}	Massa de catalisador
HDO	Taxa de hidrodesoxigenação
a_0	Número de átomos de oxigênio no reagente
F_i	Fluxo molar do produto i
a_i	Número de átomos de oxigênio no produto i
HDA	Taxa de hidrodesaromatização
b_0	Número de anéis aromáticos no reagente
b_i	Número de anéis aromáticos no produto i
P/P_0	Pressão relativa na adsorção/dessorção de N_2
$dV(r)$	Função de distribuição de poros, a derivada do volume de poro pela derivada do raio do poro por grama de catalisador
R^2	Coeficiente de determinação
m/z	Taxa massa/carga

I_D	Intensidade da banda D do carbono
I_G	Intensidade da banda G do carbono
L_a	Tamanho do cristalito de carbono grafítico

SUMÁRIO

1	OBJETIVOS	18
2	INTRODUÇÃO	19
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
3.1	A BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA	23
3.2	OS BIO-ÓLEOS	24
3.3	PROCESSAMENTO DA BIOMASSA.....	25
3.3.1	Pirólise de biomassa	26
3.3.2	Liquefação hidrotérmica	27
3.4	MELHORAMENTO DOS BIO-ÓLEOS	28
3.4.1	Hidrodesoxigenação dos bio-óleos	30
3.5	CATALISADORES PARA A HDO	30
3.5.1	Fase ativa	30
3.5.2	Suporte	35
3.6	HDO DE COMPOSTOS MODELO.....	41
3.6.1	HDO de compostos fenólicos.....	42
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	57
4.1	SÍNTESE DE CATALISADORES	57
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	58
4.2.1	Propriedades texturais	58
4.2.2	Dessorção de amônia a temperatura programada (TPD-NH₃)	59
4.2.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	59
4.2.4	Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	59
4.2.5	Difração de raios-X (DRX)	59
4.2.6	Redução a temperatura programa (TPR).....	60
4.2.7	Espectroscopia de infravermelho (FTIR).....	60
4.2.8	Oxidação a temperatura programada (TPO).....	60
4.2.9	Espectroscopia Raman	61
4.2.10	Análise termogravimétrica (TGA).....	61

4.3	TESTES CATALÍTICOS.....	61
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	65
5.1	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	65
5.1.1	Propriedades texturais.....	65
5.1.2	Dessorção de amônia a temperatura programada (TPD-NH ₃)	74
5.1.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	76
5.1.4	Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	79
5.1.5	Difração de raios-X (DRX)	82
5.1.6	Redução a temperatura programa (TPR).....	85
5.1.7	Espectroscopia de infravermelho (FTIR).....	90
5.1.8	Oxidação a temperatura programada (TPO).....	93
5.1.9	Espectroscopia Raman	97
5.1.10	Análise termogravimétrica (TGA).....	102
5.2	EXPERIMENTOS CATALÍTICOS	106
5.2.1	Conversão e atividade catalítica	106
5.2.2	Distribuição de produtos	112
5.2.3	Grau de HDO e HDA	121
5.2.4	Relação estrutura-atividade catalítica	124
6	CONCLUSÕES	128
	REFERÊNCIAS	132

1 OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho é o estudo dos catalisadores de níquel (Ni) e molibdênio (Mo) suportados em sílica mesoporosa SBA-15 e gama-alumina no processo de hidrodessoxigenação (HDO) dos bio-óleos derivados da biomassa lignocelulósica, utilizando guaiacol (2-metoxifenol) como composto modelo.

Como objetivos específicos deste trabalho, têm-se:

- Sintetizar catalisadores de 5% Ni e 15% Mo suportados em SBA-15 e γ -Al₂O₃;
- Analisar as propriedades texturais, químicas e estruturais dos catalisadores;
- Comprovar a eficiência dos catalisadores em termos de eliminação de oxigênio do guaiacol;
- Verificar a influência do suporte de SBA-15 na atividade e seletividade do catalisador, em comparação ao suporte de γ -Al₂O₃;
- Relacionar os resultados obtidos na HDO às propriedades intrínsecas de cada catalisador;
- Propor um mecanismo de reação para o composto modelo no catalisador estudado;
- Estudar a desativação dos catalisadores no processo;

2 INTRODUÇÃO

Um dos principais desafios da humanidade nas últimas décadas é a busca por novas fontes de energia, que sejam tão baratas e eficientes quanto as atuais fontes fósseis e, ao mesmo tempo, sustentáveis e não prejudiciais ao meio ambiente. Estas necessidades são catalisadas pela crescente preocupação com os prejuízos causados pelo aquecimento global devido às emissões de gases estufa, como o CO_2 , o que levou à adoção de medidas de proteção ao meio ambiente, como o Protocolo de Kyoto, válido até 2020 (HARRABIN, 2012), e o Acordo de Paris, vigente desde 2016 e no qual se espera um fluxo de até 100 milhões de dólares em 2020 em ações de transição para uma economia sustentável (ESPINOSA; MEZOUAR, 2016). Muitas são as alternativas encontradas para a substituição das energias fósseis, entre elas as energias eólica e solar, gás hidrogênio e biomassa. Esta última é de especial interesse, posto que se trata de uma matéria prima de baixo custo e alta versatilidade, o que a torna ideal para a utilização como fonte de carbono para a produção de combustíveis e compostos químicos de valor agregado. A partir da biomassa, é possível capturar o CO_2 emitido pelas atividades humanas e utilizar o carbono para a produção de biocombustíveis, os quais têm menor impacto no meio ambiente do que os combustíveis fósseis tradicionais. A figura 2.1 apresenta um ciclo de carbono ideal, no qual destaca-se o papel da biorrefinaria, que transformará a biomassa, rica em carbono e oxigênio, em combustíveis de alto valor agregado.

Figura 2.1 - Ciclo do carbono na utilização da biomassa como matéria prima de biocombustíveis

Dentre os processos de transformação da biomassa, encontra-se a pirólise, na qual a matéria orgânica é queimada a altas temperaturas e na ausência de oxigênio, resultando em gás de síntese e uma mistura líquida rica em compostos orgânicos de cadeia longa, os chamados bio-óleos. Estes produtos, apesar de conterem boa parte do carbono e hidrogênio da biomassa, apresentam diversos inconvenientes que os impedem de ser usados diretamente como combustíveis, entre os quais pode-se citar o alto conteúdo de água, o baixo pH e a alta carga de impurezas oxigenadas, que diminuem consideravelmente o poder calorífico do combustível. Na figura 2.2 listam-se as vantagens e desvantagens dos bio-óleos crus que, apesar de serem baratos e renováveis, ainda apresentam diversos inconvenientes que os tornam custosos e economicamente inviáveis. Assim, é necessária uma etapa de tratamento destas impurezas, o que pode ser feito através do hidrotratamento, uma reação catalítica do bio-óleo com hidrogênio a alta pressão e temperatura.

Figura 2.2 - Vantagens e desvantagens dos bio-óleos

O hidrotratamento catalítico é um processo comum na indústria petroquímica e é utilizado para o refino das parcelas de petróleo que contém nitrogênio, enxofre e oxigênio, recebendo os nomes de hidrodessnitrogenação (HDN), hidrodessulfurização (HDS) e hidrodessoxigenação (HDO). Enquanto as duas primeiras técnicas são muito

importantes no campo dos petroquímicos, a terceira não é tão essencial devido à baixa quantidade de oxigênio no petróleo cru. No entanto, quando se trata dos bio-óleos da lignina esse cenário se inverte, posto que seu teor de oxigênio é muito superior à do petróleo, aumentando assim a importância da HDO. Nesta técnica, as moléculas oxigenadas do bio-óleo são transformadas em produtos livres de oxigênio, formando água, a temperaturas que variam de 200 a 450 °C, pressões de 15 a 300 bar, em presença de H_2 e um catalisador metálico. Neste tipo de processo, as reações que ocorrem podem variar de acordo com a mistura reagente, condições de reação e tipo de catalisador, sendo o mecanismo exato complexo e intrincado. Em geral, o processo de HDO pode resumir-se a reações de descarboxilação, hidrogenação, hidrogenólise, hidrocrackeamento e desidratação (ASADIERAGHI; DAUD; ABBAS, 2014; BU et al., 2012; SAIDI et al., 2014).

Neste contexto, o principal desafio na utilização de bio-óleos é o desenvolvimento de catalisadores que possam eliminar a maior quantidade possível do oxigênio presente, sem retirar o carbono do combustível, utilizando uma quantidade mínima de hidrogênio. Tradicionalmente, os catalisadores de níquel e molibdênio ou cobalto e molibdênio suportados sobre alumina e sulfetados têm sido usados neste processo, originários da HDS e HDN dos petroquímicos. Porém, estes catalisadores têm como desvantagens conversões moderadas, alta taxa de produção de contaminantes de enxofre e desativação acelerada. Assim, novos materiais foram propostos, tanto para substituir as fases metálicas como os suportes, com o objetivo de atingir uma atividade ótima, além de altas seletividades e baixas taxas de desativação. Com respeito à fase ativa, foram testados metais nobres como Au, Rh, Pd, Pt e Ru; metais de transição como Ni, Co, Mo, Fe, Re, W, Cu; e sulfetos, fosfetos, carbetos e nitretos de algumas destas espécies. No que concerne ao suporte, foram utilizados os óxidos SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2 , TiO_2 , La_2O_3 , assim como seus compósitos; as sílicas mesoporosas SBA-15, SBA-16 e MCM-41; as zeólitas MZ-5, HZSM-5, H-Beta e HY; e formas alotrópicas do carbono, como o carbono ativo, os nanotubos e as nanofibras de carbono (SAIDI et al., 2014).

Outro fator importante nos estudos da HDO é a modelização do bio-óleo, na qual se utilizam simplificações que representam a maior parte dos compostos de acordo com suas ligações químicas. Desta maneira, utiliza-se, comumente, o método do “composto modelo”, no qual um ou mais compostos com estruturas químicas abrangentes são utilizados como simplificação do bio-óleo. As misturas derivadas da

biomassa consistem basicamente de ácidos, aldeídos, cetonas, álcoois, furanos e açúcares, originários da celulose e hemicelulose; e compostos fenólicos derivados da lignina (figura 2.3).

Figura 2.3 - Compostos derivados do processamento da biomassa lignocelulósica

Fonte: Boerjan (2017) (adaptado)

Deste modo, neste trabalho, apresenta-se um catalisador de níquel e molibdênio suportado sobre SBA-15, um tipo de sílica mesoporosa de alta área superficial, como possível substituto dos catalisadores tradicionais para o processo de HDO dos bio-óleos, representados aqui por um catalisador de níquel e molibdênio suportado em alumina. Foi utilizado o guaiacol como composto modelo devido à sua estrutura química, a qual apresenta dois tipos de ligações oxigenadas, a hidroxila e a metoxila, sendo assim representante de uma parte considerável dos compostos oxigenados dos bio-óleos. São analisadas as atividades dos catalisadores, a seletividade dos produtos e o efeito da temperatura de operação no processo. Ademais, o catalisador é caracterizado através de distintos métodos para análise de suas propriedades superficiais e texturais, estrutura cristalina e química, acidez e desativação no processo de HDO.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 A BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

A biomassa lignocelulósica representa uma fração considerável do produto utilizado como matéria prima na indústria de energia e merece especial atenção. Esse material é constituído por 3 tipos de substâncias fundamentais: a celulose, a hemicelulose e a lignina. Na figura 3.1, pode-se observar a estrutura que estes três compostos formam na biomassa. A celulose é um polímero de cadeia longa, constituído por monômeros de β -glicose unidos através de ligações glicosídicas que, graças às forças de interação entre as distintas cadeias moleculares, têm um formato de microfibras. A hemicelulose é outro polissacarídeo que contém pequenas cadeias laterais com monômeros de outros açúcares e que reveste as microfibras de celulose, além de uni-las com suas vizinhas. Finalmente, a lignina, um polímero com estrutura complexa e intrincada, une as microfibras revestidas e dá forma e resistência mecânica ao conjunto, sendo essencial à sua estrutura (ASADIERAGHI; DAUD; ABBAS, 2014).

Cada um dos compostos presentes na biomassa lignocelulósica tem que ser levado em conta, posto que resultarão em produtos diretamente derivados dos seus precursores após as transformações químicas. Na tabela 3.1 compilam-se dados dos óleos produzidos a partir de diferentes matérias primas de biomassa e suas proporções de celulose, hemicelulose e lignina.

Figura 3.1 - Estrutura química da parede celular constituinte da biomassa

Fonte: Santos et al. (2012)

Tabela 3.1 – Exemplos de composição e produtos obtidos de diferentes biomassas

Origem da Biomassa	Composição (%)			Composição elementar do óleo obtido (%)				
	Celulose	Hemicelulose	Lignina	C	H	N	S	O
Lascas de madeira	45-50	20-25	20-25	55,2	6,5	<0,5	-	37,6
Madeira de Abeto	35-40	20-25	27-30	69,3	8,6	0,7	-	21,4
Espiga de milho	38	26-29	15-19	54,0	6,9	1,2	-	37,9
Palha de trigo				34,5	8,2	0,8	-	56,5
<i>Switchgrass</i>	37-43	24-29	18-19	50,0	9,3	1,5	0,6	37,0

Fonte: Kan, Strezov e Evans (2016)

3.2 OS BIO-ÓLEOS

Os bio-óleos, nome dado aos óleos originários da biomassa, são misturas complexas de compostos orgânicos, dentre os quais se encontram, principalmente, álcoois, ácidos, aldeídos, ésteres, cetonas, fenóis e oligômeros derivados da lignina (XIU; SHAHBAZI, 2012). Todas estas substâncias têm em comum a presença de oxigênio em suas estruturas, o que leva a um dos principais problemas dos bio-óleos como potencial combustível alternativo às fontes fósseis, que é o seu baixo poder de combustão. Além disso, outros inconvenientes dos bio-óleos são a grande quantidade de água presente na mistura, sua alta viscosidade, que impede que se misture facilmente com óleos convencionais, o conteúdo de cinzas elevado, instabilidade química e alta acidez, o que leva a problemas de corrosão nos equipamentos de transporte e armazenamento (ZHANG et al., 2013b). Estas características negativas impedem que os bio-óleos possam ser utilizados diretamente como combustíveis de transporte, embora possam ser utilizados para geração de energia elétrica, calor e como matéria prima para outros produtos químicos (XIU; SHAHBAZI, 2012). Soo-Young (2014) comparou os bio-óleos de diferentes fontes (tabela 3.2) e mostrou que sua fração de água, viscosidade, densidade e conteúdo em cinzas são superiores aos do diesel tradicional, o que dificultaria seu uso comercial em larga escala.

Tabela 3.2 - Propriedades de óleos de diferentes fontes

Propriedade	Madeira de Pinho	Madeira de Lei	Bagaço de Soja	Lama de depuração	Diesel
Densidade (kg m ⁻³)	1170	1232	1107	1100	820-845
Viscosidade (mm ² s ⁻¹)	13 (40 °C)	26,5	72,38 (50 °C)	17 (20°C)	2-4,5 (40 °C)
Água (% peso)	25,4	32,0	0,0	23,6	0,02
Sólidos (% peso)	0,04	3,00	-	0,12	0,01

Fonte: Soo-Young (2014)

O aumento do poder calorífico dos biocombustíveis é possível através de processos de melhoramento, os quais eliminam a maior parte dos compostos oxigenados presentes, aumentando a eficiência destes produtos (BRIDGEWATER, 2012; HUBER; IBORRA; CORMA, 2006; ISAHAK et al., 2012).

3.3 PROCESSAMENTO DA BIOMASSA

Além da origem da matéria prima, o processo utilizado para a produção e as condições aplicadas são importantes na determinação da composição dos bio-óleos. Entre os diversos processos utilizados para a produção de bio-óleos, os dois mais amplamente aplicados são a pirólise rápida (ou *flash*) e a liquefação hidrotérmica (HTL) (HUBER; IBORRA; CORMA, 2006). A pirólise rápida é a queima da biomassa em ausência de oxigênio, a temperaturas moderadas (~500 °C) e tempos de residência curtos (<2s) (BRIDGEWATER, 2012). Por outro lado, a HTL consiste em uma reação em fase líquida, na qual a biomassa reage com um gás redutor, como H₂ ou CO, em presença, ou não, de um catalisador, a baixas temperaturas (250-450 °C) e altas pressões (50-200 atm). O resultado dessa reação é um bio-óleo imiscível em água, com menor conteúdo em oxigênio que os bio-óleos de pirólise e, portanto, de maior poder calorífico (HUBER; IBORRA CORMA, 2006).

3.3.1 Pirólise de biomassa

O processo de pirólise, utilizado em diversas indústrias, é muito versátil e pode resultar em diversos produtos, dependendo das condições de processo utilizadas. Na tabela 3.3, pode-se observar como a temperatura e o tempo de residência dos reagentes dão lugar a diferentes proporções de produto final. De modo geral, a produção de sólidos, via pirólise, é facilitada a baixas temperaturas e tempos de residência longos, enquanto altas temperaturas e tempos de residência longos favorecem a produção de gases, e temperaturas moderadas e tempos curtos beneficiam a produção de líquidos. Com respeito a este último ponto, a conversão de biomassa a bio-óleos, por este processo, pode ser maximizada se levam-se em conta os seguintes pontos (BRIDGEWATER, 2012):

- As partículas de matéria prima têm que ter um tamanho menor que 3 mm, posto que são necessárias altas taxas de transferência e fluxo de calor e a biomassa tem uma baixa condutividade térmica;
- A temperatura tem que ser controlada em torno de 500 °C para evitar produção excessiva de gases;
- O tempo de residência tem que ser menor que 2s para minimizar reações secundárias;
- A remoção do coque resultante e das cinzas da biomassa tem que ser realizada rapidamente, para evitar o craqueamento dos vapores de bio-óleos, já que esses compostos têm efeito catalítico;

Tabela 3.3 - Produtos obtidos de diferentes tipos de pirólises, utilizando madeira como matéria prima

Pirólise	Temperatura (°C)	Tempo de residência	Produtos (%)		
			Líquido	Sólido	Gás
Rápida	500	~1 s	75	12	13
Intermediária	500	10-30 s	50 (2 fases)	25	25
Carbonização	400	>1 dia	30	35	35
Gaseificação	750-900	-	5	10	85
Torrefação	290	10-60 min	0	80	20

Fonte: Bridgwater (2012)

Um esquema do processo de pirólise rápida da biomassa é mostrado na figura 3.2. Nesta figura, observam-se as etapas necessárias ao processo, as quais consistem, basicamente, de pré-tratamento – secagem, moenda e transporte –, reação, separação de produtos sólidos, resfriamento e separação de gases e armazenamento do líquido. Nota-se, neste exemplo, que os gases de reação, uma mistura rica em CH_4 e CO (ZHANG et al., 2011), são utilizados como combustível para produção de calor para o reator. Esta é uma prática que reduz o custo de operação da planta, além de reciclar um produto secundário no próprio processo. Além dos gases, o coque produzido também poderia ser utilizado, como proposto na literatura (FOSTER; DO; LOBO, 2012; KAN; STREZOV; EVANS, 2016).

Figura 3.2 - Esquema de uma planta de produção de bio-óleos, via pirólise rápida

Fonte: Isahak et al. (2012)

3.3.2 Liquefação hidrotérmica

Em comparação com a pirólise, a liquefação hidrotérmica (HTL) é ainda um processo pouco desenvolvido, porém com potencial para substituí-la na produção de bio-óleos. Esse processo consiste em uma reação em fase líquida a alta pressão, na qual a mistura reagente é uma pasta que contém a biomassa e um solvente, um gás redutor e o catalisador. Este último pode ser uma base, como as cinzas da biomassa, óxidos básicos, carbonatos, etc.; ou um metal como o zinco, cobre e níquel (HUBER; IBORRA; CORMA, 2006). A HTL tem como vantagens a produção de bio-óleos de maior poder de combustão e menor conteúdo em oxigênio e água que os bio-óleos de pirólise (XIU; SHAHBAZI, 2012). Além disso, não é necessária a secagem da biomassa, como etapa de pré-tratamento da matéria prima, já que se trata de um

processo em fase líquida. Por outro lado, embora seja um processo que resulte em um combustível de melhor qualidade, é necessário um equipamento que suporte a alta pressão necessária, o que aumenta os custos de capital fixo das plantas e que, somado ao fato de que o rendimento do processo é baixo (em torno aos 20 %), inviabiliza parcialmente a HTL.

Na tabela 3.4, compilam-se informações sobre o rendimento de diversos estudos do processo de liquefação hidrotérmica, onde se pode ver como varia o rendimento do processo em relação às condições de operação e matéria prima utilizada. O poder de combustão dos bio-óleos obtido do processo de HTL varia de 21,3 a 38,5 MJ/kg, valores que podem ser considerados próximos ao dos óleos combustíveis pesados derivados do petróleo.

Tabela 3.4 - Rendimento do processo de HTL a partir de diferentes matérias primas

Matéria prima	Temperatura (°C)	Pressão (Mpa)	Produtos	
			Rendimento (%)	Poder de combustão (MJ/kg)
Madeira de faia	277-377	-	16,8-28,4	27,6-31,3
Palha de arroz	260-350	6-18	13,0-38,35	27,6-35,8
Estrume suíno	260-340	5-17,8	14,9-24,2	36,1
Algas	200-300	8,9-10,3	24-39,4	21,3-38,5

Fonte: Xiu e Shahbazi (2012)

3.4 MELHORAMENTO DOS BIO-ÓLEOS

As vantagens da produção de bio-óleos a partir de pirólise rápida frente à HTL fazem com que aquele seja um método bastante empregado. No entanto, a baixa qualidade do produto obtido leva a necessidade de melhorá-lo, o que se conhece como melhoramento (“*upgrading*”). O melhoramento no processo da pirólise encontra-se após a etapa de separação do coque do bio-óleo produzido e pode ser realizado em fase vapor, quando os bio-óleos ainda não foram condensados, ou em fase líquida, após o processo de resfriamento. Dentre os processos de melhoramento dos bio-óleos, podem-se encontrar (XIU; SHAHBAZI, 2012):

- o hidrotratamento, que consiste na hidrogenação catalítica dos bio-óleos, em condições moderadas, para a eliminação de compostos contendo N, O, e S, aumentando assim seu poder de combustão;
- o hidrocrackeamento, que é similar à hidrogenação, mas que inclui o craqueamento simultâneo do bio-óleo, produzindo uma mistura de maior poder de combustão e menor viscosidade. Além disso, necessita de condições mais severas de operação que o hidrotratamento e tem custo excessivo;
- o uso de fluidos supercríticos como solventes, os quais, devido a suas propriedades de transporte, facilitam as reações de hidrotratamento, já que esses fluidos podem se comportar como líquido para dissolução de outros compostos e como gases ao difundir-se em distintos sistemas. Apresentam como vantagens o alto rendimento e melhor qualidade do óleo obtido, porém os solventes são caros e inviabilizam, economicamente, o processo;
- a adição de solventes, como metanol, etanol, furfural e ácido acético, que aumentam o poder calorífico do óleo e reduzem consideravelmente sua viscosidade. Adicionalmente, os álcoois e ácidos dos bio-óleos podem resultar em reações de esterificação e acetalização, quando em presença de solventes alcoólicos;
- a emulsificação com óleos refinados do petróleo e surfatantes, processo que pode ser utilizado para incluir os bio-óleos nos combustíveis finais, sem prejudicar suas propriedades, mas que requer uma grande quantidade de energia na operação;
- a reforma catalítica com vapor, na qual algumas frações do bio-óleo podem sofrer diversas reações, entre elas a desidrogenação e o craqueamento, que, seguidas da reação de deslocamento de gás da água, resultam em gases contendo hidrogênio, como o gás de síntese. Esse processo requer alta estabilidade e aperfeiçoamento das características do reator;
- a extração de compostos químicos de alto valor do bio-óleo, o que pode dar um destino diferente à ampla gama de compostos contidos na mistura, melhorando, conseqüentemente, seu poder de combustão. Porém exige ainda o desenvolvimento de processos de separação mais baratos e eficazes;

3.4.1 Hidrodesoxigenação dos bio-óleos

Um dos processos de melhoramento que tem recebido especial atenção é a hidrodesoxigenação (HDO), a qual constitui parte do processo de hidrotratamento e já é implementada nas refinarias e biorrefinarias. Nesse tipo de tratamento, os compostos oxigenados do bio-óleo são reduzidos cataliticamente, utilizando H_2 para transformá-los em produtos com maior índice de octano, aumentando, deste modo, o poder calorífico do combustível.

A hidrodesoxigenação é, em realidade, um conjunto de reações simultâneas que pode incluir (ASADIERAGHI; DAUD; ABBAS, 2014; BU et al., 2012):

- (1) reações de desidratação devido à polimerização de compostos;
- (2) reações de condensação;
- (3) reações de descarboxilação, nas quais o oxigênio é removido;
- (4) reações de hidrogenação de compostos insaturados;
- (5) reações de hidrogenólise das ligações C-O;
- (6) reações de hidrocrackeamento, nas quais moléculas de cadeia longa são quebradas em cadeias menores;
- (7) reações de descarbonilação.

Estas reações constituem um complexo mecanismo de transformação dos bio-óleos e depende diretamente de sua composição, das condições de operação e do catalisador utilizado no processo. Este último representa uma parte importante do processo, do qual dependem muitas outras características das biorrefinarias.

3.5 CATALISADORES PARA A HDO

3.5.1 Fase ativa

O interesse no processo de HDO traduz-se na busca e desenvolvimento de melhores catalisadores que permitam maiores conversão e seletividade no processo, além de apresentarem baixo nível de desativação, boas propriedades térmicas, químicas e mecânicas e que não contaminem os produtos obtidos. Foram pesquisados diversos tipos de catalisador, principalmente os de metais nobres como Pt, Pd, Ru, Au e Rh (CHEN et al., 2014; GUTIEREZ et al., 2009; HELLINGER et al., 2015; LEE et al., 2016;

3.5.1.1 Catalisadores de metais nobres

O uso de catalisadores de metais nobres para o processo de HDO é objeto de estudos em diversas pesquisas, devido às suas altas taxas de atividade e seletividade a compostos não oxigenados. Dentre os metais utilizados, encontram-se o rutênio (Ru), ródio (Rh), paládio (Pd), platina (Pt) e ouro (Au).

Gutierrez et al. (2009) utilizaram catalisadores monometálicos de Rh, Pt, Pd e bimetálicos de PtPd, RhPt e RhPd suportados sobre zircônia para a HDO do guaiacol, em reator de batelada a 100 °C e 8 Mpa. Neste estudo, foi observada a alta atividade do ródio em comparação aos outros metais. O catalisador de Rh/ZrO₂ resultou em uma conversão de 98,9 %, enquanto os demais monometálicos permaneceram abaixo de 14 %. O ródio também aumentou significativamente as conversões de outros metais, alcançando 32,7 % no catalisador de RhPd e 98,7% no de RhPt, em comparação a 13,7 e 10 %, respectivamente, das versões sem este metal.

Wang et al. (2012) estudaram catalisadores de Pt sobre zeólitas MZ-5 em um reator contínuo a 200 °C, 4MPa e velocidades espaciais de 2-6 h⁻¹ e comprovaram que os compostos modelos cresol e dibenzofurano apresentaram conversões superiores a 93 % neste intervalo de velocidades e o guaiacol apresentou conversão de 100 % a 2 h⁻¹, o que mostra uma boa eficácia deste catalisador.

NGUYEN et al. (2016) sintetizaram os primeiros catalisadores de ouro para a HDO do guaiacol, Au/TiO₂ e AuRh/TiO₂, além de um catalisador de ródio puro, Rh/TiO₂. Neste estudo, foi possível entender a função dos metais ouro e ródio no mecanismo de reação. No primeiro, foram favorecidas as rotas de reação que levam diretamente à formação de fenol, ou seja, as reações de desmetoxilação, enquanto foram desfavorecidas as de desmetilação, que levariam a catecol, composto com dois grupos hidroxila e que pode gerar um bio-óleo altamente instável e corrosivo (JIMÉNEZ et al., 2015). Por outro lado, ao adicionar ródio ao catalisador de ouro, foi favorecida a hidrogenação do anel do fenol, o que levou majoritariamente a ciclohexano, o que não se observou no catalisador de ouro puro, mas sim no de Rh/TiO₂. Assim, a interação entre as partículas de ródio e ouro foi responsável por uma taxa de desoxigenação alta, o que é de vital importância para o processo de HDO.

3.5.1.2 Catalisadores de metais não nobres

Os catalisadores de metais nobres são a opção ideal para o processo de hidrodesoxigenação, posto que levam a altas conversões e seletividades, a partir de uma determinada matéria prima. Contudo, o alto custo-benefício destes materiais em processos como o hidrotratamento faz com que seu uso seja pouco viável em escala industrial, sendo necessária a busca por outras substâncias que sejam capazes de produzir resultados similares. Neste contexto, o uso de catalisadores de metais não-nobres, nos quais se destacam os metais de transição, como o níquel, cobalto, molibdênio, cobre e tungstênio, é a opção mais viável para a reação de HDO (ZHANG et al., 2013b).

O níquel é um dos principais metais utilizados na busca por melhores catalisadores na HDO dos bio-óleos. Seu uso teve início com os catalisadores de NiMo suportados em alumina, tradicionalmente empregados nos processos industriais de HDN, HDS e HDO. Diversos autores utilizaram este metal como fase ativa em diferentes suportes. Mortensen et al. (2014) sintetizaram um catalisador de níquel em zircônia (5% em peso) para a HDO do guaiacol em reator contínuo e obteve uma conversão de 100 % e um grau de desoxigenação maior que 90 % em 5 horas de operação (250 °C, 100 bar, velocidade espacial = 4 h⁻¹). Tran; Uemura e Ramli (2016) concluíram, utilizando um catalisador de 10% Ni sobre o aluminosilicato Al-MCM-41, que este metal favorecia as reações de hidrogenólise das ligações C-C do guaiacol a temperaturas entre 300 e 400 °C, resultando na produção de metano em detrimento dos compostos líquidos. Além do níquel, destacam-se também o molibdênio e o cobalto entre os metais de transição mais utilizados na HDO. Bui et al. (2011a) testaram catalisadores de MoS₂ e CoMoS em γ -Al₂O₃ (contínuo, 300 °C, 4Mpa) e comprovaram que o cobalto foi responsável por dobrar a taxa de HDO do guaiacol, produzindo compostos livres de oxigênio em maior quantidade, principalmente fenol. Ghampson et al. (2012) testaram catalisadores de MoN e NiMoS suportados em alumina (batelada, 300 °C, 5 Mpa) e observaram que o primeiro era tão reativo quanto o segundo (usado comercialmente), representando assim uma boa alternativa de substituição, já que os catalisadores tradicionais têm necessidade constante de sulfetação, o que pode contaminar os produtos obtidos e desativar o catalisador. Senol; Viljava e Krause (2005) estudaram o desempenho de catalisadores de NiMo e CoMo suportados em alumina na HDO do metil-heptanoato (contínuo, 250 °C, 1,5 Mpa) e concluíram que o primeiro era quase

duas vezes mais ativo que o segundo, alcançando uma conversão de 80 % em comparação a 46,6 % em suas formas sulfetadas, tendência que se repetiu na forma oxidada.

Além dos metais citados, há ainda pesquisas que utilizaram metais não convencionais para o processo de HDO. Echeandia et al. (2010) testaram catalisadores de níquel e tungstênio (W) sobre carbono ativo para a HDO do fenol (contínuo, 150°C, 1,5 MPa, 0,5 h⁻¹) e obtiveram a seguinte ordem de atividade com respeito às conversões: Ni-W(P) (56,2 %) $\approx$ Ni-W(Si) (56 %) > Ni-W (35,9%) > Ni (14,2 %) > W(Si) (12,9 %) > W(P) (9,5 %) > W (7,4 %), onde o fósforo e o silício vêm dos precursores do tungstênio. Como se observa, o níquel puro tem maior atividade que o tungstênio, e quando adicionado a este metal, aumenta a sua atividade consideravelmente. Zhao et al. (2011) propuseram o uso de catalisadores de fosfetos de níquel, cobalto, ferro, tungstênio e molibdênio suportados sobre sílica e comprovaram a seguinte ordem de conversão: Ni₂P/SiO₂ (80 %), Co₂P/SiO₂ (70 %), Fe₂P/SiO₂ (64 %), WP/SiO₂ (60 %) e MoP/SiO₂ (54 %). Mais uma vez, o níquel mostrou-se como o metal de maior atividade neste tipo de processo e, além disso, produziu benzeno como produto majoritário, assim como os fosfetos de cobalto e molibdênio, em comparação aos demais catalisadores que produziram fenol principalmente.

Fang et al. (2017) estudaram catalisadores de níquel e ferro suportados em nanotubos de carbono para a HDO do guaiacol em reator contínuo (300 °C, 3 MPa, 6 h⁻¹) e descobriram que as aleações formadas entre o níquel e o ferro produzem um efeito sinérgico que favorece a HDO, aumentando a atividade em relação aos catalisadores monometálicos de Ni e Fe. Além disso, comprovaram que a razão entre o os átomos de níquel e os de ferro tem um papel importante na reação, posto que o níquel favorece a hidrogenação dos anéis aromáticos e o ferro tem alta afinidade com os grupos oxigenados. Deste modo, em um catalisador bimetálico com razão atômica Ni/Fe de 5/1, o produto majoritário foi o ciclohexano, enquanto, em um catalisador com proporção 1/5, houve maior quantidade de fenol.

3.5.1.3 Catalisadores de metais não nobres com modificadores

Um modo de melhorar os catalisadores de metais de transição existentes é a inclusão de agentes modificadores, os quais podem adicionar diferentes características, desde melhorias nas propriedades mecânicas até uma maior resistência à desativação. Um

exemplo é a utilização de cobre nos catalisadores de níquel, o que pode reduzir a temperatura de redução do níquel, diminuindo o custo do processo (LEE et al., 2004). Nesse tipo de catalisador, também se podem incluir pequenas quantidades de fósforo (P) ou molibdênio (Mo), a fim de melhorar características como estabilidade em meio ácido, dureza e resistência ao desgaste da fase ativa. Um exemplo deste caso foi estudado por Bykova et al. (2014), que analisaram o desempenho dos catalisadores de NiCu/SiO₂ modificados com Mo e P no processo de HDO dos bio-óleos, utilizando o guaiacol como composto modelo. A partir dos resultados obtidos, foi possível analisar a influência dos metais adicionados no desempenho do catalisador. Por um lado, a adição de Mo e P foi positiva do ponto de vista físico, já que foram melhoradas as resistências mecânica e à corrosão do material. Por outro lado, a atividade do catalisador diminuiu, devido à menor quantidade de Ni na superfície do catalisador. Por último, utilizando os dados obtidos e os disponíveis na literatura, os autores propuseram uma rota de reação, como é possível observar na figura 3.4.

Figura 3.4 - Rotas de reação propostas para a HDO do guaiacol em catalisadores de NiCu/SiO₂-ZrO₂ modificados com P e Mo

Fonte: Bykova et al. (2014)

3.5.2 Suporte

O papel do suporte do catalisador na HDO tem sido, atualmente, objeto de estudo, uma vez que é um fator determinante na conversão e seletividade do processo. Zhang

et al. (2013a) mostraram que em um catalisador de níquel, a seletividade da reação era modificada de acordo com a proporção de sílica em um suporte de sílica-zircônia, como se observa na figura 3.5. Pode-se notar que a seletividade foi maior no catalisador com suporte SZ-3 (razão molar de Si/Zr igual a 3), no sentido de produção de ciclohexano.

Figura 3.5 - Distribuição de produtos em catalisadores de Ni com diferentes proporções de sílica no suporte de zircônia

Fonte: Zhang et al. (2013a)

Além da influência na seletividade, o suporte pode modificar a conversão, posto que também atua no mecanismo de reação. Um exemplo desse efeito foi estudado por Hellinger et al. (2015), que comparou as conversões e seletividades em um experimento de HDO do guaiacol com catalisadores de platina suportados sobre sílica (figura 3.6a) e zeólitas (figura 3.6b). Nota-se que a reação sobre o catalisador suportado em sílica necessita de baixa temperatura para atingir conversão total, enquanto o catalisador suportado em zeólitas necessita de temperatura mais elevada para a mesma conversão. Por outro lado, a seletividade varia com o tipo de suporte, já que no caso da sílica, obtêm-se majoritariamente metoxiciclohexanol ao final da reação e, para a zeólita, ciclohexano é o produto principal.

Figura 3.6 - Influência do suporte sobre a seletividade e conversão de catalisadores de Pt. (a) Suporte de sílica (b) suporte de zeólitas

O campo de pesquisa do processo de hidrodessoxigenação ainda é amplo e pode ser melhor explorado, especialmente no que diz respeito aos catalisadores. Novos materiais para a fase ativa e para o suporte estão sendo estudados e os resultados já conseguidos são promissores (LI et al., 2015). Neste contexto, o uso da nanotecnologia é de grande relevância, uma vez que está comprovado o efeito benéfico das partículas nanométricas nos processos catalíticos (CHATUVERDI; DAVE; SHAH, 2012). Um exemplo é o uso de nanotubos e nanofibras de carbono como suportes para distintos catalisadores do processo de HDO.

Chen et al. (2015) estudaram a HDO do eugenol (2-Metoxi-4-(prop-2-en-1-il)-fenol), utilizando catalisadores de metais nobres sobre diversos suportes. Os resultados dos experimentos realizados em reator descontínuo, a 220 °C e 5 MPa de H₂, e em misturas mono e bifásicas de água e dodecano, encontram-se na tabela 3.5. Pode-se ver que os melhores resultados foram obtidos no experimento n. 9, o qual utilizou um catalisador de rutênio sobre nanotubos de carbono (CNT) em uma mistura de água e dodecano. O resultado desse experimento deve-se, em parte, ao suporte de CNT, o qual apresenta, entre outras vantagens, mesoporosidade com diâmetro de poro de 3 a 40 nm (SERP; CORRIAS; KALCK, 2003), o que diminui significativamente as limitações devidas à transferência de massa; interações específicas entre sua estrutura e os átomos de metal da fase ativa, tendo efeito direto na atividade; características de adsorção específicas dos nanotubos, seus defeitos e geometrias como pentágonos, hexágonos, vacâncias e impurezas (CHARLIER, 2002). Nas figuras 3.7 e 3.8, podem-se observar as micrografias do catalisador de nanotubos de

carbono. A figura 3.7 apresenta também a distribuição do tamanho das partículas de Ru, as quais têm, em média, 5 nm de diâmetro. A figura 3.8, por outro lado, apresenta o mapeamento dos elementos presentes nos nanotubos, no qual se pode observar boa dispersão da fase ativa sobre o suporte, fator importante para a atividade do catalisador.

Tabela 3.5 - Hidrodesoxigenação do eugenol em diversos catalisadores

				Seletividade (%)			
Exp.	Catalisador	Solvente	Conv. (%)	A	B	C	D
1	Pt/C	H ₂ O	100	3.5	18.6	45.7	15.7
2		H ₂ O- <i>n</i> -C ₁₂ H ₂₆	100	0.2	5.8	17.3	59.2
3	Pd/C	H ₂ O	100	0.5	5.2	93.9	0.2
4		H ₂ O- <i>n</i> -C ₁₂ H ₂₆	100	0.1	4.3	95.3	0.1
5	Rh/C	H ₂ O	100	9.7	7.6	58.4	1.5
6		H ₂ O- <i>n</i> -C ₁₂ H ₂₆	100	1.9	12.9	78.2	5.9
7	Ru/C	H ₂ O	100	59.5	3.1	0.3	—
8		H ₂ O- <i>n</i> -C ₁₂ H ₂₆	100	21.5	26.2	35.2	—
9	Ru/CNT	H ₂ O	100	56.5	2.1	0.4	—
10		H ₂ O- <i>n</i> -C ₁₂ H ₂₆	100	94	1.0	—	—
11	Ru/ZrO ₂	H ₂ O	100	29.2	2.4	24.7	0.1
12		H ₂ O- <i>n</i> -C ₁₂ H ₂₆	100	45.7	5.5	40.0	0.2
13	Ru/CeO ₂	H ₂ O	100	7.4	12.5	47.0	0.2
14		H ₂ O- <i>n</i> -C ₁₂ H ₂₆	100	12.7	60.5	25.6	0.2

Condições da reação: eugenol (1 mmol), catalisadores (50 mg), *n*-C₁₂H₂₆-H₂O= 6/6 ml, 5 MPa H₂, 220 °C, 3 h.

Fonte: Chen et al. (2015)

Figura 3.7 – (a) Micrografia eletrônica de varredura do catalisador 5%Ru/CNT (b) Micrografia eletrônica de transmissão do catalisador 5%Ru/CNT

Fonte: Chen et al. (2015)

Figura 3.8 - (a) Micrografia eletrônica de transmissão do catalisador 5%Ru/CNT; (b) Mapeamento do elemento Ru; (c) Mapeamento do elemento C

Fonte: Chen et al. (2015)

Jimenez et al. (2015) estudaram a HDO do guaiacol em diversos catalisadores de carbeto de molibdênio suportados sobre 3 tipos de estruturas de carbono: carbono ativado, nanofibras de carbono (CNF) e nanotubos de carbono (CNT). Embora o primeiro tipo de suporte tenha a maior área superficial (600-800 m²/g), foi o que obteve os piores resultados de conversão a fenol, enquanto as CNF (140-190 m²/g) obtiveram os melhores resultados e os CNT (50-70 m²/g) os resultados intermediários. Isso deve-se ao fato de que as nanofibras promovem maior dispersão da fase ativa sobre sua superfície, enquanto os nanotubos acabam gerando partículas pouco dispersas e aglomeradas em tamanhos micro e nanométrico. Na figura 3.9, podem-se observar as diferenças entre as estruturas das CNF e dos CNT, nas quais nota-se que as partículas da fase ativa estão mais dispersas no primeiro suporte e mais aglomeradas no segundo, o que causa uma perda na atividade.

Outro tipo de nanomaterial que têm atraído a atenção no campo da HDO é a sílica mesoporosa SBA-15. Este material consiste em uma rede de canais hexagonais porosos organizados tridimensionalmente e interligados, de paredes inorgânicas espessas e estrutura altamente regular. A sua não toxicidade, baixo custo, facilidade de síntese, estabilidade térmica e hidrotérmica, além da alta área superficial são responsáveis por um bom desempenho nos processos de hidrotratamento (SONI et al., 2010). No que concerne à HDO, o SBA-15 foi utilizado como suporte para os metais de transição como o níquel, molibdênio e cobalto. Phan et al. (2015) utilizaram catalisadores de Ni-Mo em diversos suportes, entre eles o SBA-15, na HDO em batelada do guaiacol (250 °C, 5 MPa) e comprovaram que o catalisador suportado neste material apresentou a maior atividade, além de maior grau de HDO, sendo o ciclohexano o produto majoritário. A atividade do catalisador de SBA-15 deveu-se ao

fato de que a fase metálica dispersar de melhor maneira neste suporte, graças à alta área superficial de seus poros nanométricas. Através da microscopia eletrônica de transmissão deste catalisador, foi possível provar a dispersão das partículas metálicas no interior dos poros do SBA-15 (figura 3.10).

Figura 3.9 - Micrografias dos catalisadores de 20% Mo₂C sobre CNF e CNT. À esquerda, os resultados da análise EDX dos elementos presentes e à direita, as imagens MEV. A sigla “Am” se refere ao precursor do Mo, o Molibdato de amônio

Fonte: Jimenez et al. (2015)

Figura 3.10 - Micrografias do suporte de sílica SBA-15 puro (a) e impregnado com Ni e Mo (b)

Fonte: Phan et al. (2015)

Selvaraj et al. (2014) compararam catalisadores de Ni e Mo em suportes de SBA-15, Ti-SBA-15 e aluminosilicato mesoporoso (MAS) na HDO do guaiacol (contínuo, 300 °C, 4,44 h⁻¹) e chegaram à conclusão de que a atividade catalítica dos catalisadores suportados em SBA-15 poderia ser melhorada com a dopagem deste suporte com metais, como o titânio e o alumínio, que favorecem a dispersão das fases metálicas sobre o silicato. Além disso, a formação de compósitos de SBA-15 com γ -alumina é também uma alternativa para a síntese de catalisadores para a HDO, posto que sua atividade é similar àquela dos materiais dopados com átomos metálicos.

YANG et al. (2016) estudaram a influência da dopagem de SBA-15 com partículas de Ce em catalisadores de 5 % Ni para a HDO do anisol (metoxibenzeno) (contínuo, 290 °C, 7 bar, 163,2 h⁻¹). Em seu estudo, os autores variaram a relação Ce/Si de 0 até 0,08 e notaram que o aumento da quantidade de Ce na estrutura do SBA-15 aumentou a dispersão de níquel, o que favoreceu a atividade catalítica. Possivelmente, a melhor dispersão do metal foi devido ao maior tamanho dos poros do SBA-15, em consequência da inclusão das partículas de cério em sua estrutura. Estas partículas também apresentaram interação com o níquel, gerando novos sítios ativos que também podem ter influência na melhoria da atividade. Além disso, a produção de benzeno aumentou nos catalisadores com maior proporção de Ce, em detrimento de produtos não aromáticos como o metoxiciclohexano, indicando que estes catalisadores favorecem a desoxigenação das moléculas de anisol.

3.6 HDO DE COMPOSTOS MODELO

Os tipos de reações na HDO também dependem dos compostos inicialmente presentes no bio-óleo, já que esta é uma mistura complexa, como mencionado anteriormente. Com isso, as pesquisas, nesse campo, focaram na abordagem do “composto modelo”, no qual uma ou mais substâncias são testadas a fim de compreender os mecanismos de reação que ocorrem para cada classe de composto. Para a HDO, foram provados como compostos modelo pequenos aldeídos (ex.: benzaldeído, propranal, 2-metil-2-pentenal), pequenos álcoois (ex.: metanol), ácidos carboxílicos (ex.: ácido acético), derivados do açúcar (ex.: furfural) e compostos fenólicos (ex.: fenol, guaiacol, anisol) (ASADIERAGHI; DAUD; ABBAS, 2014).

3.6.1 HDO de compostos fenólicos

A degradação da lignina presente na biomassa através de processos como a pirólise rápida gera uma quantidade considerável de compostos fenólicos, derivados da intrincada estrutura molecular desta matéria prima. Tipicamente, os bio-óleos derivados da lignina podem conter 39% de guaiacol, 16% de siringol (2,6-dimetoxifenol) e 45% de compostos derivados do fenol como metil, etil, propil e hidroxifenóis (SAIDI et al., 2014). Desta maneira, o estudo dessas moléculas como modelos dos bio-óleos é imprescindível para o entendimento do processo de melhoramento.

3.6.1.1 Fenol

O fenol é a molécula oxigenada mais simples derivada da lignina, contendo somente um anel aromático e uma hidroxila, o que a levou a ser a mais amplamente estudada como composto modelo dessa matéria prima. Aqui apresentam-se trabalhos que elucidam o comportamento deste composto na HDO e o conhecimento que foi possível obter destes estudos.

Eiras et al. (2014) utilizaram catalisadores de Mo sobre TiO_2 na HDO do fenol (350 °C, 25 bar, $0,27 \text{ g}_{\text{fenol}} \cdot \text{cm}^{-3} \text{ cat.} \cdot \text{h}^{-1}$) e verificaram que, neste tipo de catalisador, o produto primário foi o benzeno, com seletividades superiores a 90 %, em conversões baixas (< 30%), o que indica que a hidrogenólise do fenol é a primeira rota de reação a ocorrer. Pequenas quantidades de ciclohexano, ciclohexeno e metilciclopentano foram observadas, rota que corresponde à hidrogenação do benzeno, já que a hidrogenação do fenol levaria a ciclohexanona ou ciclohexanol e estes não foram encontrados na mistura de produtos.

Mortensen et al. (2016) provaram que os produtos de reação obtidos na HDO do fenol estão fortemente relacionados com o tamanho das partículas metálicas em um catalisador de Ni em SiO_2 . Eles provaram que partículas de níquel com tamanho entre 15 e 22 nm tem tendência a produzir mais ciclohexanol, posto que o maior espaço disponível para sítios ativos promove a adsorção do anel aromático e sua posterior hidrogenação. Por outro lado, partículas metálicas entre 6 e 11 nm facilitam a produção de ciclohexano, resultante da desoxigenação da molécula de ciclohexanol. Na figura 3.11, podem-se observar as rotas de reação propostas pelos autores para este catalisador.

Figura 3.11 - Rotas de reação para o catalisador de 5% Ni/SiO₂. Flechas sólidas indicam o caminho real mais provável e flechas descontínuas indicam a simplificação usada.

Fonte: Mortensen et al. (2016)

Echeandia et al. (2014) utilizaram catalisadores de paládio sobre zeólitas HY e alumina na HDO do fenol em reator contínuo (250 °C, 1,5 MPa, 0,5 h⁻¹). Neste estudo, os autores conseguiram uma seletividade a compostos não oxigenados de 100 %, com a maior proporção de ciclohexano e ciclohexeno (>90 %). Além disso, analisaram a relação entre a acidez do catalisador, medida por dessorção a temperatura programada de amônia (TPD-NH₃), e a quantidade de coque produzida na reação de HDO, medida por oxidação a temperatura programada (TPO) e análise termogravimétrica (TGA). Na figura 3.12 pode-se observar o resultado dessa análise, no qual se nota que a relação entre a acidez medida e a quantidade de coque produzida é linear e diretamente proporcional.

Figura 3.12 – Relação entre acidez total de um catalisador de Pd/HY e o coque produzido na HDO

Fonte: Echeandia et al. (2014)

3.6.1.2 Anisol

O anisol (metoxibenzeno) é uma molécula aromática que apresenta um grupo metoxila em lugar da hidroxila do fenol, o que a torna atraente do ponto de vista da modelização da HDO, já que a interação da molécula com o catalisador será diferente e os resultados obtidos também podem variar.

Dentre os autores que utilizaram anisol como composto modelo, Tan et al. (2017) utilizaram catalisadores de Pt, Ru e Fe sobre sílica e Pt sobre hematita para a HDO a 375 ° C e pressão atmosférica. A partir dos experimentos e da análise do mecanismo de reação através da teoria do funcional da densidade (DFT), eles puderam comprovar que, sobre os catalisadores de Pt/SiO₂ e Ru/SiO₂, produziu-se uma maior quantidade de fenol e benzeno a baixas conversões, o primeiro diminuindo a medida que aumenta a conversão, favorecendo a síntese de benzeno. Isso se deve ao fato de que nas superfícies de Pt (111) e Ru (0001), o primeiro passo da reação é a eliminação do grupo metoxila, com formação de um intermediário fenoxil, que posteriormente é hidrogenado para a formação de fenol e este, por sua vez, convertido a benzeno por hidrodesoxigenação. Já no caso dos catalisadores de Fe (110), a oxofilicidade da superfície favorece a quebra direta da ligação C–O⁻ antes de sua hidrogenação, motivo pelo qual não se observa produção de fenol no catalisador, senão que uma grande quantidade de benzeno.

Ghampson et al. (2017) utilizaram catalisadores de Re com as espécies oxidadas MoO_x e VO_x na HDO do anisol em batelada (300 °C, 3 MPa, 4 h) e observaram que a inclusão dos óxidos foi essencial para o aumento da produção de benzeno e tolueno, produtos de interesse da reação, devido à adsorção do anisol nas vacâncias de oxigênio destas espécies. Além disso, a proporção entre a quantidade de Re e de MoO_x ou VO_x no catalisador mostrou que existe um efeito sinérgico entre as duas espécies, sendo que os sítios de Mo⁵⁺ tiveram maior influência positiva na atividade do catalisador de Re-MoO_x enquanto os sítios de Re⁴⁺ foram dominantes no caso do Re-VO_x, o que mostra que a escolha dos materiais do catalisador é de vital importância para alcançar um determinado produto na HDO.

Lee et al. (2014) utilizaram catalisadores de Mo₂C para a HDO do anisol em reator contínuo (250-350 °C, 1 atm) e verificaram que neste tipo de catalisador ocorre, primeiramente, a quebra da ligação fenólica C_(sp2)-O em vez da ligação alifática C_(sp3)-O, o que resultou em alta seletividade a benzeno (>90%) e alta eficiência de consumo

de H_2 , medida pela seletividade a ciclohexano, que foi menor de 9 %. Ademais, este catalisador apresentou sítios ativos de 3 tipos: ácidos, básicos e metálicos. A partir disso, os autores provaram que o tipo de sítio está intrinsicamente ligado ao resultado da HDO, posto que os sítios metálicos influenciaram diretamente a extensão da reação e os sítios de adsorção e ativação do hidrogênio não são os mesmos responsáveis pela desoxigenação das moléculas.

Sankaranarayanan et al. (2015) estudaram catalisadores de Ni e Co em suportes de zeólita HZSM-5, sílica SBA-15 e aluminosilicato Al-SBA-15 e identificaram uma relação direta entre a acidez do suporte e os produtos de reação. Ao analisar os resultados da hidrodessoxigenação (HDO) e hidrodessaromatização (HDA), isto é, os graus de eliminação de oxigênio e anéis aromáticos, os autores concluíram que o níquel quando associado a suportes com acidez moderada e alta área superficial, como o HZSM-5 e o Al-SBA-15, tem os melhores resultados tanto de eliminação de oxigênio como de hidrogenação de anéis aromáticos, o que os tornam ideais para este tipo de processo (figura 3.13).

Figura 3.13 – Relação entre a taxa de hidrodessoxigenação (HDO) e hidrodessaromatização (HDA) para diversos catalisadores de Ni e Co

Fonte: Sankaranarayanan et al. (2015)

3.6.1.3 Guaiacol

O guaiacol (2-metoxifenol) é, atualmente, o composto modelo de maior interesse nas pesquisas relacionadas à HDO, devido em parte à estrutura química de sua molécula, onde estão presentes dois grupos oxigenados – uma hidroxila e uma metoxila – e, por outra parte, devido à sua presença nos bio-óleos produtos da pirólise. Zhang et al. (2013a) sintetizaram um bio-óleo de massa lignocelulósica e analisaram sua composição com um espectrômetro de massas, que identificou uma maior quantidade de guaiacol, entre os diversos produtos fenólicos presentes (tabela 3.6). Observa-se que o guaiacol representou a maior parcela dos compostos fenólicos da mistura e que todas as demais moléculas fenólicas apresentam ligações oxigenadas também presentes no guaiacol, o que o coloca como um bom modelo para essa mistura complexa.

Tabela 3.6 - Compostos fenólicos presentes em um bio-óleo de pirólise de biomassa lignocelulósica

Componente	Conteúdo (%)	Componente	Conteúdo (%)
Guaiacol	17,5	Tetrametilfenol	1,76
Dimetilfenol	11,3	5-Isopropil-2-metilfenol	1,32
Trimetilfenol	9,58	Fenol	1,2
Propilanisol	6,44	Cicloexanol	0,94
Fenantreno e derivados	4,57	Metilciclopentanona	0,47
Cresol (o,m,p)	4,48	Isopropilfenol	0,47
Etilmetilfenol	3,97	Tetrametilbenzeno	0,42
4-Propil-2-metilfenol	3,42	Trimetilnaftaleno	0,41
2-(1,1-Dimetiletil)-4-metil-fenol	2,2	Eugenol	0,38
Trimetilanisol	2,02	Etilfenol	0,23
Metil-guaiacol	1,97	Trimetilbenzeno	0,12

Fonte: Zhang et al. (2013a)

As pesquisas com guaiacol começaram na década de 90, quando Laurent e Delmon (1994) foram pioneiros ao estudar o guaiacol como composto modelo da hidrodesoxigenação sobre catalisadores de NiMo e CoMo em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Ao observar a

reação em um reator descontínuo, estes autores propuseram um dos primeiros mecanismos de reação para o guaiacol (figura 3.14), onde o grupo metil é eliminado para a formação de catecol (benze-1,2-diol), que pode produzir fenol e benzeno por hidrogenólise.

Figura 3.14 - Mecanismo de reação proposto para a HDO do guaiacol em catalisadores de NiMo/ γ - Al_2O_3 e CoMo/ γ - Al_2O_3

Fonte: Laurent e Delmon (1994)

Foi necessária uma década desde a primeira publicação com o guaiacol como composto modelo até o crescimento expressivo das pesquisas nesse campo. Uma busca na base de dados *Web of Science* utilizando os termos “hidrodesoxigenação” e “guaiacol” gerou os resultados apresentados na figura 3.15. Pode-se observar como existe pouca variação na quantidade de publicações até a primeira década dos anos 2000, porém, a partir de 2011, o interesse sobre o assunto tem aumentado consideravelmente e o número de publicações chega a 76, em 2016. Este aumento notável coincide com a expansão do interesse de uso da biomassa como fonte de energia e como matéria prima de combustíveis, o que levou à necessidade da melhoria e aprimoramento de processos de tratamento dos produtos dela derivados.

Figura 3.15 - Evolução do número de publicações sobre a HDO do guaiacol

Fonte: *Web of Science*

Com o aumento do interesse sobre a HDO do guaiacol, foi possível o desenvolvimento de diversos tipos de catalisadores, como comentado anteriormente, o que resultou em um conhecimento mais amplo sobre as particularidades deste composto como reagente do processo. Com a informação obtida, foi possível analisar a influência do suporte do catalisador, de sua fase ativa, de suas propriedades texturais, tipos de sínteses, tratamentos prévios e condições de reação, o que levou a uma compreensão cada vez mais precisa sobre os possíveis mecanismos de reação para a hidrodessoxigenação dos bio-óleos. Na tabela 3.7, encontram-se compilados os dados de catalisadores e condições de reação utilizadas na HDO do guaiacol, além dos resultados obtidos pelos pesquisadores nestes estudos.

Tabela 3.7 - Compilação de catalisadores utilizados na HDO do guaiacol na atualidade. (*) C = contínuo; B = batelada (*continua*)

Catalisador	Sistema (*)	T (°C)	P (bar)	X (%)	HDO		Referência
					^a (mol.g ⁻¹ .s ⁻¹)	^b (%)	
10Ni10Mo/TiO ₂	B	300	7	43,0	-	-	Aqsha et al., 2014
10Ni10Mo/Al ₂ O ₃				44,0	-		
10Ni10Mo/ZrO ₂				43,0	-		
10 Ni10Mo/Fe ₂ O ₃				20,0	-		
10Ni10Mo/SiO ₂				47,0	-		
MoS ₂ /γ-Al ₂ O ₃	C	300	40	-	2,30E-07 ^a	-	Bui et al., 2011a
CoMoS/ γ-Al ₂ O ₃				-	5,00E-07 ^a		
30,3Ni10,4Cu/CeO ₂ -ZrO ₂	B	320	170	94,2	33,3 ^b	-	Bykova et al., 2012
14,1Ni5,7Cu/Al ₂ O ₃				80,3	71,2 ^b		
57,9Ni7,0Cu/SiO ₂				87,1	91,5 ^b		
36,5Ni2,3Cu/ZrO ₂ -SiO ₂ - La ₂ O ₃				85,6	96,1 ^b		
55,4Ni/SiO ₂				97,5	97,3 ^b		
NiCu10Mo7P/SiO ₂ -ZrO ₂	B	320	170	65,0	90,0 ^b	-	Bykova et al., 2014
NiCu5P/SiO ₂ -ZrO ₂				81,0	94,0 ^b		
NiCu10Mo5P/SiO ₂ -ZrO ₂				81,0	95,0 ^b		
NiCu9Mo/SiO ₂ -ZrO ₂				92,0	95,0 ^b		
NiCu/SiO ₂ -ZrO ₂				95,0	97,0 ^b		

Tabela 3.7 – Compilação de catalisadores utilizados na HDO do guaiacol na atualidade. (*) C = contínuo; B = batelada (*continuação*)

Catalisador	Sistema (*)	T (°C)	P (bar)	X (%)	HDO		Referência
					^a (mol.g ⁻¹ .s ⁻¹)	^b (%)	
Pt/C	B	260	40	12,0	-	-	Chen et al., 2014
Pd/C				80,0	-	-	
Ru/C				99,0	-	-	
Ni/CNT	C	300	30	80,0	-	-	Fang et al., 2017
7(NiFe)/CNT (Ni/Fe=5/1)				96,7	-	-	
7(NiFe)/CNT (Ni/Fe=1/5)				41,3	-	-	
Fe/CNT				19,3	-	-	
MoN/Al ₂ O ₃	B	300	50	66,0	-	-	Ghampson et al., 2012
CoMoN/Al ₂ O ₃				58,0	-	-	
NiMoS/Al ₂ O ₃				63,0	-	-	
MoN/SBA15				44,0	-	-	
CoMoN/SBA15				24,0	-	-	
Pt/ZrO ₂	B	100	80	10,0	-	-	Gutierrez et a., 2009
Pd/ZrO ₂				13,7	-	-	
Rh/ZrO ₂				98,9	-	-	
PdPt/ZrO ₂				5,2	-	-	
RhPd/ZrO ₂				32,7	-	-	
RhPt/ZrO ₂				98,7	-	-	
NiCu/10Ti-90MCM-41	B	260	100	51,5	-	-	Hamid et al., 2017
NiCu/20Ti-80MCM-41				74,2	-	-	
NiCu/30Ti-70MCM-41				55,9	-	-	
Pt/SiO ₂	B	180	50	86,0	-	-	Hellinger et al., 2015
Pt/Al ₂ O ₃				78,0	-	-	
Pt/ZrO ₂				75,0	-	-	
Pt/ CeO ₂				41,0	-	-	
Pt/TiO ₂				46,0	-	-	
20Mo/carbono ativo (CA)	B	300	40	53,0	-	-	Jimenez et al., 2015
20Mo/nanofibras de carbono (CNF)				53,0	-	-	
20Mo/CNT				24,0	-	-	

Tabela 3.7 – Compilação de catalisadores utilizados na HDO do guaiacol na atualidade. (*) C = contínuo; B = batelada (*continuação*)

Catalisador	Sistema (*)	T (°C)	P (bar)	X (%)	HDO		Referência
					^a (mol.g ⁻¹ .s ⁻¹)	^b (%)	
0,5Pt/HY (Si/Al = 2,6)	B	250	40	83,0	-	-	Lee et al., 2016
0,5Pt/HY (Si/Al = 40)				70,0	-		
0,5Pt/HY (Si/Al = 100)				23,0	-		
ReO _x /SiO ₂	B	300	50	100,0	-	-	Leiva et al., 2015
ReS ₂ /SiO ₂				80,0	-		
Re/SiO ₂				60,0	-		
12,9ReO _x /SiO ₂	B	300	50	22,0	-	-	Martínez et al., 2016
0,32Cu11,5ReO _x /SiO ₂				83,0	-		
1,1Cu12,3ReO _x /SiO ₂				88,0	-		
1,58Cu13,7ReO _x /SiO ₂				100,0	-		
1,91Cu11,5ReO _x /SiO ₂				99,0	-		
5Ni/ZrO ₂	C	250	100	100,0	-	-	Mortensen et al., 2014
TiO ₂	C	260	40	3,8	-	-	Nguyen et al., 2016
1,75Au/TiO ₂				28,7	-		
0,62Rh/TiO ₂				49,9	-		
1,58Au0,68Rh/TiO ₂				61,8	-		
Fe/SiO ₂	C	400	1	100,0	-	-	Olcese et al., 2012
6Ni30Mo/Al ₂ O ₃	B	250	50	15,0	18,5 ^b	-	Phan et al., 2015
6Ni30Mo/CeO ₂				23,0	20,0 ^b		
6Ni30Mo/SBA-15				90,0	97,5 ^b		
30Mo/SBA-15				7,0	26,0 ^b		
5,1Mo/CA	B	300	50	12,0	-	-	Ruiz et al., 2012
10,9Mo/CA				19,0	-		
3Ni10Mo/SBA-15	C	300	1	20,0	-	-	Selvaraj et al., 2014
3Ni10Mo/Ti-SBA-15				55,0	-		
3Ni10Mo/SBA-15+Al ₂ O ₃				65,0	-		
3Ni10Mo/Ti-SBA-15+Al ₂ O ₃				80,0	-		
3Ni10Mo/MAS				75,0	-		
3Ni10Mo/MAS+Al ₂ O ₃				95,0	-		

Tabela 3.7 – Compilação de catalisadores utilizados na HDO do guaiacol na atualidade. (*) C = contínuo; B = batelada (*conclusão*)

Catalisador	Sistema (*)	T (°C)	P (bar)	X (%)	HDO ^a (mol.g ⁻¹ .s ⁻¹) ^b (%)	Referência
10ReS ₂ /CA	B	300	50	73,0	1,70E-07 ^a	Sepúlveda et al., 2014
13ReS ₂ /CA				97,0	1,80E-07 ^a	
16ReS ₂ /CA				97,0	2,10E-07 ^a	
18ReS ₂ /CA				68,0	7,00E-08 ^a	
20ReS ₂ /CA				73,0	1,10E-07 ^a	
10Ni/Al-MCM-41	C	400	1	100,0	-	Tran et al., 2016
10Co/Al-MCM-41				100,0	-	
5Ni5Co/Al-MCM-41				100,0	-	
10Co/Al-MCM-41	C	300	1	96,0	-	Tran; Uemura e Ramli, 2016
10Ni/Al-MCM-41				93,0	-	
0,5Pt/Al ₂ O ₃	C	200	40	75,0	75,0 ^b	Wang et al., 2012
0,5Pt/MZ-5				100,0	100,0 ^b	
10Ni/ZrO ₂	B	300	50	43,8	-	Zhang et al., 2013a
10Ni/1SiO ₂ -1ZrO ₂				86,2	-	
10Ni/3SiO ₂ -1ZrO ₂				100,0	-	
10Ni/5SiO ₂ -1ZrO ₂				81,5	-	
10Ni5Cu/ZrO ₂	B	300	50	37,0	-	Zhang et al., 2013b
10Ni5Cu/3SiO ₂ -1ZrO ₂				100,0	-	
10Ni15Cu/3SiO ₂ -1ZrO ₂				77,0	-	
Ni ₂ P/SiO ₂	C	300	1	80,0	7,25E-04 ^a	Zhao et al., 2011
Co ₂ P/SiO ₂				70,0	6,44E-04 ^a	
Fe ₂ P/SiO ₂				64,0	5,31E-04 ^a	
WP/SiO ₂				60,0	4,88E-04 ^a	
MoP/SiO ₂				54,0	3,94E-04 ^a	

Muitos mecanismos de reação foram propostos para a HDO do guaiacol e incluem diversos produtos finais e intermediários que podem estar presentes neste processo. É necessário compreender que o mecanismo de reação depende fortemente do tipo de catalisador e das condições de reação, motivo pelo qual muitos autores propuseram soluções para a intrincada rede de reações que podem ocorrer. Nguyen et

al. (2016) propuseram uma versão simplificada do mecanismo mais provável, segundo a literatura atual, sobre o tema (figura 3.16). Nele, a HDO do guaiacol ocorre basicamente através de reações de desmetilação, desmetoxilação, hidrogenação e desidroxilação. A primeira etapa do mecanismo é a eliminação do metil associado à molécula para formação de metano (desmetilação) ou a eliminação direta do grupo metoxila com formação de metanol (desmetoxilação). Também é possível a formação de metilcatecol através da transferência do grupo metila presente na molécula ou por metilação do catecol por radicais presentes na superfície do catalisador. Outra via é a hidrogenação direta do guaiacol, formando metoxiciclohexanol, a depender do metal do catalisador. O catecol resultante pode ser desidroxilado, formando fenol, que por sua vez poderá ser hidrogenado a ciclohexanol ou desidroxilado novamente a benzeno. Estes produtos podem sofrer, respectivamente, desidroxilação e hidrogenação para formação de ciclohexano. Uma rota similar pode resultar em metilciclohexano, se houver a produção de compostos metilados.

Figura 3.16 - Mecanismo de reação generalizado proposto para a HDO do guaiacol

Fonte: Nguyen et al. (2016)

Fang et al. (2017), ao estudarem a HDO do guaiacol em catalisadores de Ni e Fe sobre CNT, chegaram ao mecanismo apresentado na figura 3.17. O primeiro passo, em todos os casos, foi a desmetilação ou a desmetoxilação do guaiacol, evidenciadas pela formação de metano e metanol na reação. Após esta etapa, como se observa na figura 3.17a, o catalisador de Ni puro apresentou forte interação com o hidrogênio,

promovendo a ativação deste composto e a hidrogenação de anéis aromáticos e insaturações. No entanto, o mesmo catalisador apresentou fraca interação das partículas metálicas com o oxigênio do guaiacol, motivo pelo qual a hidrogenólise do fenol, formado após a desmetoxilação do guaiacol, foi mínima e a produção de ciclohexanol foi possível através da interação com o hidrogênio adsorvido. Por outro lado, no catalisador de Ni e Fe (o primeiro em maior proporção), foi observada a produção de ciclohexano, em detrimento do fenol, devido ao fato de que os átomos de Fe estabilizam os intermediários de reação por sua afinidade ao oxigênio, o que leva à quebra das ligações $C_{(sp^2)}-OH$, enquanto o Ni favorece a hidrogenação das duplas ligações (figura 3.17b). Ao utilizar o catalisador de Fe puro (figura 3.17c), foi observada a formação de fenol, além de oligômeros produzidos devida à baixa quantidade de hidrogênio ativado. Por último, no catalisador em que a proporção de Fe era maior que a de Ni (figura 3.17d), a adsorção de hidrogênio aumentou consideravelmente, o que resultou no aumento da quantidade de fenol.

Figura 3.17 - Mecanismo de reação proposto para catalisadores de Ni e Fe sobre nanotubos de carbono. (a) Ni/CNT; (b) (NiFe=5/1)/CNT; (c) Fe/CNT; (d) (Ni/Fe=1/5)/CNT.

Fonte: Fang et al. (2017)

Lai; Zhang e Holles (2016) propuseram um mecanismo de reação para os catalisadores suportados em aluminossilicato, onde foram incluídas espécies como veratrol (1,2-dimetoxibenzeno), metilguaiacol, xilenol e xileno, presentes a conversões e razões W/F baixas (figura 3.18). De acordo com este estudo, a acidez do catalisador é responsável por reações de transalquilação nas moléculas oxigenadas, provocando a transferências de grupos metila de uma molécula a outra, ao invés de formar metano. Assim, é possível ter, como intermediários de reação, moléculas oxigenadas metiladas que, posteriormente, resultarão em xileno, como produto final desoxigenado.

Figura 3.18 - Mecanismo de reação para catalisadores de aluminossilicato (entre colchetes os produtos intermediários de reação)

Fonte: Lai, Zhang e Holles (2016)

Bui et al. (2011a) comprovaram o papel de suportes ácidos, como a γ -alumina, no mecanismo de formação de espécies metiladas no mecanismo de reação da HDO do guaiacol. Nesses materiais, após a quebra heterolítica da ligação $\text{H}_3\text{C}_{(\text{sp}^3)}-\text{O}$, os grupos CH_3^+ podem permanecer adsorvidos à superfície em vez de serem liberados como metano e, deste modo, podem ligar-se aos anéis aromáticos, através de uma substituição eletrofílica na posição mais próxima (a orto), segundo se observa na figura 3.19. Estes compostos metilados podem, posteriormente, sofrer hidrogenólise, resultando em o-cresol e tolueno.

Figura 3.19 - Mecanismo de reação proposto para a formação de compostos metilados em suportes ácidos

Fonte: Bui et al. (2011a)

Hamid et al. (2017) verificaram o papel dos sítios ácidos e sítios metálicos de catalisadores de Cu e Ni, suportados na sílica mesoporosa MCM-41 modificada com Ti, e concluíram que os sítios ácidos foram responsáveis pela desidrooxigenação propriamente dita, isto é, a eliminação dos grupos metoxila e hidroxila do guaiacol, enquanto os sítios metálicos, com átomos de hidrogênio ativos, foram os responsáveis pela hidrogenação das insaturações. O mecanismo proposto encontra-se na figura 3.20, onde é possível ver que foi incluída a molécula de metoxiciclohexano, produto intermediário resultante da hidrogenação direta do anisol.

Figura 3.20 - Mecanismo de reação para a HDO do guaiacol sobre catalisadores de Cu e Ni suportados em Ti-MCM-41

Fonte: Hamid et al. (2017)

Popov et al. (2010) estudaram o mecanismo de adsorção das moléculas fenólicas em suportes de sílica, alumina e aluminosilicato, em condições próximas às da HDO. No caso do guaiacol, na sílica, foi observado a fisissorção através de seus grupos metoxila e hidroxila, interagindo com os grupos silanóis Si-OH da superfície da sílica, como se pode observar na figura 3.21, esquemas II-IV. A formação de

metoxifenolatos, através de quimissorção, mostrou-se estável, em um amplo intervalo de temperaturas, sendo considerada uma ligação forte pelos autores. Além disso, houve interação entre os silanóis e o anel aromático por pontes de hidrogênio, assim como ocorre com as moléculas de fenol e anisol (figura 3.21, esquema I).

Figura 3.21 - Mecanismos de adsorção do guaiacol sobre sílica

Fonte: Popov et al. (2010) (adaptado)

No caso da adsorção do guaiacol em alumina, foram observadas a formação de ligações fracas de ponte de hidrogênio e a quimissorção através da formação de metoxifenolatos nas vacâncias da alumina. Ao aumentar a temperatura, no entanto, observou-se a formação de uma nova espécie duplamente ancorada, resultante da interação dos grupos metoxila das moléculas já adsorvidas com os sítios de Lewis adjacentes na superfície da alumina (figura 3.22).

Figura 3.22 - Mecanismos de adsorção do guaiacol sobre alumina

Fonte: Popov et al. (2010) (adaptado)

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, descrevem-se os processos de síntese de catalisadores, as análises realizadas para sua caracterização e o procedimento experimental para a HDO do guaiacol. O propósito de cada análise é especificado nos itens correspondentes e nem todas foram realizadas para todos os catalisadores, posto que a informação obtida é específica para cada caso.

4.1 SÍNTESE DE CATALISADORES

Foram sintetizados catalisadores de níquel e molibdênio, substâncias que apresentaram bom desempenho nesse processo e que são menos custosos que outros metais, como o paládio, a platina e o ródio que também foram empregados para a HDO de compostos fenólicos. Quanto ao suporte do catalisador, foi utilizada a sílica mesoporosa SBA-15, que dispõe de uma alta área superficial devido à sua estrutura porosa e que tem uma acidez baixa, essencial para evitar a desativação do catalisador devido à formação de compostos poliméricos de carbono. Também foi utilizado um catalisador suportado em gama-alumina com o propósito de tê-lo como base de comparação para o catalisador de SBA-15, posto que o $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ é um material de uso tradicional nos processos de hidrotratamento industriais.

Para a síntese do suporte de SBA-15 foi utilizado o método descrito por Zhao et al. (1998), onde 4 g do polímero Pluronic P123 ($\text{PEO}_{20}\text{PPO}_{70}\text{PEO}_{20}$) da BASF foram dissolvidos em 122 g de uma solução de HCl 2 mol l^{-1} e mantida sobre agitação mecânica por 1 h. Em seguida, 8,6 g de tetraetil ortosilicato (Fluka) foram adicionados e a solução foi agitada continuamente por 24 horas. Após esse processo, a mistura foi submetida a um processo de tratamento hidrotérmico por 48 h a 100 °C em uma autoclave, lavada com água deionizada e secada a temperatura ambiente. Finalmente, o suporte de óxido metálico passou por um processo de calcinação a 540 °C em um fluxo de N_2 por 2 h e em ar por 4 h. O suporte de alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) foi comprado da empresa Degussa, tendo sido escolhido por ter propriedades bem definidas e de alta qualidade, além de ser referência comercial no mercado. Antes de seu uso, foi calcinado a 500 °C por 20 h em uma corrente de ar sintético a uma taxa de aquecimento de 5 °C min^{-1} .

Os dois suportes foram modificados com níquel e molibdênio, nas quantidades de 5 e 15 % em peso, respectivamente, e na forma dos óxidos correspondentes NiO e MoO₃, através de impregnação por via úmida, método mais utilizado na literatura do presente tema. Para a impregnação do molibdênio no suporte, primeiramente, o sal de molibdênio (NH₄)₆Mo₇O₂₄•4H₂O foi dissolvido em água deionizada. Então, o suporte de SBA-15 foi adicionado e a suspensão foi agitada por 2 horas. Após esse período, a mistura foi liofilizada para eliminação da água e o catalisador obtido foi calcinado a 500 °C, por 2 h, em uma corrente de ar de 50 ml min⁻¹. Para a impregnação do níquel, o catalisador foi misturado a uma solução de Ni(NO₃)₂•6H₂O (ACROS Organics) e o sistema agitado por 2 h. O catalisador obtido foi seco e calcinado, como descrito anteriormente. Os catalisadores sintetizados são apresentados na tabela 4.1, bem como as denominações utilizadas nesse trabalho.

Tabela 4.1 – Catalisadores sintetizados e sua nomenclatura

Catalisador	Nomenclatura
SBA-15 (suporte)	SBA
γ-Al ₂ O ₃ (suporte)	ALU
5% NiO / SBA-15	Ni/SBA
15% MoO ₃ / SBA-15	Mo/SBA
5% NiO 15% MoO ₃ / SBA-15	NiMo/SBA
5% NiO 15% MoO ₃ / γ-Al ₂ O ₃	NiMo/ALU

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

4.2.1 Propriedades texturais

Realizaram-se isotermas de adsorção de N₂ a -196 °C, utilizando um analisador volumétrico de adsorção Quantacrome, modelo 100E, para a verificação das propriedades da superfície dos catalisadores, antes e depois da reação de HDO. A área superficial foi determinada de acordo com o método de Brunauer, Emmet e Teller (BET) e a distribuição do tamanho do poro foi obtida através do método Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

4.2.2 Dessorção de amônia a temperatura programada (TPD-NH₃)

A acidez total dos suportes e catalisadores foi medida pela técnica de dessorção de amônia a temperatura programada (TPD-NH₃). A unidade de medição consistiu em um microrreator e uma mufla com programador de controle de temperatura. Cerca de 200 mg da amostra foi pré-tratado com um fluxo de He (30 ml min⁻¹) a 250 °C por 1 h e a uma taxa de 5 °C min⁻¹. Após resfriamento até temperatura ambiente, o gás foi substituído por um fluxo de 4 % NH₃/He (60 ml min⁻¹) a 150 °C por 1 h e resfriado a temperatura ambiente em um fluxo de He puro. A dessorção de amônia deu-se subindo a temperatura até 700 °C a uma taxa de 20 °C min⁻¹. A quantidade de amônia dessorvida foi medida em um espectrômetro de massa quadrupolo (Balzers, PRISMA).

4.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia das amostras foi examinada utilizando a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com um equipamento FEG-SEM (JSM-7410, Jeol). Foram colocadas algumas gotas de uma suspensão do catalisador em álcool isopropílico em uma fita adesiva de carbono e, após secagem a vácuo a 70 °C por 12 horas, a amostra foi, então, analisada no microscópio.

4.2.4 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Para uma análise mais aprofundada da morfologia do catalisador de NiMo/SBA, foi utilizada a microscopia eletrônica de transmissão (MET). Empregou-se um microscópio JEOL JEM 2100 equipado com canhão de filamento LaB₆ e um detector de tipo HAADF (*“high angle anular dark field”*) com resolução de 0,23 nm (ponto) e 0,14 nm (rede).

4.2.5 Difração de raios-X (DRX)

A estrutura cristalina dos materiais foi verificada por difração de raios-X, utilizando um difratômetro de raios-X D8 Discover (Bruker), equipado com um tubo de Cu ($\lambda =$

1,5418 Å) e um detector Lynxeye. O difractograma foi coletado a 40 Kv e 20 mA, em um intervalo $8,5^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$, com um passo de $0,05^\circ$ e um tempo de 2 s por passo.

4.2.6 Redução a temperatura programada (TPR)

Foi realizada a redução a temperatura programada (TPR) para avaliar o potencial de redução dos catalisadores e as temperaturas de redução das espécies metálicas. Os experimentos foram realizados em um reator de leito fixo de quartzo, usando um cromatógrafo a gás equipado com detector de condutividade térmica (TCD) para análise dos produtos. As amostras de catalisador de aproximadamente 100 mg foram pré-tratadas a 300°C por 1 h, em fluxo de hélio de $30\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ e a uma taxa de $10^\circ\text{C min}^{-1}$. A redução foi realizada com uma corrente de 10% H_2/Ar ($30\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$) durante 2 h, até uma temperatura de 900°C e a uma taxa de $10^\circ\text{C min}^{-1}$.

4.2.7 Espectroscopia de infravermelho (FTIR)

A fim de verificar a estrutura química dos catalisadores, antes e após as reações de HDO, foi realizada uma espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier. As análises foram feitas em um espectrofotômetro IRPrestige-21 (FTIR Shimadzu), no intervalo de frequência de 400 a 4000 cm^{-1} . Foi utilizado KBr, como suporte das amostras, em uma proporção de 1:100 de amostra para suporte.

4.2.8 Oxidação a temperatura programada (TPO)

Para analisar o carbono depositado sobre as amostras de catalisador, foi realizada a técnica de TPO. Em uma análise típica, aproximadamente 40 mg de catalisador foram colocadas em um reator de quartzo e secadas a 300°C , por 30 min em um fluxo de He de $90\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ e taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$. Em seguida, a reação foi realizada trocando o fluxo por uma mistura de 5 % O_2/He e vazão $60\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$, durante 2 h a temperatura de 600°C , com taxa de $10^\circ\text{C min}^{-1}$. Os produtos foram identificados utilizando cromatógrafo a gás, equipado com detector de condutividade térmica (TCD).

4.2.9 Espectroscopia Raman

A estrutura dos catalisadores também foi estudada mediante espectroscopia Raman, antes e depois da reação de HDO, em um espectrômetro modelo HR-UV 800 equipado com um detector CCD (*“charge coupled device”*) resfriado à -70°C. As amostras foram submetidas a um laser de He-Ne com excitação de 632 nm, focalizadas com uma lente de ampliação de 100x (Olympus) e submetidas a potência de, pelo menos, 3 mW, em cada ponto de análise.

4.2.10 Análise termogravimétrica (TGA)

Para verificar a deposição de carbono sobre os catalisadores, foi realizada uma análise termogravimétrica. Nela, as amostras de aproximadamente 5-10 mg foram analisadas em um equipamento DTG-60H (Shimadzu) a um fluxo de ar de 100 ml min⁻¹ e taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ até a temperatura de 900 °C.

4.3 TESTES CATALÍTICOS

Os experimentos foram realizados em um reator contínuo de leito fixo de aço inoxidável, em forma de U e fluxo descendente, onde foram colocados aproximadamente 200 mg de catalisador e o espaço restante foi preenchido com pérolas de vidro de 1 mm de diâmetro. Esta massa foi escolhida por ter demonstrado estar livre de efeitos difusionais, em testes preliminares. Previamente à reação de HDO, os catalisadores foram reduzidos no próprio reator, utilizando uma corrente de 50 ml min⁻¹ de H₂ puro (AGA) e taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, desde a temperatura ambiente até 500 °C, patamar mantido por 4 horas.

Foi utilizada uma solução de guaiacol (Vetec) de concentração 2% v/v em n-heptano (Aldrich), a qual foi injetada a uma velocidade de 14,8 ml h⁻¹ utilizando uma bomba tipo pistão conectada ao depósito de solução, pressurizado com gás He. A mistura líquida foi vaporizada a 125 °C e misturada a uma corrente de 100 ml min⁻¹ de H₂ em um saturador. O guaiacol foi escolhido devido ao seu caráter abrangente em termos de estrutura química, já que possui as principais ligações oxigênio-carbono presentes nos derivados fenólicos dos bio-óleos, a hidroxila (C_(sp2)-OH) e a metoxila (C_(sp2)-O-C_(sp3)). Além disso, entre os derivados da lignina, o guaiacol representa a maior fração,

o que o torna um composto relevante para ser tratado no processo de HDO. A pressão do reator foi mantida constante, em todo o experimento, e igual a 15 bar. Cada experimento teve tempo total de 4 horas e amostras dos produtos de reação foram tomadas a cada 71 min. Tais amostras foram analisadas por um cromatógrafo a gás em linha, modelo Shimadzu CG17A equipado com um detector FID, uma coluna CPsil 5CB (60 m), e injeção automática. Cada composto foi identificado a partir do tempo de retenção na coluna, utilizando padrões comerciais disponíveis. As condições de operação da HDO encontram-se na tabela 4.2 e as condições de análise do método cromatográfico são mostradas na tabela 4.3. A figura 4.1 mostra um esquema da instalação utilizada.

Figura 4.1 – Esquema da instalação experimental utilizada

Tabela 4.2 – Condições de operação da HDO do guaiacol

Etapas	Variável	Valor
Redução	Temperatura	500 °C
	Taxa de aquecimento	10 °C min ⁻¹
	Pressão	1 bar
	Vazão H ₂	50 ml min ⁻¹
Reação	Temperatura	200, 250 e 300 °C
	Taxa de aquecimento	10 °C min ⁻¹
	Pressão	15 bar
	Vazão H ₂	100 ml min ⁻¹
	Vazão líquido	14,8 ml min ⁻¹
	Concentração líquido	2% v/v guaiacol
	Tempo de reação	4 h

Tabela 4.3 – Condições do método cromatográfico utilizado

Variável	Valor
Tipo de detector	FID
Temperatura do detector	270 °C
Temperatura do injetor	250 °C
Temperatura inicial da coluna	37 °C
Patamar inicial	10 min
Taxa de aquecimento	5 °C min ⁻¹
Temperatura final da coluna	220 °C
Patamar final	10 min
Gás de arraste	He
Pressão na entrada da coluna	0,40 bar
Razão de split	1:30

A conversão foi calculada utilizando a área dos picos da curva cromatográfica, tomando, como referência, a área obtida para a molécula modelo, segundo a eq. (4.1). Já a seletividade de cada composto foi calculada utilizando a eq. (4.2), onde as concentrações C_i correspondem à razão entre a área do pico cromatográfico de cada composto dividido pela área total e são corrigidas pelos fatores cromatográficos correspondentes, f_i . Estes fatores foram publicados por Dietz (1967) para os detectores tipo FID para diversas substâncias orgânicas. Contudo, dada a variedade de produtos da HDO do guaiacol, muitos compostos não estão tabulados e foi, então, calculado pelo o método de aproximação do fator de resposta, utilizando o número de carbono efetivo (ECN), tendo o n-heptano como referência (SCANLON; WILLIS, 1985).

$$X (\%) = \frac{(Reagente)_{in} - (Reagente)_{out}}{(Reagente)_{in}} \cdot 100 \quad (4.1)$$

$$S_i (\%) = \frac{C_i}{\sum C_i} = \frac{Produto_i f_i / \sum Produto_i f_i}{\sum (Produto_i f_i / \sum Produto_i f_i)} \cdot 100 \quad (4.2)$$

A taxa de atividade do catalisador, r_{cat} , foi calculada com base no fluxo molar de reagente e a conversão, seguindo a eq. (4.3).

$$r_{cat} = F_0 \cdot \frac{X}{100} \cdot \frac{M_{GUA}}{m_{cat}} \quad (4.3)$$

Onde F_0 é o fluxo molar de guaiacol, M_{GUA} é a massa molecular do guaiacol e m_{cat} é a massa de catalisador utilizada no experimento.

O grau ou taxa de HDO foi calculado a partir da relação de mols de oxigênio de cada molécula de guaiacol convertida e os mols contidos em produtos orgânicos oxigenados, como se observa na eq. (4.4). De maneira análoga, foi calculado o grau de HDA (hidrodesaromatização), onde os mols de compostos aromáticos que entram e se convertem são relacionados aos mols de aromáticos que saem, segundo a eq. (4.5).

$$HDO (\%) = \frac{F_0 \cdot a_0 \cdot X - \sum F_i \cdot a_i}{F_0 \cdot a_0 \cdot X} \quad (4.4)$$

$$HDA (\%) = \frac{F_0 \cdot b_0 \cdot X - \sum F_i \cdot b_i}{F_0 \cdot b_0 \cdot X} \quad (4.5)$$

Onde a_0 é o número de átomos de oxigênio no reagente (2 para o guaiacol), F_i é o fluxo molar do produto i , a_i é o número de átomos de oxigênio no produto i e b_i é o número de anéis aromáticos do produto i . A razão estequiométrica entre o guaiacol e os produtos da reação foi considerada como a unidade.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, apresentam-se os resultados obtidos nas análises de caracterização dos catalisadores e nos testes catalíticos. Em primeiro lugar, mostram-se os resultados das análises realizadas, tanto para os catalisadores antes da reação quanto para os usados na HDO do guaiacol. Em seguida, apresentam-se os resultados dos testes catalíticos para cada catalisador, em termos de conversão, seletividade, grau de HDO e HDA. Por último, discutem-se os possíveis mecanismos de reação para o composto modelo e os catalisadores utilizados, com base nos resultados experimentais e da literatura sobre o tema.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

5.1.1 Propriedades texturais

5.1.1.1 Isotermas de adsorção-dessorção de N₂

A fim de analisar as propriedades texturais dos catalisadores utilizados, foi empregada a técnica de adsorção-dessorção de N₂, da qual se obteve a área superficial dos catalisadores, o volume e diâmetro médio dos poros. Em primeiro lugar, na figura 5.1 e 5.2, mostram-se as isotermas de adsorção e dessorção para os catalisadores de Ni e Mo sobre SBA-15 (SBA) e γ -Al₂O₃ (ALU) e seus respectivos suportes. Com respeito ao primeiro, pode-se observar que as isotermas de adsorção e dessorção apresentam uma considerável diferença entre o suporte puro e depois da deposição dos metais. Isso ocorre devido à diminuição da superfície disponível para adsorção de N₂, após a deposição do Ni e Mo que, além de cobrirem parte da superfície do suporte, podem bloquear a entrada dos poros, onde está contida uma fração considerável de sua área útil. Nas isotermas do catalisador de SBA, pode-se observar, também, que o formato das curvas é do tipo IV, segundo a classificação da IUPAC (GREGG; SING, 1982), e resulta de uma adsorção multicamada, onde a primeira camada é preenchida até uma pressão relativa de 0,6-0,7, a partir da qual começa o preenchimento das camadas superiores. Este tipo de adsorção é característica de materiais mesoporosos e, geralmente, é acompanhada de histerese na curva de dessorção. Nos catalisadores de SBA, a histerese é de tipo H1 e ocorre devido à condensação capilar que ocorre

nos poros do catalisador, dificultando a liberação do gás. Esse tipo de histerese indica que os poros têm formato cilíndrico bem definido e aberto nas extremidades, segundo a figura 5.3 (RAVIKOVITCH; NEYMARK, 2001). Ademais, nota-se que a histerese do catalisador impregnado é mais ampla, o que indica que a dessorção das moléculas condensadas é mais difícil que no suporte puro. Isto se deve à diminuição do volume dos poros com a presença dos metais, o que aumenta diretamente a tensão superficial que impede a evaporação do adsorbato.

Figura 5.1 - Isotermas de adsorção e dessorção para o catalisador de NiMo/SBA e seu suporte

Em relação às isotermas do catalisador de alumina, pode-se observar que estas descrevem um comportamento similar ao do catalisador de sílica, já que são isotermas de tipo IV com histerese, pelo que também se trata de um material com mesoporos. Porém, o tipo de histerese é diferente, correspondendo à classificação H3 da IUPAC, que se trata de poros tipo fenda entre partículas de formato de placas paralelas, isto é, quando não existe uma rede de canais bem definida e a estrutura é formada por um aglomerado não rígido de partículas sobrepostas umas sobre as outras (figura 5.3) (GREGG; SING, 1982; ALOTHMAN, 2012; SING; WILLIAMS, 2004). Com respeito às isotermas depois da impregnação dos metais na alumina, é possível observar que a diminuição do volume de gás adsorvido não foi tão pronunciada quanto a do SBA, provavelmente, devido ao tipo de poros daquele material que, mesmo com uma fração

do total bloqueada pela deposição de Ni e Mo, ainda tem alta área de adsorção devido à intrincada estrutura interlaminar disponível.

Figura 5.2 - Isotermas de adsorção e dessorção para o catalisador de NiMo/ALU e seu suporte

Figura 5.3 - Estrutura tridimensional e tipos de poros dos suportes empregados

No que se refere aos catalisadores monometálicos, na figura 5.4 é possível observar as isotermas correspondentes. Nota-se que em relação ao SBA puro, o volume de gás adsorvido diminui para ambos catalisadores, em menor proporção para o caso do Ni/SBA e em maior proporção para o Mo/SBA, o que se deve, principalmente, à diferença de concentração de cada metal nos catalisadores. Além disso, o Ni não modificou a estrutura dos poros, já que a isoterma permanece com o mesmo formato do SBA puro (tipo H1), enquanto o Mo teve uma nítida variação, resultando em uma isoterma H3, como a alumina. Isso se deve a um bloqueio dos mesoporos do SBA pelas partículas de MoO_x que se aglomeraram nas extremidades dos canais, deixando somente os poros de maior tamanho livres para adsorção de gás. Este efeito foi observado por Kong et al. (2016) em catalisadores de Mo sobre SBA-16 preparados também por impregnação úmida do metal sobre o suporte poroso. Em seu estudo, os autores concluíram que a partir de uma concentração de 10 % em peso de Mo sobre o SBA-16, começava a aglomeração das partículas de MoO_3 que resultavam no bloqueio dos poros e consequente destruição da estrutura regular do SBA-16.

Figura 5.4 - Isotermas de adsorção e dessorção dos catalisadores monometálicos de SBA-15

Finalmente, a análise dos catalisadores, após a reação, mostrou que houve uma modificação da superfície do catalisador, expressa pelas isotermas das figuras 5.5 (NiMo/SBA) e 5.6 (NiMo/ALU). Em ambos os catalisadores, é possível observar uma

diminuição do volume adsorvido, em todas as pressões parciais, o que se deve à deposição de carbono em sua superfície resultante do processo catalítico. Contudo, pode-se notar que não houve variação significativa no formato da isoterma nos dois catalisadores, o que mostra que os mesoporos não foram completamente obstruídos pelo coque.

Figura 5.5 - Isotermas de adsorção e dessorção para o catalisador de NiMo/SBA antes e depois da HDO

Figura 5.6 - Isotermas de adsorção e dessorção para o catalisador de NiMo/ALU antes e depois da HDO

5.1.1.2 Distribuição BJH de tamanhos de poro

A partir da dessorção de N₂, foi utilizado o método BJH para calcular a distribuição de tamanhos de poros dos catalisadores. Os resultados para os catalisadores de SBA são apresentados na figura 5.7 e, para os catalisadores de alumina, na figura 5.8.

Figura 5.7 - Distribuição de poros para os catalisadores suportados em SBA segundo o método BJH

Segundo os resultados da análise, o SBA-15 puro conta com a distribuição de poros mais regular entre todos os materiais analisados, tendo a maior concentração de tamanhos em torno de 1-2 nm, graças à rede de canais altamente organizada que contém. Ao impregná-lo com os metais Ni e Mo, ocorrem modificações nos tamanhos e distribuição dos poros. No caso do Ni/SBA, a distribuição amplia-se

consideravelmente e o máximo desloca-se para 6 nm, com uma dispersão na faixa de 3 a 10 nm de diâmetro. Este fenômeno está relacionado com a obstrução dos microporos do SBA-15, de até 2 nm de diâmetro, pelas partículas de Ni, deixando livres, para adsorção, apenas os mesoporos, na faixa de 2 a 50 nm (ALOTHMAN, 2012). Fato semelhante ocorre no catalisador de Mo/SBA, porém a obstrução de poros por aglomerados de MoO_3 é mais extensa, o que provoca uma perda de área de adsorção mais pronunciada, restando apenas os macroporos (diâmetro > 50 nm). Já no caso do catalisador bimetálico fresco, a distribuição permanece muito próxima à do SBA puro, o que indica que existe uma interação entre as moléculas de Ni e Mo, o que permite que a dispersão das partículas metálicas seja maior e, deste modo, não ocorra impedimento dos canais do suporte de sílica, como nos casos anteriores. Além disso, é possível constatar que uma fração considerável dos poros permaneceu desobstruída, já que a distribuição teve um pico não muito menor que aquele do SBA. Por último, com respeito ao catalisador bimetálico usado na HDO, é possível observar um deslocamento do máximo da curva para 6,5 nm, além de maior dispersão da distribuição. Estes resultados estão relacionados com o recobrimento de parte da superfície do catalisador por partículas poliméricas de carbono proveniente das reações secundárias da HDO. Este carbono é adsorvido nos sítios do catalisador e aglomera-se, causando o bloqueio da superfície para outras moléculas. Cabe colocar, também, que a distribuição permaneceu em um intervalo de 5 a 10 nm, dentro do limite de mesoporosidade.

Com respeito à alumina e seus catalisadores, pode-se observar, na figura 5.8, que houve uma ligeira variação entre o suporte puro e o catalisador bimetálico fresco e uma variação mais expressiva no caso do catalisador usado na reação. Sobre o suporte de alumina, é possível notar que a distribuição é mais ampla que o suporte de SBA devido à estrutura planar amorfa da alumina, o que lhe confere poros de tamanhos variados e em menor volume que o SBA. Seu máximo está em 8 nm e a distribuição varia de 3 a 30 nm, sendo, portanto, um material de meso e macroporos. Ao impregnar a alumina com os metais, é possível notar uma diminuição no volume de poros disponíveis, provavelmente, devido à ocupação da superfície pelas partículas metálicas, e, também, um estreitamento da curva no lado de diâmetros menores que 8 nm. Desta forma, supõe-se que as partículas metálicas recobriram a superfície da alumina, em especial a região de micro e mesoporos. Por outro lado, o catalisador bimetálico usado na reação apresenta uma diminuição no volume de

poros, no intervalo de 10 a 25 nm, devido, em grande parte, à ocupação dos sítios de adsorção por partículas carbonáceas. Houve, no entanto, ligeiro aumento no tamanho de 10 nm, pelo que se pode inferir que parte dos poros teve seu diâmetro reduzido devido à camada de coque, não havendo completo bloqueio dos canais. Nos três casos, a distribuição de macroporos permaneceu constante.

Figura 5.8 - Distribuição de poros para os catalisadores suportados em alumina segundo o método BJH

5.1.1.3 Área superficial BET

Na tabela 5.1, apresentam-se os resultados do método BET para os parâmetros superficiais característicos das amostras. As áreas encontradas para os suportes não modificados foram de 279 m² g⁻¹ para a alumina e 630 m² g⁻¹ para o SBA-15. Essa diferença considerável deve-se, principalmente, ao fato de que o SBA-15, um material de óxido de silício, tem uma estrutura mesoporosa altamente organizada de poros

cilíndricos e interconectados, provenientes da base polimérica utilizada como matriz em sua síntese (GHAMPSON et al.,2012). Antes da modificação com metais, o SBA-15 tinha um volume total do poro de $1,17 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e o diâmetro dos poros era em média de 7 nm. Contudo, após a inclusão dos metais, foi observada uma queda considerável na área superficial do catalisador e no volume total dos poros. No caso do catalisador de Ni/SBA, a área superficial chegou a $521 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e o volume do poro a $0,81 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, sendo a menor diminuição nos catalisadores de SBA, o que se deve à baixa concentração de metal e à boa dispersão alcançada. Já no catalisador de Mo/SBA, a diminuição foi maior, sendo sua área $128 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e volume de poro de $0,60 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Esta redução considerável deve-se ao bloqueio dos poros pelas partículas de MoO_x , como comentado anteriormente. O catalisador bimetálico também apresentou diminuição da área e do volume de poros, chegando a $332 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $0,68 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, respectivamente. Por um lado, observa-se que a área superficial foi reduzida devido à maior concentração de metais em relação aos catalisadores monometálicos, porém não na mesma proporção que nestes, o que demonstra que houve uma distribuição intermediária de partículas entre a que ocorreu com o Ni/SBA (pouca obstrução) e a do Mo/SBA (obstrução quase total). Finalmente, no que diz respeito ao catalisador NiMo/SBA após a reação, nota-se que a diminuição de área disponível é relevante, o que comprova que houve deposição de resíduos na HDO do guaiacol. Por último, os diâmetros de poro variaram pouco entre o suporte de SBA e o catalisador bimetálico, enquanto a diminuição foi considerável no caso dos monometálicos. Isso explica que, no catalisador NiMo/SBA, a diminuição do volume de poros foi devida principalmente ao bloqueio de poros e não à diminuição do diâmetro interno uniforme dos mesmos, enquanto no Ni/SBA e Mo/SBA, os dois efeitos podem ter tido importância similar. No catalisador NiMo/SBA usado, é perceptível o mesmo efeito de diminuição do diâmetro dos poros, o que leva à hipótese de que a provável formação de coque ocorre de maneira uniforme no catalisador.

Em relação ao catalisador de alumina, também houve diminuição da área superficial, porém em menor grau que no catalisador de SBA. Este fato pode estar relacionado com a distribuição de poros na alumina, que é mais ampla e abrange um intervalo maior de diâmetros, pelo que tem uma maior disponibilidade de meso e macroporos para impregnação dos metais. Assim, o material só teria sido modificado na região correspondente aos mesoporos, com deposição e bloqueio pelas partículas metálicas. Novamente, não houve modificação significativa do tamanho de poro, o que corrobora

com esta tese. Em último lugar, no que concerne ao catalisador bimetálico de alumina após o processo de HDO, observa-se que houve diminuição de 33 % em sua área superficial, passando de 233 a 157 m² g⁻¹, e que o volume do poro passou de 0,78 a 0,64 cm³ g⁻¹. Por outro lado, o tamanho de poro aumentou consideravelmente, de 7,9 a 9,7 nm, o que traduz um possível bloqueio dos mesoporos do material pelo material depositado na reação. Esse fato foi evidenciado pela diminuição de área e volume de poro, restando, em maior proporção, os poros de maior tamanho e que não foram obstruídos completamente.

Tabela 5.1 - Propriedades superficiais dos catalisadores de Ni-Mo sintetizados

Catalisador	Área superficial BET (m ² g ⁻¹)	Volume poro (cm ³ g ⁻¹)	Diâmetro do poro (nm)	Acidez TPD-NH ₃ (μmol g ⁻¹)
SBA	630	1,17	7	-
ALU	279	0,95	7,8	731
Ni/SBA	521	0,81	6,0	-
Mo/SBA	128	0,60	6,5	-
NiMo/SBA fresco	332	0,68	7,4	470
NiMo/SBA usado	261	0,59	6,5	-
NiMo/ALU fresco	233	0,78	7,9	548
NiMo/ALU usado	157	0,64	9,7	-

5.1.2 Dessorção de amônia a temperatura programada (TPD-NH₃)

Para analisar a acidez dos catalisadores sintetizados, foi utilizada a técnica de TPD de NH₃, em um sistema acoplado a um espectrômetro de massa. Nas figuras 5.9 e 5.10, apresentam-se os perfis de dessorção obtidos e, na tabela 5.1, os valores de acidez total dos catalisadores. Para o catalisador NiMo/SBA (fig. 5.9), pode-se observar um amplo pico, em torno a 210 °C, devido aos sítios ácidos fracos, comuns nessa faixa de temperatura, principalmente aos grupos Si-OH da superfície do catalisador (SUNDARAMURTHY et al., 2008). A 688 °C, um novo pico aparece, de menor amplitude e que corresponde aos sítios ácidos fortes do catalisador. Já para o

catalisador de alumina (fig. 5.10), ocorre uma ampla banda na faixa de 250 a 500 °C, com picos bem identificados em 301 e 351 °C. É nessa região que são identificados os sítios ácidos médios e fortes (VU et al., 2014), o que confere maior acidez ao catalisador suportado em alumina em relação ao de SBA-15.

Na tabela 5.1, pode-se observar que as quantidades de NH_3 adsorvidas foram de 470 $\mu\text{mol g}^{-1}$ para o catalisador de NiMo/SBA e 548 $\mu\text{mol g}^{-1}$ para o de NiMo/ALU. A maior concentração de sítios ácidos da alumina em relação ao SBA pode levar à produção de coque que, ao depositar-se sobre a superfície do catalisador, bloqueia seus sítios ativos e, assim, provoca sua desativação (GHAMPSON et al., 2012). Outro ponto relacionado à acidez do catalisador é que esta pode modificar a seletividade da reação. Os grupos funcionais contendo oxigênio na molécula de guaiacol podem ser adsorvidos nos sítios ácidos, presentes nas superfícies dos catalisadores, independente do suporte empregado. Assim, a maior quantidade de sítios ácidos disponíveis para a adsorção das moléculas na superfície dos catalisadores pode favorecer as reações envolvidas no processo de HDO (BYKOVA et al., 2014). Desta maneira, a acidez do catalisador pode levar à produção de determinados compostos que não estariam presentes em outras rotas de reação.

Figura 5.9 - Perfil de dessorção de NH_3 para o catalisador de NiMo/SBA

Figura 5.10 - Perfil de dessorção de NH_3 para o catalisador de NiMo/ALU

5.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Utilizando a microscopia eletrônica de varredura, foi possível identificar as características da superfície dos catalisadores utilizados. Na figura 5.11, mostram-se os resultados para os catalisadores suportados em SBA e, na figura 5.12, para o catalisador de alumina.

Em primeiro lugar, para o suporte de SBA, observam-se estruturas micrométricas organizadas longitudinalmente e interligadas entre si. Este tipo de estrutura micrométrica é característico das sílicas mesoporosas do tipo SBA-15 (GHAMPSON et al., 2012). Quando impregnado de Ni e Mo, nota-se a presença de nanopartículas distribuídas na superfície do suporte de sílica, devido a diferenças de densidade eletrônica entre o silício e os metais. No caso do catalisador de Ni/SBA, é possível observar a dispersão de pequenas partículas na superfície, o que mostra que este metal não tende à aglomeração sobre os poros, como se observou nos resultados de adsorção/dessorção de nitrogênio. O catalisador de Mo/SBA, por outro lado, formou uma camada não uniforme de partículas grandes sobre a superfície, que foram responsáveis pela perda de área superficial devido ao bloqueio dos poros pelo óxido metálico, como mostrado na análise BET. Desta forma, comprova-se que o molibdênio puro sobre o SBA, na concentração de 15 %, tem efeito negativo no catalisador,

devido à aglomeração das partículas de MoO_x . Contudo, ao impregnar a sílica com os dois metais, é possível observar como as partículas metálicas foram mais dispersas, em um estado intermediário entre o catalisador Ni/SBA (boa dispersão e homogeneidade de partículas) e o de Mo/SBA (aglomerados de partículas e não homogeneidade). É notável a diferença entre o SBA puro e o impregnado com Ni e Mo, onde se observam as partículas metálicas dispersas em toda a superfície e com uma variação considerável de tamanhos. Este efeito deve-se à interação entre o níquel e o molibdênio, o que melhora a dispersão das partículas metálicas. Valencia e Klimova (2011) observaram este efeito ao sintetizar um catalisador de 3% NiO e 12 % MoO_3 sobre SBA-15 para a hidrodesulfuração (HDS) do dibenzotiofeno, que teve melhor dispersão das partículas de molibdênio do que o mesmo catalisador impregnado sem o níquel, o que gerou melhores resultados de atividade catalítica. Desta forma, a mistura dos metais nos catalisadores é positiva e pode gerar propriedades únicas, não vistas em catalisadores monometálicos.

Figura 5.11 - Microscopia eletrônica de varredura do SBA-15 e seus catalisadores

Figura 5.12 - Microscopia eletrônica de varredura do catalisador de NiMo/ALU

No que se refere ao catalisador de NiMo/ALU, nota-se que as partículas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ possuem dimensões nanométricas e apresentam morfologia anisotrópica. As partículas não estão dispersas e formam um agregado, juntamente com as nanopartículas de NiO e MoO_3 depositadas na $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Desta forma, a estrutura de poros presentes no catalisador NiMo/ALU é oriunda do espaço interpartículas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, comprovando os resultados vistos nas isotermas de adsorção/dessorção de N_2 . Como as partículas de alumina e dos óxidos de níquel e molibdênio possuem dimensões similares às da alumina, a distinção entre estes diferentes óxidos que compõem o catalisador é dificultada por microscopia eletrônica de varredura.

As micrografias de varredura para os catalisadores NiMo/SBA e NiMo/ALU após a HDO não apresentaram diferenças visíveis em comparação aos catalisadores frescos e, por este motivo, não são apresentadas neste trabalho. Seria necessária uma técnica mais precisa como a microscopia eletrônica de transmissão para obter uma análise mais profunda sobre as mudanças na superfície do catalisador devido à deposição de coque, posto que este tem tamanho reduzido em comparação com as partículas metálicas observadas.

5.1.4 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Para compreender mais profundamente a deposição das partículas metálicas sobre o catalisador de NiMo/SBA, foi realizada a microscopia eletrônica de transmissão e o resultado é apresentado na figura 5.13. Na micrografia, é possível observar a rede de canais altamente organizada do SBA, com poros cilíndricos em uma estrutura hexagonal. Estes poros têm uma distribuição de diâmetros bem concentrada (figura 5.14), com uma média de $8,77 \pm 0,62$ nm e paredes de $3,33 \pm 0,52$ nm, o que evidencia a regularidade da estrutura do SBA-15. O tamanho médio dos poros calculado varia ligeiramente em relação ao valor de 7,4 nm, obtido na isoterma de adsorção de N_2 (tabela 5.1), provavelmente, devido à precisão de cada análise, o que não representa uma diferença considerável. Observam-se as partículas metálicas em maior contraste com um tamanho médio de $10,16 \pm 0,86$ nm (figura 5.14). Uma vez que as partículas apresentam uma distribuição de tamanhos em consonância com os tamanhos dos poros, é possível concluir que houve uma impregnação dos metais dentro dos poros, o que complementa os resultados observados na microscopia de varredura, o qual apresentou Ni e Mo no exterior das partículas micrométricas de sílica.

Figura 5.13 - Microscopia eletrônica de transmissão do catalisador de NiMo/SBA

Figura 5.14 - Distribuições de tamanho de partículas e poros obtidas da análise MET

Na micrografia da figura 5.13, também foi realizada a análise elementar nos pontos *a* e *b*, através do detector EDS (*energy-dispersive spectroscopy*) do microscópio, cujos resultados são apresentados na figura 5.15. Em ambas as regiões, observa-se a presença de oxigênio (0,6 keV) e silício (1,8 keV), devido ao suporte de sílica SBA. Por outro lado, é notável a diferença entre os dois pontos, no que diz respeito aos sinais de Ni (0,8 e 7,5 keV) e Mo (2,3; 17,4 e 19,6 keV). Enquanto na região *a*, observam-se picos de maior intensidade, principalmente no caso do Mo, na região *b*, os mesmos são fracos ou inexistentes. Deste modo, comprova-se que as regiões da micrografia tratam de partículas metálicas do Ni e Mo impregnados. Por último, os picos correspondentes ao C e Cu, na análise EDS, devem-se, respectivamente, ao adesivo de carbono e ao suporte de latão, no qual foram colocadas as amostras.

Figura 5.15 - Análise elemental dos pontos *a* e *b* da micrografia eletrônica de transmissão do catalisador NiMo/SBA

Os resultados encontrados nesta análise indicam que o suporte de SBA-15 conseguiu uma boa dispersão da fase ativa, fato que corrobora trabalhos que utilizaram este material como suporte. Phan et al. (2015) estudaram um catalisador de NiMo suportado em SBA-15 para a HDO, em batelada, do guaiacol e obtiveram uma matriz hexagonal de sílica com diâmetros de poro de aproximadamente 6 nm, tamanho de parede de 4 nm e partículas de tamanho médio de 5 nm. Rayo et al. (2008) também estudaram catalisadores de NiMo/SBA-15 e os tamanhos de poros estavam entre 7 e 8 nm, com paredes de 3-4 nm. Selvaraj et al. (2014) sintetizaram catalisadores de NiMo em SBA-15, puro ou dopado com átomos de Ti e Al, e descobriram que a dispersão, nos catalisadores sintetizados com SBA-15 dopado, foi maior. Isto é devido à adição de metais que criaram diferenças de densidade eletrônica na matriz neutra

de Si, capazes de interagir mais fortemente com as partículas metálicas da fase ativa. Esta poderia ser uma estratégia para melhorar a dispersão da fase ativa nos catalisadores de SBA-15.

5.1.5 Difração de raios-X (DRX)

Através da técnica de difração de raio-X, em pó e utilizando a base de dados PDF-2 (ICDD, 2003), foi possível analisar as fases cristalinas presentes nos catalisadores NiMo/SBA e NiMo/ALU, cujos resultados são apresentados na figura 5.16. Em primeiro lugar, para o catalisador de NiMo/SBA, pode-se observar uma ampla banda, com máximo em, aproximadamente, $2\theta=22^\circ$, o que corresponde à sílica amorfa presente no SBA-15. Em seguida, é possível identificar picos referentes às fases dos óxidos NiO e MoO₃, além de um óxido misto, o NiMoO₄. Para o caso do óxido de níquel (II), apresentam-se picos referentes à carta cristalográfica JCPDS 44-1159 (geometria romboédrica), nos valores 2θ e planos cristalográficos de $37,0^\circ$ (101), $43,2^\circ$ (012), $62,8^\circ$ (110), $74,4^\circ$ (113) e $78,4^\circ$ (202). Shanmugan et al. (2017) encontraram resultados similares para um catalisador de 12% Ni/SBA-15 ao realizar a análise DRX, provando que a interação entre o Ni e a sílica é pequena. Para o óxido de molibdênio (III), os picos e planos encontrados foram correspondentes à geometria ortorrômbica, nos valores de 2θ iguais a $12,7^\circ$ (020), $23,8^\circ$ (110), $27,6^\circ$ (021), $49,0^\circ$ (002), $52,0^\circ$ (211), $57,1^\circ$ (171) e $64,5^\circ$ (062). Por último, observa-se a formação de NiMoO₄ através da interação entre as partículas dos dois metais na superfície de SBA, apresentando picos, em 2θ , iguais a $16,8^\circ$, $18,8^\circ$, $24,7^\circ$ e $32,6^\circ$. Em estudos, nos quais o molibdênio foi impregnado em SBA-15 por via úmida, é notória a presença de MoO₃ no catalisador calcinado, devido à fraca interação entre os precursores metálicos e a sílica (JIANG et al., 2016; MEECHAI et al., 2005). Calderón-Magdaleno; Mendoza-Nieto e Klimova (2014) encontraram NiMoO₄, além de MoO₃, na análise DRX de um catalisador de 3% NiO e 12% MoO₃. Rayo et al. (2008) observaram β -NiMoO₄ em um catalisador de NiMo/SBA-15 e concluíram que a presença dessa fase metálica devia-se, principalmente, ao pH da solução de impregnação e ao ponto isoelétrico do SBA. Em pH ácido, a superfície da sílica tende a ter carga positiva, interagindo com os íons molibdato em solução. Por outro lado, em pH neutro ou básico, como é o caso da impregnação em água, a superfície da sílica permanece carregada negativamente, o que favorece a interação do molibdato com os cátions de Ni da solução, que formarão

fases Ni-Mo após a calcinação. A presença de espécies com pouca interação com o suporte é evidência da aglomeração de partículas que resultou no bloqueio parcial dos poros do SBA, como indicou a análise de adsorção/dessorção de nitrogênio. Deste modo, a dispersão dos metais no suporte de SBA é prejudicada, o que poderia ser corrigido mediante dopagem da sílica com átomos metálicos, como alumínio e titânio. Isso aumentaria o número de defeitos e, conseqüentemente, criaria diferenças de densidade eletrônica na superfície da sílica que melhoraria as ligações com os metais impregnados (SELVARAJ et al., 2014; SUNDARAMURTHY et al., 2008). Na tabela 5.2, encontram-se os tamanhos dos cristais das fases encontradas, calculados utilizando a equação de Scherrer (SCHERRER, 1918) para o pico de maior intensidade de cada fase. A fase de menor tamanho de partículas é o NiO com 12,1 nm, seguida do NiMoO_4 (34,1 nm) e MoO_3 (42,6 nm). Selvaraj et al. (2014) encontraram, em um catalisador de 3% NiO 9% MoO_3 /SBA-15, cristais de tamanho médio de 52 nm, o que está próximo ao encontrado neste trabalho. Estes valores têm relação direta com a concentração dos metais no catalisador e com a dispersão conseguida na síntese. O molibdênio apresenta uma concentração nominal três vezes maior que o níquel, pelo que suas partículas tendem a formar cristais de maior tamanho. Além disso, como foi comprovado na análise MEV, as partículas de MoO_3 têm uma tendência a aglomerar-se, pelo que sua dispersão é pobre em comparação ao NiO. Por outro lado, o tamanho dos cristais do óxido misto NiMoO_4 é menor que o do MoO_3 , indicando que o níquel interagiu com aglomerados deste óxido, diminuindo o tamanho médio das partículas. Este fato corrobora com a tese de que existe uma interação entre os dois metais que beneficia a dispersão da fase ativa, melhorando o catalisador. Por último, cabe mencionar que os tamanhos dos cristais encontrados por esta análise são aproximações que permitem entender a escala na qual se encontram as nanopartículas e que uma análise mais precisa foi realizada com a microscopia eletrônica de transmissão.

Figura 5.16 - Difratogramas de raios-X para os catalisadores NiMo/SBA (acima) e NiMo/ALU (abaixo)

No que diz respeito ao catalisador de NiMo/ALU, o difratograma obtido tem picos menos resolvidos que os do NiMo/SBA, devido aos amplos picos da γ -Al₂O₃, que ocupam as posições de 2θ iguais a 37,1°, 45,8° e 66,4° e à interação dos metais com o suporte, evidenciada pela presença de fases mistas entre estes componentes. Neste catalisador, a fase MoO₃ não foi identificada, possivelmente, devido à interação deste metal com o alumínio do suporte, formando óxidos mistos de Mo e Al. É possível observar as fases NiO (JCPDS 44-1159, geometria romboédrica) em 2θ igual a 37,0° (101); NiMoO₄ em 17,0° e 19,4°; e Al₂(MoO₄)₃ de geometria ortorômbica em 2θ igual a 26,3° (212) e 30,8° (312). A presença do molibdato de alumínio neste catalisador decorre da reação dos aglomerados de MoO₃ com a alumina durante o processo de calcinação. Em concentrações maiores que 14 % de Mo, temperaturas superiores a 500 °C e em processos prolongados de calcinação, o óxido de molibdênio (III) tende a uma reação em estado sólido com a γ -Al₂O₃, produzindo Al₂(MoO₄)₃ (CORDERO et al., 1990; WANG et al., 1983). A presença dessa fase com o alumínio indica que existe interação dos metais com o suporte, em contraste com o que ocorre no catalisador de

sílica, onde as interações promovem a formação de partículas de óxidos puros NiO e MoO₃ na superfície. Finalmente, sobre o tamanho de cristalito calculado na tabela 5.2, observa-se que o Al₂(MoO₄)₃ tem proporções similares às do óxido MoO₃ do catalisador NiMo/SBA. Não foi possível medir os cristais das demais fases, devido à maior incerteza de seus picos em comparação com o caso do NiMo/SBA. O tamanho do cristal de molibdato de alumínio deve-se, provavelmente, à baixa dispersão desse metal no suporte. A estrutura porosa interlaminar da alumina e a presença de macroporos facilitam a formação de aglomerados antes que os cristais possam chegar ao interior dos poros de menor tamanho.

Tabela 5.2 - Diâmetro médio dos cristalitos para as fases metálicas identificadas

Catalisador	Fase	Pico, 2θ (°)	Plano cristalográfico (hkl)	Diâmetro do cristalito (nm)
NiMo/SBA	NiO	43,2	101	12,1
	MoO ₃	27,6	021	42,6
	NiMoO ₄	32,6	111	34,1
NiMo/ALU	Al ₂ (MoO ₄) ₃	26,3	212	42,5

5.1.6 Redução a temperatura programa (TPR)

Através da redução a temperatura programada, foi possível analisar as espécies metálicas presentes nos catalisadores, no intervalo de temperaturas de 25 a 900 °C. Na figura 5.17, são apresentados os resultados da análise para os catalisadores de NiMo/SBA e NiMo/ALU.

O catalisador de NiMo/SBA apresenta dois picos bem definidos, em 533 e 896 °C, e dois picos menores, em 405 °C e 768° C. Para analisar de maneira mais precisa os resultados, o perfil da análise TPR foi deconvolucionado a curvas gaussianas e o resultado é mostrado na figura 5.18. No ajuste realizado, foram definidos 4 picos que explicam os dados experimentais com um coeficiente de determinação de 0,988, o que indica uma boa representação da realidade. O primeiro pico a aparecer (cor verde no gráfico) corresponde à etapa de redução do Ni²⁺ a Ni⁰ que ocorre nas partículas de NiO da superfície do catalisador. Estas partículas têm fraca interação com o suporte e se concentram em pequenos aglomerados na superfície de sílica, o que lhes confere

uma facilidade de redução, por isso a temperatura mais baixa (GIL et al., 2015; PUDUKUDY; YAAKOB; AKMAL, 2015; SANKARANARAYANAN et al., 2015; YANG et al., 2016, 2015). O segundo pico (cor rosa) corresponde à primeira etapa de redução do Mo octaédrico, isto é, a etapa $\text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{Mo}^{4+}$ que acontece nos aglomerados de MoO_3 de baixa interação com o suporte. Não obstante, é possível notar que este pico não retorna à linha de base, o que indica que a totalidade dos átomos de Mo^{6+} não foi reduzida. É neste intervalo que, também, ocorre a redução das partículas de NiO em forte coordenação com o suporte, ou seja, as partículas que foram encapsuladas na estrutura hexagonal do SBA-15 (PUDUKUDY; YAAKOB; AKMAL, 2015). Em seguida, o pico de pequena altura na região entre 4600 e 6000 s (cor azul) corresponde à primeira etapa de redução de aglomerados de MoO_3 não reduzidos antes, devido ao seu tamanho reduzido e à redução de parte do NiMoO_4 identificado na análise DRX (CALDERÓN-MAGDALENO; MENDOZA NIETO; KLIMOVA, 2014; SONI et al., 2010). Finalmente, a partir de 4000 s, encontra-se o pico de cor laranja, equivalente à redução de partículas de Mo tetraédrico fortemente aderidas ao suporte, isto é, $\text{Mo}^{4+} \rightarrow \text{Mo}^0$, além do restante do NiMoO_4 (CALDERÓN-MAGDALENO; MENDOZA NIETO; KLIMOVA, 2014; JIANG et al., 2016). Estas partículas, no entanto, exigem tempos (e temperaturas) mais altos que os aplicados neste estudo, o que se observa na curva que não retorna à linha de base, indicando que a maior parte das partículas não se reduz a Mo^0 . A partir do ajuste realizado, foi possível calcular o grau de redução dos metais, utilizando a área integrada das curvas gaussianas para calcular o H_2 consumido e as equações químicas de redução dos óxidos presentes para calcular o H_2 teórico necessário:

Os resultados calculados para os graus de redução encontram-se na tabela 5.3. No catalisador de NiMo/SBA, o grau de redução do NiO foi de 100 %, ou seja, todos os átomos de Ni^{2+} foram reduzidos a Ni^0 . Além disso, o consumo de H_2 , no pico referente à redução do Ni, foi maior que o teórico para a quantidade de NiO na amostra, o que comprova que parte do Mo foi reduzido neste intervalo de temperatura graças à interação com o níquel, como se havia previsto. Por outro lado, a redução do MoO_3 a

Mo^0 não foi completa, posto que se alcançou um grau de redução de 91,6 % para este metal. Cabe comentar, no entanto, que a primeira etapa de redução foi completa e a segunda não, alcançando um patamar de 87,4 % do Mo^{4+} presente. Como se observa no ajuste, o perfil de redução estende-se a um pico maior (cor laranja) que se encontra a temperaturas mais altas e que corresponde aos átomos remanescentes de Mo^{4+} que não foram reduzidos completamente. Assim, dos valores calculados, é possível concluir que os estados Ni^0 e Mo^{4+} correspondem à maior proporção de sítios metálicos presentes no catalisador no início da reação, posto que são estes os principais picos de redução presentes até a temperatura de redução utilizada (500 °C). Ademais, devido ao tempo prolongado de redução (4 h e 10 °C min^{-1}), é possível que se tenha alcançado a maior parte das partículas de NiO e MoO_3 presentes na superfície do SBA e em seus poros. Finalmente, cabe comentar que a maior parte do molibdato de níquel (NiMoO_4) pode não ter sido reduzida, uma vez que exige temperaturas muito superiores a utilizada.

Figura 5.17 – Perfis de redução dos catalisadores estudados

Figura 5.18 - Perfil TPR ajustado do catalisador de NiMo/SBA **Tabela 5.3** - Grau de redução calculado a partir da análise TPR

Catalisador	Grau de redução (%)				
	Ni	Mo	Mo	Mo	Ambos metais
	(etapa única)	(1ª etapa)	(2ª etapa)	(total)	(total)
	$\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^0$	$\text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{Mo}^{4+}$	$\text{Mo}^{4+} \rightarrow \text{Mo}^0$	$\text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{Mo}^0$	$\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^0$ $\text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{Mo}^0$
NiMo/SBA	100	100	87,4	91,6	93,1
NiMo/ALU	100	100	60,1	73,4	78,1

O TPR do catalisador de NiMo/ALU (fig. 5.17) mostrou picos de intensidades diferentes dos do catalisador de SBA, o que comprova que ocorreu outro tipo de coordenação dos metais com a superfície do suporte, gerando um distinto consumo de hidrogênio no processo de redução. Podem-se observar picos bem definidos em 459 e 865 °C e um intermediário em 658 °C. A deconvolução do perfil de redução desse catalisador é mostrada na figura 5.19 e, os resultados de grau de conversão, na tabela 5.3. O primeiro pico (cor verde) corresponde à redução dos átomos de Ni^{2+} a Ni^0 e sua área indicou que não foi consumido hidrogênio suficiente para reduzir todo o NiO presente na amostra. Deste modo, é possível que parte do níquel seja reduzido à maior temperatura, devido às interações com o suporte de alumina que aumentam a dificuldade de transformá-lo. O segundo pico do perfil (cor rosa) equivale à redução

do Mo octaédrico, $\text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{Mo}^{4+}$, com diferentes graus de polimerização e às partículas de níquel fortemente ligadas à superfície, formando óxidos mistos, como o aluminato de níquel (NiAl_2O_4) (KLIMOVA et al., 2002; MORGADO et al., 2009). O pico mais intenso (cor azul) equivale ao molibdênio octaédrico, mais fortemente ligado ao suporte, e, também, à redução de parte do Mo^{4+} a Mo^0 . A maior intensidade deste pico em relação aos demais indica uma proporção alta de Mo coordenado ao suporte, provavelmente através de ligações Al-O-Mo, muito estáveis, como no $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ encontrado na análise DRX (JIANG et al., 2016). Finalmente, o pico de cor laranja equivale ao Mo^{4+} que não reduziu a Mo^0 , necessitando de altas temperaturas e tempos de reação para se reduzir completamente. O grau de redução neste catalisador foi menor que no catalisador de SBA, o que indica diferenças em suas fases ativas. No caso do níquel, todo o NiO foi reduzido a Ni^0 , assim como no NiMo/SBA. Porém o MoO_3 teve grau de redução de 73,4 %, sendo 100 % na primeira etapa ($\text{MoO}_3 \rightarrow \text{MoO}_2$) e 60,1 % na segunda ($\text{MoO}_2 \rightarrow \text{Mo}^0$). Deste modo, o catalisador de alumina tem menor proporção de átomos de Mo^0 que o catalisador de SBA-15, o que pode ter influência direta na atividade catalítica. O fato do catalisador de alumina ser mais difícil de reduzir que o catalisador de SBA deve-se à interação entre os metais e o suporte, comprovada pela formação da fase mista $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$. A partir dessa interação, os átomos de molibdênio são inseridos na matriz de alumínio, estabilizando-se e impedindo que sejam reduzidos facilmente, o que não ocorre no caso do SBA.

Figura 5.19 - Perfil TPR ajustado do catalisador de NiMo/ALU

5.1.7 Espectroscopia de infravermelho (FTIR)

A técnica de espectroscopia FTIR foi utilizada para analisar as características estruturais dos catalisadores sintetizados. Nas figuras 5.20 e 5.21, apresentam-se os espectros de infravermelho para os catalisadores NiMo/SBA e NiMo/ALU, respectivamente.

Em primeiro lugar, o catalisador NiMo/SBA apresentou bandas equivalentes às ligações Si-O-Si e Si-OH do suporte de sílica e bandas das ligações Mo=O e Mo-O-Mo das partículas metálicas. As quatro ligações características do suporte de sílica apresentam-se a: 800-812 cm^{-1} , correspondente ao estiramento simétrico das pontes Si-O-Si da estrutura de sílica mesoporosa; 950 cm^{-1} , do estiramento das ligações silanol Si-OH na superfície do suporte, em especial nos defeitos da estrutura; 1090 cm^{-1} , do estiramento assimétrico das pontes Si-O-Si; e 3440 cm^{-1} , do estiramento dos grupos silanóis Si-OH e hidroxilas da água adsorvidas na superfície (AZIMOV et al., 2012; CHERAGHALI; TAVAKOLI; SEPEHRIAN, 2013; PUDUKUDY; YAAKOB; AKMAL, 2015; XIE; HU, 2016). A 1640 cm^{-1} , está presente a banda equivalente às vibrações da água adsorvida (AZIMOV et al., 2012). Nesta análise, não foi possível observar a presença de ligações Ni-O, pois se encontram no intervalo de 400 a 500 cm^{-1} , não contemplado nesta análise (PUDUKUDY; YAAKOB; AKMAL, 2015). Por outro lado, a presença de ligações Mo=O do MoO_3 , presente no catalisador, não é conclusiva, devido ao fato de que apresenta bandas no intervalo de 800 a 1000 cm^{-1} , solapadas com as bandas da sílica (KEMDEO; SAPKAL; CHAUDHARI, 2010; RATHOD et al., 2015; SHAO et al., 2012; SOHN; CHUN; PAE, 2003). O mesmo ocorre com a ligação Mo-O-Mo, cuja vibração característica encontra-se neste intervalo (HOJABRI; HAJAKBARI; MEIBODI, 2015; RATHOD et al., 2014). Por último, a pequena banda, presente a 704 cm^{-1} , pode ser atribuída ao estiramento simétrico da ligação Ni-Mo-O presente no óxido misto encontrado, NiMoO_4 (MOURA et al, 2015). No que concerne ao catalisador após a reação, é notório que não houve modificação na estrutura da sílica, já que as suas principais bandas características ainda são encontradas. Por outro lado, aparecem bandas pequenas, em 1390 e 1470 cm^{-1} , após a reação, que correspondem às vibrações de rotação e dobramento das ligações C-H dos grupos metila (SILVERSTEIN; BASSLER; MORRILL, 1981). A presença de ligandos $-\text{CH}_3$ se deve ao fato de, no mecanismo de reação da HDO do guaiacol, a metila presente na molécula pode ser adsorvida no catalisador, promovendo sua

desativação por deposição de carbono (POPOV et al., 2010). Cabe comentar que a altura reduzida destas bandas indica que a concentração destas espécies é pequena, o que está de acordo com a literatura, já que em suportes de sílica ocorre uma baixa formação de espécies carbonáceas (GHAMPSON et al., 2012).

Figura 5.20 - Espectro FTIR do catalisador de NiMo/SBA-15 antes e após a reação

Referente ao catalisador NiMo/ALU, na figura 5.21, apresenta-se o espectro infravermelho obtido para o catalisador antes e após a reação. Entre 600 e 1000 cm⁻¹, observa-se uma ampla banda correspondente ao dobramento das ligações O-Al-O e ao estiramento das ligações Al-O (BECERRA et al., 2012; HOSSEINI; NIAEI; SALARI, 2011; SALAHUDEEN et al., 2015). Assim como no caso anterior, a presença de ligações Mo=O e Mo-O-Mo apresenta-se no mesmo intervalo que as ligações do suporte, com bandas pouco definidas em 625 e 750-850 cm⁻¹. A primeira, não

existente no caso do catalisador de SBA, deve-se às ligações Mo-Al-O originárias da interação do molibdênio com o suporte de alumina, evidenciada pela presença de $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ na análise DRX (KASSEM, 2006). As bandas entre 750 e 850 cm^{-1} correspondem ao estiramento das ligações Mo=O terminais (perpendiculares à estrutura laminar do MoO_3) e ao estiramento das ligações Mo-O-Mo (AYALA-G. et al, 2015). Em 1630 cm^{-1} , encontra-se a banda referente à ligação H-O-H da água e, a 3450 cm^{-1} , as vibrações dos grupos hidroxila presentes no suporte (Al-OH) e da água nele adsorvida.

Figura 5.21 - Espectro FTIR do catalisador de NiMo/ALU antes e após a reação

No caso do catalisador suportado em alumina após a reação, foi observada uma diferença significativa no intervalo de 1000 a 1600 cm^{-1} , com aparição de bandas a 1014 , 1102 , 1260 e 1500 cm^{-1} . Estas bandas são atribuídas a: 1014 cm^{-1} , dobramento do C-H ligado a anéis aromáticos; 1102 cm^{-1} , estiramento do C-O (álcool/fenólico);

1260 cm^{-1} , estiramento do C-O (éter); e 1500 cm^{-1} , estiramento de C=C aromático (SILVERSTEIN; BASSLER; MORRILL, 1981). Todas estas ligações indicam a presença de substâncias aromáticas adsorvidas na superfície do catalisador. É comprovada a tendência dos catalisadores suportados em alumina produzirem compostos aromáticos pesados, devido à forte adsorção do guaiacol em sua superfície, o que pode produzir derivados substituídos com grupos metilo ($-\text{CH}_3$), hidroxila ($-\text{OH}$) ou outro anel aromático, todos presentes na superfície (ASADIERAGHI et al., 2014; BU et al, 2012; BUI et al, 2011a; GHAMPSON et al., 2012; POPOV et al., 2010; ZHAO et al., 2011). Estes compostos formam a base do coque depositado no catalisador, o que bloqueia seus sítios ativos e, conseqüentemente, o desativa para a reação de HDO. A presença de ligações $-\text{CH}_3$ neste catalisador é menos notável que no caso do NiMo/SBA, o que pode sugerir que estas espécies tiveram maior facilidade em ser dessorvidas da superfície, provavelmente graças a reações de substituição com os compostos mais pesados adsorvidos. Observa-se que as bandas de aromáticos não ocorreram no catalisador de SBA, que adsorveu apenas grupos metila, o que indica que este pode ser um suporte mais estável no que concerne à desativação por deposição de carbono em comparação com a alumina.

5.1.8 Oxidação a temperatura programada (TPO)

A técnica de oxidação a temperatura programada foi empregada para estudar a matéria orgânica presente nos catalisadores usados na reação de HDO, utilizando uma mistura reagente de 5 % O_2/He e medindo as massas m/z obtidas por espectroscopia de massas. Na figura 5.22, é possível observar os resultados para os catalisadores antes e após a reação, onde apresentam-se os sinais de massa de CO_2 , CO e H_2 . Primeiramente, é possível observar que o catalisador de NiMo/SBA fresco apresenta pouca variação nos sinais de CO e CO_2 , pelo que se conclui que o processo de calcinação empregado foi eficiente para eliminar os restos orgânicos, provenientes da síntese do catalisador. Por outro lado, o sinal de H_2 apresentou um pico achatado de 250 a 560 $^\circ\text{C}$, com máximo em 382 $^\circ\text{C}$. Esta produção de H_2 deve-se à desidroxilação da superfície do SBA-15, isto é, a eliminação das hidroxilas presentes na superfície da sílica, devido ao aumento de temperatura (LUAN et al., 2005). Após a reação, o catalisador apresenta variação nos três sinais, o que demonstra uma deposição de matéria orgânica (coque), proveniente do processo catalítico.

Observam-se amplos picos de 25 a 600 °C, com máximos em 371 °C para o H₂, 400 °C para o CO e 276° para o CO₂. Tendo em consideração estes resultados, é provável que a queima do coque depositado sobre os catalisadores tenha ocorrido segundo as seguintes reações químicas simplificadas (TRIMM, 2001; ZHANG et al., 2015):

Onde o carbono refere-se a toda matéria orgânica que possa estar adsorvida no catalisador.

A partir destes dados e utilizando o sinal de CO₂ como referência (devido à combustão completa do carbono), é possível supor que a maior parte do coque depositado sobre o catalisador de NiMo/SBA-15 é de tipo polimérico, como nanotubos e nanofibras de carbono, e de peso leve. Isto se deve, em primeiro lugar, à baixa temperatura, na qual a produção de CO₂ tem um máximo (276 °C) que corresponde à queima de espécies carbonáceas mais leves e organizadas (LEE et al., 2004). No entanto, a amplitude do pico indica que existem espécies em diferentes níveis de polimerização, sendo mais pesadas de acordo com o aumento da temperatura de combustão. Kim et al. (2015) utilizaram catalisadores de Ni/SBA-15 e NiMo/SBA-15 na reforma a vapor do etanol e identificaram, através de uma análise TPO, que o primeiro gerou, majoritariamente, nanofibras de carbono (combustão de 550 a 650 °C) e, no segundo, ocorreu a formação de aglomerados de carbono de diferentes tipos (amorfo e polimérico), com combustão de 500 a 750 °C. Ademais, os autores mostraram que o níquel catalisava a polimerização de partículas de etileno, enquanto o molibdênio tendeu à oxidação parcial delas, resultando em CO adsorvido que se depositava como coque em torno das partículas metálicas, como pequenos “donuts” circundando os sítios ativos dos metais. Shanmugan et al. (2017) comprovaram a aparição de carbono polimérico (nanotubos) e grafítico em catalisadores de Ni/SBA-15, após seu uso na reforma à vapor do propileno glicol. Neste caso, os nanotubos apareceram principalmente sobre as partículas de Ni, bloqueando os sítios ativos do metal e desativando o catalisador mais rapidamente. Omoregbe et al. (2016) e He; Hu e Wang (2017) comprovaram que o carbono grafítico depositado em catalisadores metálicos queima a temperaturas

maiores que 550 °C, enquanto o carbono polimérico queima a valores menores que este. Além disso, também, observaram o efeito que suportes com maior concentração de sítios de Lewis básicos têm de melhorar a absorção de ácidos, como o dióxido de carbono, o que pode reduzir o carbono depositado ao reagir segundo a equação 5.6.

Figura 5.22 - Perfis TPO para o H₂, CO e CO₂ dos catalisadores antes e após a reação

Com respeito ao catalisador de NiMo/ALU fresco, pode-se observar que ocorre produção de H₂ em maior proporção que no caso do catalisador de SBA fresco, o que se deve à maior quantidade de hidroxilas na superfície da alumina, que são eliminadas com o aumento da temperatura até 900 °C (COSTA et al, 1999). É possível notar uma pequena quantidade de CO e CO₂, com máximo em 390 °C, o que, provavelmente, se deve a impurezas orgânicas adsorvidas na estrutura da alumina. Por outro lado, o catalisador usado apresenta uma grande proporção de H₂, CO e CO₂, pelo que se

conclui que se depositaram partículas carbonáceas sobre sua superfície. Em todos os sinais, é possível observar dois picos: o primeiro com máximo em 50 °C e se estendendo até 250 °C e o segundo de 250 a 600 °C, com máximos em torno de 415-450 °C. Estes resultados indicam que existem dois tipos diferentes de carbono depositado na superfície, um menos organizado e de menor peso, que queima a baixas temperaturas, e outro mais estruturado e de maior peso, que queima a maior temperatura. O primeiro tipo de coque, com combustão até 250 °C corresponde às espécies orgânicas aromáticas e pouco polimerizadas que se depositaram na superfície, devido à forte adsorção que o suporte de alumina exerce sobre o guaiacol. Este resultado reforça os resultados da análise FTIR, que mostraram que existem ligações aromáticas C=C, C-H e C-O de materiais adsorvidos na superfície deste catalisador. Olcese et al. (2013) comprovaram que, em um catalisador de Fe/SiO₂ utilizado na HDO, parte do coque formado era de espécies fenólicas oxigenadas derivadas do guaiacol e que queimavam a temperaturas menores que 320 °C. Por outro lado, o coque do intervalo 300-600 °C (sinal do CO₂) corresponde a um aglomerado de partículas mais pesadas e com estrutura superior ao carbono anterior. Como se observa, este carbono é diferente daquele do SBA, posto que queima a uma maior temperatura e tem um pico mais estreito, o que mostra que sua estrutura é mais regular que no caso do outro catalisador. Este depósito de coque refere-se a carbono grafítico, que tem uma estrutura mais organizada e densa que os nanotubos e nanofibras de carbono, derivada da polimerização de ligações C-C de pares de carbono sp² dos intermediários das reações da HDO (SHANMUGAN et al., 2017). O carbono grafítico tem um empacotamento maior que outras espécies, o que o torna mais nocivo ao catalisador, uma vez que provoca a desativação por recobrir os sítios com uma camada estável e irreversível de matéria que impede a adsorção dos reagentes e sua conversão (ECHEANDIA et al., 2014; LEE et al., 2004; SHANMUGAN et al., 2017).

Em vista dos resultados obtidos, é possível concluir que o catalisador de NiMo/SBA é mais resistente à desativação por coque que o de ALU, dado os tipos de carbono que se depositam em cada um, polimérico leve (nanotubos e nanofibras) no primeiro e grafítico no segundo. Do ponto de vista termodinâmico, o carbono polimérico é reversível, podendo ser eliminado pela produção de CO e CO₂ durante a reação de HDO nas condições adequadas, o que diminuiria a desativação do catalisador (LEE et al., 2004; OLCESE et al., 2013). Por outro lado, o carbono grafítico é irreversível e

poderia ser eliminado, por exemplo, mediante um agente oxidante ou utilizando temperaturas elevadas, o que impede que seja tratado no processo de HDO, ficando, assim, sobre a superfície do catalisador, até que este seja regenerado. Por este motivo, o catalisador de sílica é uma opção mais sustentável para o processo de HDO, sendo possível utilizá-lo durante um maior tempo, sem que ocorra uma desativação profunda.

5.1.9 Espectroscopia Raman

A estrutura dos catalisadores também foi estudada com espectroscopia Raman, nos intervalos de número de onda de 300 a 1100 cm^{-1} , para identificar as vibrações características dos metais dos catalisadores frescos e, de 1100 a 1800 cm^{-1} , para identificar a matéria orgânica depositada após o processo de HDO. Em primeiro lugar, a figura 5.23 mostra o espectro Raman para o catalisador de NiMo/SBA fresco, no qual identificam-se bandas referentes às vibrações das seguintes ligações: 389 cm^{-1} , dobramento das ligações O-Mo-O do MoO_3 ; 453 cm^{-1} , estiramento das ligações Si-O-Si do SBA-15; 484 cm^{-1} , estiramento de anéis de siloxanos no SBA-15; 723 cm^{-1} , estiramento simétrico das ligações Ni-Mo-O no NiMoO_4 ; 829 e 900 cm^{-1} , estiramento assimétrico das ligações O-Mo-O do MoO_3 ; 958 cm^{-1} , estiramento das ligações Mo=O no NiMoO_4 e Mo-O nos MoO_x poliméricos (ARUN et al., 2017; KIM et al., 2015; KONG et al., 2016; MOURA et al., 2014). A presença destes tipos de ligação no catalisador confirma a existência do MoO_3 e NiMoO_4 , fases que foram identificadas na análise DRX. Além disso, a alta definição da banda a 958 cm^{-1} , atribuída ao NiMoO_4 , indica que este óxido tem uma estrutura cristalina bem definida (ARUN et al., 2017).

Figura 5.23 - Espectro Raman de 300 a 1100 cm^{-1} para o catalisador NiMo/SBA fresco

Em relação ao catalisador de SBA usado, na figura 5.24, encontra-se o espectro no intervalo de 1100 a 1800 cm^{-1} . Neste espectro, as bandas referentes ao carbono solapam-se fortemente, o que indica uma ampla variedade de espécies carbonáceas neste catalisador, desde as mais estruturadas como o grafite às mais desorganizadas como o carbono amorfo. A 1324 cm^{-1} , encontra-se a banda D1 do carbono (desordem), que se atribui às formas pobremente organizadas de carbono no material, como matrizes gráficas desordenadas e estruturas de carbono com defeitos (MARTINS et al., 2017). Por outro lado, a 1589 cm^{-1} , encontra-se a banda G do carbono (grafite), correspondente a carbono de estrutura mais organizada, como grafite, grafeno, nanotubos e carbono filamentoso (SHANMUGAN et al., 2017). Além dessas duas bandas, em 1265 cm^{-1} , encontra-se a banda D4 e, em 1485 cm^{-1} e 1552 cm^{-1} , a banda D3 que correspondem às matrizes gráficas desordenadas e carbono amorfo, respectivamente (KOUKETSU et al., 2014; MARTINS et al., 2017). Estes resultados indicam que, no catalisador de sílica, a estrutura do coque depositado tende a ser mais desorganizada (banda D1) e mais defeituosa (banda D4), com pouca proporção de estruturas altamente organizadas como o grafite (banda G). Estes resultados corroboram com a análise TPO, que mostrou que, neste catalisador, existe depósito de carbono mais leve, que queima a menores temperaturas. Este carbono pode, portanto, estar relacionado a partículas pouco organizadas de coque e estruturas poliméricas defeituosas, como nanotubos e nanofibras pouco

polimerizados ou com defeitos. A razão I_D/I_G (intensidade da banda D1 dividida pela intensidade da banda G) é utilizada para quantificar a cristalinidade ou grafitação do carbono depositado e, quanto mais baixo seu valor, mais alto o nível de organização do carbono, ou seja, maior proporção de grafite no material. No caso do NiMo/SBA, a razão I_D/I_G vale 2,05, o que indica uma proporção maior de carbono desordenado frente ao carbono grafítico. Também é possível calcular o tamanho L_a do cristalito de carbono grafítico a partir da relação I_D/I_G (PIMENTA et al., 2007):

$$L_a(nm) = 2,4 \cdot 10^{-10} \lambda_{laser}^4 \left(\frac{I_D}{I_G} \right)^{-1} \quad (5.8)$$

Onde λ_{laser} é o comprimento de onda do laser utilizado no espectrômetro Raman em nm.

Para este caso, o cálculo resulta em um valor de 18,8 nm, para os nanocristais de carbono. Este valor é maior que o tamanho médio do poro de SBA, 8,77 nm, calculado pela microscopia eletrônica de transmissão, o que leva a crer que a maior parte do carbono se depositou na superfície externa das micropartículas de SBA, bloqueando a entrada dos poros. De fato, observou-se uma diminuição na área superficial do NiMo/SBA, após a reação, evidenciado na análise BET, o que comprova que o bloqueio da entrada dos poros por partículas de carbono foi responsável pela desativação.

Figura 5.24 - Espectro Raman de 1100 a 1800 cm^{-1} para o catalisador NiMo/SBA após a reação

Para o catalisador de NiMo/ALU fresco, apresenta-se o espectro Raman, na figura 5.25. Foram atribuídas as seguintes vibrações características a este espectro: 661 cm^{-1} , estiramento das ligações Mo-O do MoO_3 tetraédrico, 738 cm^{-1} , estiramento simétrico das ligações Ni-Mo-O no NiMoO_4 ; 857 e 922 cm^{-1} , das vibrações de polimolibdatos MoO_x (ARUN et al., 2017; MOURA et al., 2015). No caso deste catalisador, a fase majoritária é o MoO_3 em diferentes estruturas, além da aparição de uma pequena banda referente ao NiMoO_4 , não identificado na análise DRX para este catalisador. A boa definição das bandas de óxido de molibdênio polimérico indica que houve uma cristalização maior deste composto, o que pode explicar o tamanho avantajado dos nanocristais de molibdato encontrados no difractograma deste catalisador, que são maiores que os cristais da fase ativa do NiMo/SBA. Além disso, esta análise complementa os resultados obtidos no DRX deste catalisador, provando que houve a produção de MoO_3 , que não apareceu naquela devido ao solapamento com os picos do óxido de alumínio do suporte.

Figura 5.25 - Espectro Raman de 600 a 1100 cm^{-1} para o catalisador de NiMo/ALU fresco

Por último, na figura 5.26, encontra-se o espectro para o catalisador NiMo/ALU usado, onde se identificam bandas a 1271 cm^{-1} (banda D4), 1343 cm^{-1} (banda D1), 1462 cm^{-1} (banda D3) e 1593 cm^{-1} (banda G). Neste caso, as bandas D1 e G são melhor definidas, embora haja a presença da banda D4 e D3 como ombros adjacentes. O

valor da razão I_D/I_G é 0,99, indicando uma proporção igual de carbono grafítico e carbono desordenado. Porém, é notória a presença de outras espécies carbonáceas, como o carbono amorfo da banda D3 e as estruturas gráficas defeituosas da banda D4. O tamanho do cristalito de grafite (eq. 5.8) é de 38,5 nm, neste catalisador, pouco mais que o dobro do tamanho encontrado para o catalisador NiMo/SBA. Novamente, o tamanho dos cristais é superior ao tamanho dos poros, de 7,9 nm segundo a análise BET, o que reforça a hipótese de bloqueio dos poros do material pelo coque. O maior tamanho das partículas de grafite neste catalisador indica que a desativação por coque é mais intensa, posto que estas partículas se agrupam em torno da fase ativa, recobrando os sítios metálicos e impedindo a adsorção dos reagentes (SHANMUGAN et al., 2017). Na tabela 5.4, resumem-se os resultados obtidos a partir da análise Raman dos catalisadores usados na HDO.

Figura 5.26 - Espectro Raman de 1100 a 1800 cm^{-1} para o catalisador de NiMo/ALU após a reação

Tabela 5.4 - Relação I_D/I_G e tamanho do cristal de carbono para os catalisadores usados na HDO

Catalisador	Relação I_D/I_G	Tamanho médio do cristal de carbono (nm)
NiMo/SBA	2,05	18,8
NiMo/ALU	0,99	38,5

5.1.10 Análise termogravimétrica (TGA)

Com o objetivo de analisar a estabilidade térmica dos catalisadores e a deposição de coque após a reação de HDO, foi realizada uma análise termogravimétrica com fluxo de ar sintético até a temperatura de 900 °C. Os resultados da análise termogravimétrica (TGA) e da análise térmica diferencial DTA encontram-se na figura 5.27 e na tabela 5.5. Primeiramente, com respeito ao catalisador NiMo/SBA antes da reação, podem-se distinguir três eventos térmicos principais durante a análise: o primeiro, de 25 a 150 °C, com pico endotérmico em 55 °C; o segundo, de 150 a 300 °C, também endotérmico com máximo em 180 °C; e o terceiro, de 300 a 900 °C com picos endotérmicos em 687 e 723 °C. O primeiro pico corresponde a uma perda de massa de 11,1 %, e refere-se a eliminação de água fisiossorvida no catalisador por evaporação, e se arrasta até 300 °C, formando um ombro com máximo em 180 °C. Este ombro corresponde, provavelmente, à água adsorvida mais fortemente na superfície dos poros da sílica e que tem que vencer as forças capilares da estrutura para evaporar (GIL et al., 2015; OCCELLI; BIZ; AUROUX, 1999; PAUL et al., 2016; ZHAO et al., 1998). Neste intervalo, também, pode ocorrer a quebra e eliminação de restos orgânicos, provenientes dos polímeros utilizados para a síntese do SBA-15 (OCCELLI; BIZ; AUROUX, 1999). Porém, através da análise TPO, comprovou-se que a eliminação de carbono no catalisador de NiMo/SBA antes da reação é baixa, o que mostra que o processo de calcinação utilizado foi eficaz. Já o último pico, mais intenso e amplo, corresponde a perda de água devido à decomposição dos grupos silanóis a siloxanos, da superfície da sílica, equivalente a 1,8 % da massa inicial, o que também ocorre endotermicamente (OCCELLI; BIZ; AUROUX, 1999; PAUL et al., 2016; VOORT; GILLIS-D'HAMERS; VANSANT, 1990). Desconsiderando as perdas de massa devidas à água fisiossorvida, o catalisador apresentou diminuição total de 1,8 % em um intervalo de temperatura de cerca de 900 °C, o que indica alta estabilidade térmica frente à decomposição, o que é ideal para o processo de HDO. Com respeito ao catalisador de SBA usado na reação, este apresentou diferenças em comparação ao fresco. A água fisiossorvida corresponde a uma fração menor do catalisador que no caso antes da reação, 5,6 frente a 11,1 %, provavelmente, devido ao bloqueio dos sítios de adsorção por partículas carbonáceas, o que impede a fixação de outras moléculas, como a água. De 250 a 900 °C, ocorrem três eventos térmicos: um exotérmico, com máximo em 305 °C; e dois endotérmicos, com máximos em 431 e

536 °C. O primeiro evento corresponde à queima do coque produzido no catalisador, evidenciado na análise TPO pela produção de um máximo de CO_2 a 276 °C, que ocorre exotermicamente. A este evento, soma-se a desidroxilação da superfície da sílica, correspondente ao segundo e terceiro picos endotérmicos, produzindo uma perda de peso total de 4,9 %. Comparando-se a perda de massa do catalisador fresco e do utilizado na reação, existe uma diferença de 3,1 %, o que se atribui ao coque depositado durante o processo de HDO. Em termos relativos, a deposição de coque, nesse catalisador, corresponde a $1,14 \text{ mg}_{\text{coque}} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$.

Figura 5.27 - Termogramas dos catalisadores antes e após a reação de HDO

Tabela 5.5 - Perda de massa dos catalisadores antes e após a reação, segundo a análise DTG

Catalisador	Massa utilizada (mg)	Intervalo de temperatura (°C)	Perda de massa (%)	Coque total (mg _{coque} g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹)
NiMo/SBA fresco	2,5	25 - 300	11,1	-
		300 - 900	1,8	
NiMo/SBA usado (28 h)	2,5	25 - 250	5,6	1,14
		250 - 900	4,9	
NiMo/ALU fresco	11,2	25 - 150	9,3	-
		150 - 840	6,5	
		840 - 900	6,9	
NiMo/ALU usado (36 h)	11,2	25 - 250	2,4	1,65
		250 - 840	12,1	
		840 - 900	6,5	

Os perfis TGA e DTA do catalisador de alumina fresco mostram um evento endotérmico de 25 a 150 °C, com pico em 80 °C; um evento também endotérmico com máximo em 204 °C, estendendo-se até cerca de 750 °C; e um evento exotérmico de 750 a 900 °C, com máximo em 840 °C. Como no catalisador de SBA, a perda de água fisiossorbita é o primeiro evento, estendendo-se até 150 °C, neste caso, e equivale a uma perda de massa de 9,3 %, ligeiramente menor que naquele catalisador. Entre 150 e 840 °C, ocorre uma perda de 6,5 %, equivalente à quebra de grupos Al-OH na estrutura do catalisador e a consequente eliminação de água (ASENCIOS; SUN-KOU, 2012; BOUHAMED; BAKLOUTI, 2014). De 840 a 900 °C, uma brusca perda de massa ocorre de maneira exotérmica, diminuindo a massa do catalisador em 6,9 %. Esta perda equivale ao processo de volatilização parcial do MoO₃, o que ocorre a altas temperaturas (800-1000 °C) e está relacionado com a força de interação entre o suporte e as partículas metálicas (MORGADO et al., 2009). No catalisador de SBA-15 usado, é possível notar um evento exotérmico, com máximo em 870 °C (não aparente no catalisador fresco), que se deve ao mesmo fenômeno de sublimação do MoO₃, porém não existe perda de massa no catalisador. Isto se deve, provavelmente, à capilaridade dos poros que impede que o óxido vaporizado deixe a estrutura do

catalisador, o que não ocorre no suporte de alumina, em decorrência do tamanho e formato de seus poros. Isso é evidenciado pelas análises de isotermas de adsorção e dessorção e micrografias eletrônicas de transmissão. Deste modo, o catalisador de SBA apresenta a vantagem de ser mais estável, termicamente, que o de alumina, tanto pela menor perda de massa devido à desidroxilação, quanto pela interação metal-suporte dentro dos poros, o que pode evitar a sinterização e lixiviação da fase ativa, processos de desativação de catalisadores (SAIDI et al., 2014). Finalmente, no catalisador de NiMo/ALU usado, ocorre a aparição de um pico exotérmico a 354 °C, correspondente à combustão das partículas de coque depositadas na reação. Diferentemente do catalisador de NiMo/SBA usado, cujo pico exotérmico ocorre de 200 a 400 °C, no catalisador de NiMo/ALU, este pico estende-se até 500 °C. Este fato reforça o resultado da análise TPO, que mostrou mais de um tipo principal de coque neste catalisador, devido ao intervalo de temperaturas de combustão mais amplo. A perda de massa entre 250 e 840 °C foi de 12,1 %, 5,6% a mais que no catalisador fresco, quantidade atribuída ao carbono depositado. Desta maneira, a velocidade de deposição de coque foi de $1,65 \text{ mg}_{\text{coque}} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$. A água fisiossorvida, neste caso, tem um máximo a 75 °C e corresponde a uma perda de 2,4 % da massa do catalisador, menor que os 9,4 % para o catalisador fresco. Também ocorre a sublimação de MoO_3 , com pico a 836 °C e equivalente a uma perda de 6,5 %, similar ao catalisador fresco. A partir dos resultados acima, é possível concluir que o catalisador de SBA é mais resistente à desativação por coque que o catalisador de alumina, com uma velocidade média de desativação de $1,14 \text{ mg}_{\text{coque}} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$, 31 % menor que a velocidade do NiMo/ALU. Estudos da quantificação do coque depositado em catalisadores na HDO são encontrados na literatura, principalmente, para reações em batelada. Porém, alguns autores utilizaram sistemas contínuos para este processo. Olcese et al. (2013) utilizaram um catalisador de 10 % Fe/SiO₂ para a HDO do guaiacol, em reator contínuo, a 400 °C e 1 atm e descobriram uma deposição média de coque de $3,2 \text{ mg}_{\text{coque}} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Estes autores verificaram que a acidez tem papel importante na desativação por coque, cuja velocidade é maior quanto mais sítios ácidos estão presentes na superfície do catalisador. Além disso, comprovaram que a presença de CO₂ na mistura reagente tem efeito positivo na desativação, uma vez que inibe a formação de coque ao oxigenar o carbono depositado. Huynh et al. (2016) estudaram a HDO do fenol, em reator contínuo, a 250 °C e 60 bar, utilizando catalisadores de Ni-Co em suportes com diferentes níveis de acidez. Estes autores comprovaram a

seguinte ordem de deposição de coque nos suportes de zeólitas: HBeta ($2,1 \text{ mg}_{\text{coque}} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$) > HZSM-5 ($1,25 \text{ mg}_{\text{coque}} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$) > HY ($0,9 \text{ mg}_{\text{coque}} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$) > ZrO_2 ($0,8 \text{ mg}_{\text{coque}} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$). Esta ordem está estritamente relacionada com a acidez de cada suporte, onde a zeólita HBeta e a zircônia têm a maior e a menor acidez total, respectivamente. Echeandia et al. (2014) estudaram a HDO do fenol, com catalisadores de paládio suportados em misturas de zeólita HY e Al_2O_3 , e obtiveram a ordem de desativação Pd/HY ($10,2 \text{ mg}_{\text{coque}} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$) > $\text{Pd/20\%HY-Al}_2\text{O}_3$ ($5,3 \text{ mg}_{\text{coque}} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$) > $\text{Pd/10\%HY-Al}_2\text{O}_3$ ($4,4 \text{ mg}_{\text{coque}} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$) > $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ ($4,0 \text{ mg}_{\text{coque}} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$).

Cabe ressaltar, também, que o tipo de coque depositado sobre os dois catalisadores é diferente, como evidenciado pelas análises TPO e Raman, visto que a desativação ocorre de maneira diferente em cada caso. No catalisador de alumina, a deposição de grafite em torno aos sítios metálicos impede o progresso da reação, enquanto no caso do SBA, a deposição de formas mais leves de carbono, como os nanotubos e nanofibras, permite a continuidade da HDO. Ademais, há de considerar-se a desativação devido à lixiviação, maior no catalisador de alumina, pela forma como estão organizados seus poros.

5.2 EXPERIMENTOS CATALÍTICOS

Neste item, são apresentados os resultados para a HDO do guaiacol nos dois catalisadores sintetizados, em termos de conversão, distribuição de produtos e seletividade a compostos desoxigenados (HDO) e desaromatizados (HDA). Ademais, apresenta-se também uma análise dos mecanismos de reação possíveis neste catalisador, com base nos testes realizados e na literatura sobre o tema.

5.2.1 Conversão e atividade catalítica

Os experimentos catalíticos foram realizados nas temperaturas de 200, 250 e 300 °C, faixa na qual a conversão cresce exponencialmente, passando de valores menores que 10 % a 200 °C a valores maiores que 70 % a 300 °C, segundo a maioria dos estudos já realizados na área (BU et al., 2012). Os resultados de conversão, calculados pela eq. (4.1), se apresentam na figura 5.29 e na tabela 5.6. Os principais produtos foram o benzeno, cicloexano, cicloexeno, fenol e o-cresol, enquanto os produtos minoritários foram agrupados nas seguintes denominações:

monoxigenados, onde estão incluídos os anéis de 6 carbonos (aromáticos ou não) que tenham um ligando de função oxigenada, como anisol, cicloexanol e cicloexanona; e dioxigenados, para os anéis de 6 carbonos com dois átomos de oxigênio como os metilguaiaicóis, o catecol e os metilcatecóis (figura 5.28).

De acordo com os resultados obtidos, comprovou-se que a HDO do guaiacol seguiu o comportamento endotérmico, aumentando a conversão à medida que subiu a temperatura da reação. As menores conversões foram observadas em 200 °C em ambos catalisadores, 3,7 e 5,1 % para o NiMo/SBA e NiMo/ALU, respectivamente. A partir de 250 °C, a conversão aumentou consideravelmente e atingiu valores máximos a 300 °C, quando o catalisador de SBA-15 resultou em uma conversão de 84,7 %, enquanto o de alumina alcançou 72,6 %. Estes resultados estão de acordo com diversos estudos, nos quais se comprova o efeito positivo do aumento de temperatura sobre a conversão na reação de HDO (GUTIERREZ et al., 2009; HELLINGER et al., 2015; HONG et al., 2014; JIMÉNEZ et al., 2015; OLCESSE et al., 2012; ZHANG, X. et al., 2013b; ZHANG, H. et al., 2014; ZHAO et al., 2011).

Figura 5.28 - Produtos principais e secundários da HDO do guaiacol e suas temperaturas de ebulição

Reagente	Produtos principais
Guaiacol (2-metoxifenol) 205 °C	Benzeno 80 °C	Cicloexano 80,7 °C	Cicloexeno 83 °C	Fenol 181 °C	o-Cresol (2-metilfenol) 191 °C
Produtos secundários					
Monoxigenados			Dioxigenados
Anisol (metoxibenzeno) 154 °C	Cicloexanol 160 °C	Cicloexanona 156 °C	Catecol (benzen-1,2-diol) 245 °C	Metilcatecóis 241-251 °C	Metilguaiaicóis 115-222 °C

Tabela 5.6 - Resultados obtidos para a HDO do guaiacol sobre os catalisadores de Ni e Mo

	NiMo/SBA			NiMo/ALU		
Velocidade espacial mássica (h^{-1})	1,57			1,24		
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	200	250	300	200	250	300
Conversão (%)	3,7	74,5	84,7	5,1	45,0	72,6
HDO (%)	92,1	74,3	66,5	37,9	31,5	30,8
HDA (%)	84,2	48,7	35,3	23,1	12,3	2,7
Seletividades (%)						
Benzeno	16,7	8,6	1,3	3,3	1,1	0,3
Cicloexano	29,1	13,9	11,0	6,8	3,3	0,4
Cicloexeno	38,5	26,2	19,5	12,9	7,9	1,9
Fenol	10,5	17,4	34,2	16,3	24,8	41,3
o-Cresol	0,0	18,4	8,0	7,7	8,5	11,3
Monoxigenados	5,3	15,5	20,2	5,8	4,9	3,8
Dioxigenados	0,0	0,0	2,3	47,2	49,4	41,0

Figura 5.29 - Conversão e taxa de atividade dos catalisadores de Ni e Mo

Na figura 5.29, pode observar-se também o efeito do suporte na eficiência do catalisador durante o processo de HDO, em termos de conversão e taxa de atividade. A 200 °C os catalisadores apresentam atividade baixa e muito similar, sendo o NiMo/ALU ligeiramente superior ao NiMo/SBA. No entanto, a partir de 250 °C o catalisador de SBA apresenta atividade superior ao de alumina, seguindo um comportamento já observado em outros trabalhos (GHAMPSON et al., 2012; SAMPIERI et al., 2005; VRADMAN et al., 2003). O fato do suporte de SBA-15 resultar em uma maior conversão deve-se a uma série de fatores, dentre os quais se incluem:

- (1) Morfologia da superfície;
- (2) Sítios metálicos presentes;
- (3) Sítios ácidos;
- (4) Desativação do catalisador;

Em primeiro lugar, sobre a morfologia da superfície, são essenciais para a atividade catalítica a área superficial e o tipo e tamanho dos poros. A área superficial do catalisador definirá a proporção de sítios ativos presentes, tanto do suporte (sítios ácidos e básicos) quanto da fase ativa (sítios metálicos). Desta forma, a dispersão de ambos sítios será maior, possibilitando maior adsorção dos reagentes e, portanto, maior atividade catalítica. Neste trabalho, o catalisador NiMo/SBA tem uma área superficial de 332 m² g⁻¹ e o de alumina 233 m² g⁻¹. A diferença considerável de área entre a sílica mesoporosa e a alumina pode permitir uma maior dispersão dos metais Ni e Mo, como se observou nas análises de microscopia eletrônica e difração de raios-X. Na primeira foi possível comprovar como as partículas de níquel e molibdênio são encapsuladas na rede porosa do SBA, gerando um tamanho médio de 10,16 nm. Por outro lado, a análise DRX mostrou que as partículas de óxidos de Ni e Mo interagem com o Al da alumina, formando aluminatos que se aglomeram na superfície deste material. Assim, o fato do silício do SBA-15 ter menor interação com os metais da fase ativa é benéfico, já que ajuda na obtenção de partículas de menor tamanho, aumentando a quantidade de sítios ativos. Outra característica morfológica que influencia o desempenho do catalisador é o tamanho e tipo de poros. No caso do SBA-15, dispõe-se de uma estrutura altamente organizada de micro e mesoporos, como se observou nas análises de adsorção/dessorção de N₂ e microscopia eletrônica de transmissão. Estes poros facilitam a difusão dos reagentes para alcançar as partículas de fase ativa localizadas nas partes mais internas do catalisador (SEPÚLVEDA et al., 2011). Além disso, o SBA-15 apresenta hidroxilas em sua superfície, os chamados

silanóis Si-OH, que configuram sítio ácidos de Brønsted onde, além de ocorrer adsorção de reagentes, pode ocorrer adsorção das partículas de Ni e Mo para formação de sítios metálicos. Desta forma, a maior quantidade de oxigênio na superfície devido à uma melhor distribuição de poros pode resultar em partículas metálicas mais dispersas, posto que terão maior disponibilidade de sítios para adsorver-se (GHAMPSON et al., 2012). A alumina, por outro lado, conta com uma menor área superficial e uma rede intrincada de poros interlaminares, que constituem um impedimento para a difusão dos reagentes e produtos e para a adsorção das partículas metálicas. Por este motivo, a dispersão metálica neste material pode ser menor e a extensão da reação é prejudicada, expressando-se em menores conversões e taxas de atividade que no caso do SBA.

Outro ponto de destaque no que concerne o desempenho do catalisador é a fase ativa presente. Por um lado, é necessário analisar o estado de coordenação dos metais, já que isso influenciará diretamente o tipo de sítios de adsorção que ativarão os reagentes. Através da análise de TPR, comprovou-se que os catalisadores de Ni e Mo exigem temperaturas altas para a completa redução de suas fases metálicas, sendo o tempo de redução também um fator de importância. No caso dos catalisadores NiMo/SBA e NiMo/ALU, mostrou-se que todo o Ni está no estado Ni^0 (grau de redução de 100 %) e o Mo se encontra nos estados Mo^{4+} e Mo^0 . Contudo, o grau de redução do Mo é menor no catalisador de alumina (73,4 % frente a 91,6 % do catalisador de SBA), já que ocorre uma interação com o Al que aumenta consideravelmente a temperatura de redução deste metal. Deste modo, neste catalisador a quantidade de sítios metálicos com nuvens eletrônicas vacantes é menor e, conseqüentemente, será menor a quantidade de hidrogênio e reagentes adsorvidos na superfície, o que influencia a atividade global do catalisador. Além do estado de oxidação, a interação entre os metais e o suporte tem importante papel, posto que a reação também ocorrerá na interface entre os dois materiais e dependerá das características destas regiões como os defeitos, as vacâncias, os degraus e quinas da superfície. A interação entre os metais níquel e molibdênio é maior com a alumina que com a sílica, o que gera monocamadas compactas de átomos dos metais na superfície com menor número de degraus e quinas (QU et al, 2003). Desta maneira, existe menor quantidade de sítios ativos na superfície, o que se traduz em uma menor atividade catalítica. No caso do SBA, por outro lado, a menor interação com o suporte permite a formação de camadas menos compactadas e com maior número de defeitos, que poderão servir

como sítios de adsorção dos reagentes. Por outro lado, as vacâncias desempenham um papel importante na conversão, posto que servirão como sítios de adsorção para os átomos de oxigênio dos reagentes. A sua presença na superfície é função da energia de ligação entre os átomos metálicos e o oxigênio, por um lado quanto maior for a força mais dificilmente se produzirão vacâncias de oxigênio na matriz do óxido e não haverá pontos de ancoragem para as moléculas reagentes; por outro lado, uma energia de ligação metal-oxigênio baixa significará uma adsorção fraca, o que pode resultar em uma reação incompleta. Assim, é interessante a utilização do princípio de Sabatier para os óxidos metálicos, que diz que os suportes ideais para catalisadores têm uma energia de ligação metal-oxigênio intermediária entre a não adsorção dos reagentes e a adsorção completa dos produtos (HE; WANG, 2013). A energia da ligação Si-O é de 800 kJ mol^{-1} e a da Al-O é de 502 kJ mol^{-1} (LUO, 2010), o que mostra que no catalisador de alumina é mais provável o surgimento de vacâncias de oxigênio que no catalisador de SBA-15, motivo pelo qual as moléculas de compostos oxigenados têm maior probabilidade de se adsorver e fixar na superfície.

No que se refere aos sítios ácidos do catalisador, sabe-se que a menor acidez do SBA-15 em relação à alumina é um fator que influencia diretamente a reação. Segundo a análise TPD-NH₃, o primeiro catalisador tem acidez total de $470 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$, enquanto o segundo conta com um valor de $548 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$. A presença de sítios ácidos favorece a reação de HDO quando em concentrações em torno a $130 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$, porém um excesso de acidez ($> 890 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$) provoca o aumento da polimerização dos produtos, resultando na formação de coque sobre a superfície do catalisador, levando à sua desativação (HELLINGER et al., 2015). Além da quantidade mensurável de acidez, também é interessante observar que a força ácida do SBA-15 reside majoritariamente em sítios fracos, enquanto a da alumina em sítios médios e fortes. Os sítios ácidos fortes favorecem a ancoragem de moléculas oxigenadas, que acabam bloqueando a superfície ao não se dessorver, desativando o catalisador (POPOV et al., 2010). Ademais, a deposição de coque é maior em sítios ácidos fortes nos catalisadores, devido à força de interação entre esses sítios e os precursores poliméricos (GOPAL et al., 1998), sendo, portanto, uma das razões pelas quais o catalisador de alumina pode apresentar maior grau de desativação devido ao coque. A desativação do catalisador é um ponto relevante, já que se trata de um fator limitante no uso da catálise heterogênea como solução para os desafios da biomassa. No caso dos catalisadores utilizados, pôde constatar-se que houve desativação em ambos e

que esta teve diferentes graus de intensidade. No caso do catalisador de NiMo/SBA, a desativação por deposição de coque ocorreu a uma taxa de $1,14 \text{ mg}_{\text{coque}} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ segundo a análise termogravimétrica e o principal tipo de coque encontrado foi de carbono leve, defeituoso e de estrutura pouco organizada de acordo com o TPO, Raman e FTIR. Para o NiMo/ALU, a taxa de desativação por coque foi de $1,65 \text{ mg}_{\text{coque}} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ e o tipo de coque foi de estrutura mais ordenada, pesado e mais compacto, como grafite e nanotubos de carbono, além da presença de espécies oxigenadas. Estes resultados indicam que a alumina tem uma tendência maior à desativação, o que explica os menores valores de conversão frente ao suporte de SBA-15. Além disso, a temperatura também é um fator chave na desativação, posto que catalisa as reações de craqueamento dos reagentes e polimerização do carbono, que se deposita sobre os sítios ativos do catalisador (MORTENSEN et al., 2011). Além da desativação por coque, cabe comentar que a alumina pode desativar-se devido à reação com água formando boemita ($\text{AlO}(\text{OH})$), uma fase oxidante que pode atacar os metais impregnados (LØDENG et al., 2013).

5.2.2 Distribuição de produtos

Utilizando os padrões comerciais disponíveis, os produtos foram identificados utilizando cromatografia a gás e as seletividades calculadas segundo a eq. 4.2, cujos resultados para cada reação encontram-se na tabela 5.6 e nas figuras 5.30 e 5.31.

Figura 5.30 - Seletividade em função da temperatura para o catalisador de NiMo/SBA

Figura 5.31 - Seletividade em função da temperatura para o catalisador de NiMo/ALU

Em primeiro lugar, sobre o efeito da temperatura em ambos os catalisadores, verificou-se que em menores temperaturas a produção de compostos não oxigenados está favorecida, aumentando a eficácia da HDO. Os três principais produtos não oxigenados foram o benzeno, ciclohexano e cicloexeno, em ordem crescente de seletividade. No catalisador de NiMo/SBA (fig. 5.30), a seletividade de benzeno passa de 16,7 % (200 °C) a 1,3 % (300 °C), o ciclohexano de 29,1 % (200 °C) a 11,0 % (300 °C) e o cicloexeno de 38,5 % (200 °C) a 19,5 % (300 °C). Já para o catalisador de NiMo/ALU, as seletividades são de 3,3 % (200 °C) e 0,3 % (300 °C) para o benzeno, 6,8 (200 °C) e 0,4 % (300 °C) para o cicloexano e 12,9 % (200 °C) a 1,9 % (300 °C) para o cicloexeno. Estes três compostos constituem o produto final de interesse da HDO, sendo, portanto, decisivos na análise dos resultados da reação. Em primeiro lugar, é possível observar que varia a proporção entre os três compostos nas mesclas de produtos em todas as temperaturas. Na tabela 5.7 se comparam as proporções de benzeno, cicloexano e cicloexeno na mescla de produtos não oxigenados em função do catalisador e da temperatura. Como se observa, no catalisador de SBA-15 o cicloexeno é o produto majoritário, seguido do cicloexano e do benzeno, crescendo à medida que sobe a temperatura, enquanto o benzeno diminui e o hexano não apresenta tendência significativa. Estes resultados indicam que neste catalisador a hidrogenação do anel aromático está facilitada a maiores temperaturas, produzindo cicloexeno e posteriormente cicloexano. Esta última etapa, porém, é a limitante do

processo, posto que a quantidade de cicloexano não varia significativamente, enquanto o cicloexeno apresenta um forte aumento devido à hidrogenação do benzeno. Termodinamicamente, a hidrogenação do anel aromático é desfavorecida a temperaturas altas ($>300\text{ }^{\circ}\text{C}$), pelo que o benzeno seria o produto majoritário neste intervalo de temperaturas (ECHEANDIA et al., 2014; HE et al., 2017; ROBINSON et al., 2016; TAN et al., 2017). Contudo, a velocidade espacial do reagente pode modificar este equilíbrio, já que o tempo de contato pode gerar uma maior hidrogenação das ligações $\text{C}=\text{C}$. Selvaraj et al. (2014) mostraram que a seletividade a benzeno e cicloexano na HDO do guaiacol em um catalisador de 3%NiO 9%MoO₃/SBA-15 dependia da velocidade espacial mássica. A $4,44\text{ h}^{-1}$ os autores obtiveram uma conversão de 20 % com seletividade de 56 % para o benzeno e 28 % para o cicloexano e, ao diminuir a velocidade espacial, foi possível observar um favorecimento à produção de cicloexano, o que mostra que a hidrogenação passou a estar favorecida. Deste modo, no experimento deste trabalho a velocidade de $1,57\text{ h}^{-1}$ (tab. 5.6) correspondeu a um tempo espacial suficiente para a hidrogenação do anel aromático do benzeno. Poderia também considerar-se a proporção molar entre o guaiacol gasoso e o hidrogênio, de 1:200, excesso feito para garantir que não haja limitações de hidrogênio no catalisador, o que pode também ter promovido a hidrogenação das moléculas. Estudos de HDO em reatores de tipo contínuo utilizaram razões $\text{H}_2/\text{guaiacol}$ entre 25 e 80 e produziram ciclohexano, ciclohexanol e fenol majoritariamente (FANG et al., 2017; HE; HU; WANG, 2017; TRAN; UEMURA; RAMLI, 2016; ZHAO et al., 2011). Com relação à hidrogenação do cicloexeno a cicloexano, é uma etapa que pode estar limitada devido a processos de impedimento estérico da molécula de cicloexeno nos sítios metálicos. Dongil et al. (2016) observaram que o cicloexeno resultante da HDO do guaiacol tinha menor taxa de hidrogenação em partículas de Ni (111) de 6 nm quando estas estavam localizadas no interior de nanotubos de carbono em comparação a quando estavam localizadas na superfície externa deste suporte. Este efeito se deve à posição inclinada da molécula de cicloexeno quando se adsorve no metal, que é dificultada quando o sítio ativo se encontra em um espaço restringido como o interior de um tubo ou poro. Assim, é possível que as partículas de Ni-Mo no interior dos canais do SBA-15 tenham o mesmo efeito de impedimento, limitando o processo de hidrogenação da insaturação do cicloexeno para produzir cicloexano.

Tabela 5.7 - Proporções de benzeno, cicloexano e cicloexeno nas misturas de produtos não oxigenados

Catalisador	Temperatura (°C)	Proporção (%)		
		Benzeno	Cicloexano	Cicloexeno
NiMo/SBA	200	19,8	34,6	45,6
	250	17,6	28,5	53,9
	300	4,2	34,6	61,2
NiMo/ALU	200	14,4	29,6	56,0
	250	9,3	26,9	63,9
	300	11,2	16,3	72,5

Com respeito ao catalisador de NiMo/ALU, também ocorre a diminuição da quantidade de benzeno com a temperatura e o aumento do cicloexeno, resultante da hidrogenação devido ao tempo espacial reduzido, como se explicou anteriormente. Não obstante, neste caso a quantidade de cicloexano diminuiu consistentemente, o que mostra que a etapa de hidrogenação do cicloexeno está ainda mais prejudicada. O suporte de alumina conta com uma estrutura de poros tipo fenda, isto é, poros no espaço entre partículas, gerando uma matriz irregular e com distribuição de tamanhos ampla, como se observou na análise de adsorção/dessorção de nitrogênio. Por este motivo, a hidrogenação do cicloexeno pode também estar dificultada pelo impedimento estérico em poros muito reduzidos. Contudo, a diminuição da quantidade de cicloexano sugere que a temperatura também influencia esse processo. Isto se deve à desativação dos sítios metálicos de hidrogenação pela deposição de coque, que bloqueia a superfície e impede a ativação do hidrogênio, processo que aumenta com a temperatura e com o tempo de reação (ECHEANDIA et. Al., 2014; HUYNH et al., 2016). Assim, ao se ter menor quantidade de hidrogênio ativado, a produção de cicloexano é desfavorecida. Também é possível notar um pequeno aumento de benzeno entre 250 e 300 °C, o que se deve também a desativação dos sítios metálicos para hidrogenação.

Os resultados de seletividade para os catalisadores utilizados também mostram que a proporção de produtos não oxigenados diminui com a temperatura, em favor da

produção de compostos como o fenol, o-cresol e outros monoxigenados como anisol e cicloexanol. Estes resultados indicam que a quebra das ligações C-OH e C-OCH₃ não está favorecida a altas temperaturas, como já foi reportado em outros estudos (AQSHA et al., 2015; TRAN et al., 2016; XU et al., 2016). O fenol é o principal produto do grupo de produtos oxigenados, com seletividade variando de 10,5 a 34,2 % entre 200 e 300 °C para o caso do catalisador de SBA-15 e de 16,3 a 41,3 % para o catalisador de alumina. A produção de fenol pode dar-se a partir de duas rotas diferentes: a desmetoxilação (DMO) direta do guaiacol ou a desmetilação (DME) do seu grupo metoxilo para produção de catecol, seguida da hidrogenólise de um grupo hidroxila desta molécula. Ambas reações podem ocorrer simultaneamente, tanto nas partículas metálicas quanto no suporte, e estão intimamente ligadas às energias das ligações envolvidas, C_(sp3)-OC_(sp2) (247 kJ/mol), C_(sp2)-OCH₃ (356 kJ/mol) e C_(sp2)-OH (414 kJ/mol) (BUI et al., 2011a; MASSOTH et al., 2006). Dado que a ligação do grupo hidroxila é a mais energética de todas e, portanto, mais difícil de romper, as outras reações estão favorecidas de um ponto de vista termodinâmico, tendo o fenol como produto principal. Xu et al (2016) observaram em catalisadores de Ni e Fe suportados em zeólitas Hbeta que a HDO do guaiacol gerava mais fenol com o aumento da temperatura, passando de 34 % (250 °C) a 46 % (400 °C), o que estava de acordo com a termodinâmica do processo. Outros estudos tiveram o fenol como principal produto da HDO do guaiacol em catalisadores de metais de transição como Ni, Fe, Co, W e Mo (LAI; ZHANG; HOLLES, 2016; OLCESSE et al., 2013; ZHAO et al, 2011). Observa-se também a produção de o-cresol, que se deve às reações de transalquilação relacionadas aos sítios ácidos do catalisador. Isto ocorre porque estes sítios servem para a adsorção do oxigênio do grupo metoxilo do guaiacol, seguida do rompimento heterolítico da ligação com o radical metilo, que fica adsorvido na superfície. Este radical carregado positivamente pode, então, participar em uma substituição eletrofílica no anel aromático na posição mais próxima (orto), em compostos intermediários adsorvidos como os fenatos e hidroxifenatos (BUI et al., 2011a; GHAMPSON et al., 2012). O mecanismo descrito mostra-se na figura 5.32 e os principais produtos são o metilcatecol, o o-cresol e o tolueno, dos quais os dois primeiros foram encontrados nos resultados deste trabalho. Também é interessante citar que os grupos metílicos carregados na superfície do catalisador levam à polimerização de alguns compostos, produzindo espécies mais pesadas que acabam

depositando-se na superfície, bloqueando os sítios ativos e produzindo a desativação do catalisador (BUI et al., 2011a; MORTENSEN et al., 2011).

Figura 5.32 - Mecanismo de reação para a produção de metilcatechol e o-cresol

Comparando os dois catalisadores, podem-se observar três aspectos principais: a seletividade a compostos não oxigenados é maior no catalisador suportado em SBA-15 em todas as temperaturas; a seletividade a fenol é maior no catalisador de alumina em todas temperaturas; e os compostos dioxigenados (catecol, metilguaiacol e derivados) são majoritários no catalisador de alumina. Estes resultados estão relacionados com as rotas de reação que têm lugar na superfície dos catalisadores. O suporte de sílica SBA-15 tem maior propensão à desmetoxilação direta da molécula de guaiacol, resultando em fenol, enquanto o suporte de alumina tende à rota de desmetilação resultando em catecol que pode, por sua vez, transformar-se em fenol por hidrogenólise (BUI et al., 2011a, b; GHAMPSON et al., 2012; SAIDI et al., 2014; SEPÚLVEDA et al., 2011; YANG et al., 2014). No caso do catalisador de SBA-15, o suporte tem acidez fraca, consistindo basicamente em grupos Si-OH que atuam como sítios ácidos de Lewis e tem atividade perto de nula na HDO do guaiacol (GHAMPSON et al., 2012). Por este motivo, a reatividade do catalisador reside nos sítios metálicos criados pelos átomos de Ni e Mo na superfície do suporte, o primeiro metal correspondendo à ativação do hidrogênio e o segundo à adsorção de moléculas oxigenadas devido a sua oxofilicidade (ROBINSON et al., 2016). Deste modo, o

molibdênio na superfície do catalisador de SBA-15 favorece a desmetoxilação da molécula de guaiacol, resultando em fenol. No caso da alumina, a quantidade e força de sítios ácidos do suporte são superiores às do SBA-15, o que se traduz em rotas de reação diferentes. Este material contém diferentes tipos de sítios ácidos fortes (Lewis) que adsorvem as moléculas de guaiacol através do oxigênio do grupo metoxilo, provocando a cisão da metila e sua adsorção na superfície (BUI et al., 2011a, b). Deste modo, o principal produto sobre o catalisador de alumina é o catecol, assim como seus derivados metilados. O fenol pode ser produzido pela hidrogenólise do catecol no suporte de alumina ou a partir da reação nas partículas de Mo presentes, assim como no caso do SBA-15, o que explica sua maior quantidade no catalisador de alumina em comparação com o de sílica. Sepúlveda et al. (2012) mostraram em catalisadores de ReS_2 que a alumina como suporte tende à desmetilação do guaiacol, com posterior transferência da metila para o anel aromático, enquanto um suporte de SiO_2 tende à desmetoxilação, produzindo fenol e outros compostos desoxigenados. Isso se deveu à menor força ácida do suporte de sílica, o que resultou em menor conversão em relação à alumina, porém maior taxa de HDO devido à não formação de compostos dioxigenados. Bui et al. (2011b) mostraram em um catalisador de $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ que a HDO do guaiacol se dava pela rota de desmetilação e produzia principalmente catecol, que passava por hidrogenólise a fenol e posterior hidrogenação e desidratação a cicloexeno. Estes autores também mostraram que o suporte de alumina produziu compostos pesados como polimetil-benzeno e polimetil-fenol ou metil-ciclohexil-benzeno e metil-ciclohexil-fenol, que se fixaram na superfície do catalisador, desativando-o. Em resumo, a primeira etapa de reação no catalisador de alumina é a desmetilação do guaiacol, gerando catecol, enquanto no catalisador de SBA-15 é a desmetoxilação direta para fenol. Assim, a energia necessária para a eliminação completa do oxigênio nos dois catalisadores é diferente, posto que no de sílica, é necessária a quebra de uma ligação éter $\text{C}_{(\text{sp}^2)}-\text{OCH}_3$ (356 kJ/mol) e uma ligação fenólica $\text{C}_{(\text{sp}^2)}-\text{OH}$ (414 kJ/mol), enquanto no catalisador de alumina é necessária a quebra do grupo metilo $\text{C}_{(\text{sp}^3)}-\text{OC}_{(\text{sp}^2)}$ (247 kJ/mol), seguida de duas ligações fenólicas. Deste modo, o catalisador de SBA-15 tem maior facilidade em gerar compostos não oxigenados ou com menor número de oxigênios por dispor de um caminho de reação energeticamente mais viável que o do catalisador de alumina.

A partir dos dados obtidos e da literatura acerca do tema, propõem-se as rotas de reação nos catalisadores de NiMo/SBA e NiMo/ALU nas figuras 5.33 e 5.34. Em

relação ao primeiro catalisador, a rota de reação mais provável é através da desmetoxilação (DMO) do guaiacol sobre as partículas metálicas de Mo para a produção de fenol. Em seguida, a molécula poderia passar por uma hidrogenólise (HDG) para eliminação da hidroxila, resultando em benzeno, o primeiro composto não-oxygenado. Finalmente, através de hidrogenação (HID) do anel aromático, o benzeno produz cicloexeno e, posteriormente, cicloexano. Outras rotas de reação possíveis são: hidrogenólise direta da molécula de guaiacol para produção de anisol que poderia passar a fenol por desmetilação ou a benzeno por DMO; hidrogenação do anel aromático do fenol para produção de cicloexanol e cicloexanona (equilíbrio ceto-enólico), com posterior hidrogenólise a cicloexano; metilação (MET) da molécula de fenol para produção de o-cresol. Estas rotas levam a compostos que foram identificados em baixas quantidades na mescla de produtos, pelo que se pode concluir que se tratam de intermediários na HDO ou de reações secundárias que podem ter lugar. Por este motivo, não foram incluídos no mecanismo de reação principal. Além disso, há outros caminhos possíveis, mas se mostraram pouco prováveis no caso do catalisador de NiMo/SBA. Por um lado, não se identificou a produção de catecol, a não ser a altas temperaturas, pelo que a reação de desmetilação do guaiacol não é considerável a conversões baixas. As reações de metilação do guaiacol e catecol também pareceram pouco prováveis já que não se identificaram estes compostos em quantidades relevantes. Por outro lado, a metilação do fenol para o-cresol ocorreu provavelmente devido ao menor impedimento estérico daquela molécula em relação ao guaiacol e catecol, que tem dois ligandos oxigenados e, portanto, se aderem de maneira diferente à superfície catalítica. Por último, não foi identificado tolueno nos produtos de reação, sendo, portanto, também improvável a reação de hidrogenólise do o-cresol neste catalisador.

Com respeito ao mecanismo no catalisador de alumina (fig. 5.34), se observa que inclui o catecol na rota de reação principal, proveniente da desmetilação do guaiacol que ocorre sobre este tipo de suporte. Este composto pode sofrer metilação ou hidrogenólise, que resultariam em metilcatecóis e fenol, respectivamente. Nos resultados obtidos para o catalisador de alumina foi possível notar uma maior concentração de fenol que no catalisador de SBA, pelo que é provável que parte deste composto tenha se originado da hidrogenólise do catecol formado. Outras rotas de reação que não ocorreram no catalisador de SBA tiveram importância no de alumina. A metilação das moléculas de guaiacol e catecol foi identificada pela presença dos

derivados metilados destes compostos, comprovando a tendência da alumina a esse tipo de reação. Por outro lado, a menor quantidade de compostos oxigenados como anisol, cicloexanol, cicloexanona e o-cresol neste catalisador indica que estas reações são secundárias e menos prováveis de acontecer. Finalmente, tampouco se encontrou tolueno neste catalisador, assim como no caso anterior.

Figura 5.33 - Rota de reação da HDO do guaiacol sobre o catalisador de NiMo/SBA

Figura 5.34 - Rota de reação da HDO do guaiacol sobre o catalisador de NiMo/ALU

5.2.3 Grau de HDO e HDA

A partir dos resultados de conversão e seletividade foi possível calcular os graus de hidrodessoxigenação (HDO) e hidrodessaromatização (HDA) dos catalisadores utilizados, empregando as equações (4.4) e (4.5). A taxa de HDO se trata da porcentagem de mols de oxigênio do guaiacol convertido que foram eliminados dos produtos de reação e, de forma geral, representa uma medida da eficácia do processo de HDO, já que mostra quanto oxigênio foi efetivamente eliminado na reação. Na figura 5.35 mostram-se os resultados da taxa de HDO para os catalisadores estudados e na tabela 5.6 o resumo dos valores obtidos. Os melhores resultados foram a 200 °C, quando o catalisador de SBA-15 atingiu uma taxa de 92,1 % frente a 37,9 % do catalisador de alumina. Ao subir a temperatura, a quantidade de compostos oxigenados também aumentou, o que resultou na diminuição da HDO em ambos catalisadores, sendo as menores taxas observadas a 300 °C, de 66,5 % para o NiMo/SBA e 30,8 % para o NiMo/ALU. O catalisador suportado em sílica tem maior grau de HDO que a alumina devido à tendência que este tem em produzir compostos dioxigenados, como o catecol, que são mais estáveis na reação que os compostos menos oxigenados, dada a maior energia necessária para romper suas ligações C-O, como se explicou anteriormente. Deste modo, a presença de moléculas com dois oxigênios diminui significativamente a eficiência da reação, já que não se atinge o objetivo proposto. Além disso, o catalisador de SBA é capaz de transformar a maior parte dos intermediários de reação em compostos não oxigenados, enquanto o catalisador de alumina permanece com o fenol como produto majoritário. A maior eficácia do catalisador de SBA-15 frente ao de alumina em termos de HDO também foi observada por Phan et al. (2015) que obtiveram com uma taxa de desoxigenação de 67,5 % para um catalisador de 6% Ni 30% Mo/SBA-15 e 18,5 % para um catalisador 6% Ni 30% Mo/Al₂O₃ na HDO do guaiacol em batelada a 5 MPa e, 250 °C e 3 horas de reação.

Figura 5.35 - Taxas de HDO e HDA para os catalisadores e condições estudados

Com respeito à taxa de HDA, se nota na figura 5.35 que o catalisador de SBA tem maior hidrogenação dos anéis aromáticos que o catalisador de alumina em todas as temperaturas. A maior taxa de hidrogenação daquele catalisador pode ser devida à maior dispersão do níquel no suporte de sílica em comparação ao suporte de alumina, dada a sua maior área superficial e menor aglomeração das partículas metálicas, como se observou nas análises de adsorção/dessorção de nitrogênio e difração de raios-X. O níquel e outros metais de transição como o ferro e o cobalto tendem a facilitar a hidrogenação de anéis aromáticos, na faixa de temperatura de 200 a 400 °C, graças a adsorção e ativação dos átomos de hidrogênio gasoso (DUFOR, 2016; ROBINSON et al., 2016). Deste modo, uma maior quantidade de níquel na superfície pode resultar em maior quantidade de hidrogênio ativado e, portanto, maior hidrogenação das moléculas. Além disso, a ativação de hidrogênio é desfavorecida em materiais com forte interação da fase ativa com o suporte, como é o caso do catalisador de alumina que produziu aluminato de níquel (YANG et al., 2014). Também é possível observar o efeito que a temperatura tem sobre a taxa de HDA, que diminui à medida que aquela aumenta. Assim como no caso da HDO, essa diminuição está relacionada com as quantidades de cicloexeno e cicloexano, que decrescem com a temperatura devido à mudança do equilíbrio em favor da produção de compostos

oxigenados, em especial o fenol. Assim, a taxa de desaromatização diminui devido a esta tendência de produção de compostos oxigenados aromáticos.

Finalmente, na figura 5.36 apresenta-se a relação entre HDO e HDA nos catalisadores estudados. Para ambos os casos, existe uma relação linear crescente entre a hidrodesoxigenação e a hidrodesaromatização, indicando que os dois processos são diretamente proporcionais. No caso do catalisador de NiMo/SBA, a reta tem coeficiente de determinação de 0,999 e está localizada mais à direita no gráfico, o que mostra um alto potencial de desoxigenação deste catalisador em comparação com o de alumina. Além disso, a hidrogenação também é maior que no caso do outro catalisador, o que se deve à produção de cicloexeno e cicloexano. No catalisador de alumina, a desoxigenação é muito limitada, o que se percebe pela posição da reta no gráfico, assim como a hidrogenação, que têm menor dependência com a desoxigenação. Isso se observa no valor do coeficiente angular, menor que no caso do SBA-15, e acontece graças à alta produção de fenol neste catalisador, que é um composto com um grau de desoxigenação maior que o guaiacol inicial, mas que não é desaromatizado como o cicloexeno ou cicloexano. O coeficiente de determinação de 0,674 neste catalisador se deve à maior variabilidade dos resultados devido ao alto grau de desativação da alumina em comparação ao SBA-15. Por último, pode-se observar o efeito da temperatura nos graus de HDO e HDA, que crescem com a diminuição desta variável.

Figura 5.36 - Relação entre a taxa de HDO e HDA nos catalisadores estudados

5.2.4 Relação estrutura-atividade catalítica

A partir dos resultados obtidos nas caracterizações e testes e levando em consideração a literatura disponível em He e Wang (2013), Popov et al. (2010) e Robinson et al. (2016), foi possível relacionar a estrutura do catalisador com o mecanismo de reação e os resultados se mostram nas figuras 5.37, 5.38 e 5.39.

Em primeiro lugar, a ação dos metais dos Ni e Mo no catalisador é mostrada na figura 5.37. A fase ativa, formada pela rede de átomos metálicos e átomos de oxigênio, é reduzida pelo hidrogênio gasoso através do mecanismo de Mars-Van Krevelen (1954), no qual o agente redutor se adsorve no metal e remove um átomo de oxigênio para a formação de água, criando uma vacância que pode servir como sítio de adsorção para novos átomos de oxigênio, no caso do molibdênio, ou de hidrogênio, no caso do níquel. Nos sítios metálicos de Mo^{5+} , a molécula de guaiacol se adsorve através do oxigênio do grupo metoxilo, cujas ligações $\text{C}_{(\text{sp}3)}\text{-O}$ e $\text{O-C}_{(\text{sp}2)}$ são as menos energéticas e, portanto, mais facilmente rompidas (GHAMPSON et al., 2012). Em seguida, ocorre a substituição eletrofílica de um próton no anel aromático, capturado de um sítio ácido de Bronsted da vizinhança, que provoca uma diferença de densidade eletrônica na molécula e resulta na quebra da ligação $\text{C}_{(\text{sp}2)}\text{-O}$, liberando uma molécula de fenol e uma de metanol. Também pode ocorrer a cisão heterolítica da ligação do grupo metoxilo, com adsorção do CH_3^+ em um sítio ácido adjacente, podendo ser liberado como metano, ser utilizando em uma reação de alquilação ou servir de precursor para formação de polímeros carbonáceos (coque). No caso deste trabalho, não foi identificada a presença de metanol ou metano em concentrações significativas, pelo que se conclui que a maior parte do carbono metílico pode ter permanecido adsorvido à superfície do catalisador na forma de coque. O fenol resultante deste primeiro passo de desoxigenação pode voltar a se adsorver na superfície, através de sua hidroxila, e passar pelo mesmo processo de hidrogenólise que o guaiacol. Deste modo, obtêm-se benzeno, primeiro composto totalmente desoxigenado da rota de reação. Este benzeno pode adsorver-se na superfície através de suas ligações π e hidrogenar-se com a captura de hidrogênio ativado em sítios de Brønsted, principalmente do níquel. Finalmente, a última etapa de hidrogenação será a transformação do cicloexeno a cicloexano e nova redução dos sítios do catalisador. Neste ciclo, também há a possibilidade de reações secundárias, como se mostrou anteriormente. A formação de anisol se dá quando o guaiacol se adsorve através da

hidroxila e não da metoxila, provavelmente em posições que têm algum tipo de impedimento para a adsorção deste oxigênio. O cicloexano e cicloexanona se formam quando ocorre a hidrogenação direta do fenol, provavelmente em áreas com alta concentração de níquel, que ativa o hidrogênio necessário a essa reação. Finalmente, o o-cresol se formará pela metilação do anel de fenol com os prótons CH_3^+ adsorvidos na superfície.

Além da fase ativa, também são propostos mecanismos de reação para a interação do reagente com os suportes. No caso do SBA-15 (fig. 5.38), a superfície de sílica contém pouca acidez, o que se traduz em uma quantidade pequena de sítios ácidos disponíveis para adsorção. Devido à neutralidade dos átomos de Si, a acidez do SBA-15 é constituída essencialmente por grupos silanóis Si-OH na superfície, que podem estabelecer pontes de hidrogênio com o oxigênio presente no guaiacol, tanto por sua metoxila quanto pela hidroxila (caso do fenol). Quando estes sítios se encontram próximos a partículas metálicas, em especial as de níquel, a molécula pode captar prótons adsorvidos e, desta maneira, romper a ligação entre o carbono e o oxigênio. Deste mecanismo é possível a desoxigenação das moléculas de guaiacol e derivados, porém representa apenas uma fração da reação global, posto que ocorre na interface metal-suporte e necessita de uma estrutura simultaneamente favorável de sítios ácidos e de ativação de hidrogênio.

Figura 5.37 - Mecanismo da rota de reação principal do guaiacol nas fases ativas de Ni e Mo (baseado em He e Wang (2013), Popov et al. (2010) e Robinson et al. (2016))

Figura 5.38 - Mecanismo de reação do guaiacol no suporte de SBA-15 (Baseado em He e Wang (2013), Popov et al. (2010) e Robinson et al. (2016))

Por último, no suporte de alumina (fig. 5.39), a maior concentração de sítios ácidos pode dar lugar a produção de catecol, devido à maior facilidade da desmetilação do guaiacol (BUI et al, 2011b). No mecanismo, a molécula pode adsorver-se nos sítios de Lewis da alumina, cuja força e concentração é maior que no caso da sílica, como se mostrou na análise TPD-NH₃. Em seguida, ocorre a ruptura da ligação da metila, que se adsorve na superfície e permanece como precursora do coque e metano. A molécula de hidroxifenato, com geometria mais favorável à adsorção, se ancora em sítios adjacentes de alumínio e pode dessorver-se após a captura de prótons nas redondezas, formando o catecol. Como se comprovou, este é o principal composto no catalisador de alumina, o que se deve provavelmente a este mecanismo de reação, que está facilitado pela alta concentração de sítios ácidos no suporte. Além disso, a capacidade da alumina de adsorver o guaiacol fortemente é um dos fatores que levam à sua rápida desativação, já que ocorre a formação de compostos aromáticos pesados na superfície catalítica.

Figura 5.39 - Mecanismo de reação do guaiacol no suporte de alumina (baseado em He e Wang (2013), Popov et al. (2010) e Robinson et al. (2016))

6 CONCLUSÕES

No presente trabalho foi estudado o processo de hidrodesoxigenação (HDO) do guaiacol (2-metoxifenol) como composto modelo dos bio-óleos derivados da biomassa. Foi utilizado um sistema contínuo em fase gasosa com reator de leito fixo e os produtos foram identificados via cromatografia a gás. Dois catalisadores foram utilizados para este processo, o primeiro de 3 % Ni e 15 % Mo suportado em SBA-15, um tipo de sílica mesoporosa de alta área superficial e o segundo com as mesmas concentrações metálicas, porém suportado em γ -Al₂O₃, um material tradicional utilizado na indústria de combustíveis fósseis.

Previamente aos testes de reação, os catalisadores foram submetidos a diversas análises para comprovar suas características físico-químicas e para entender seu comportamento na reação, das quais se citam aqui as mais relevantes.

Em primeiro lugar, através da adsorção/dessorção de N₂ identificou-se uma área superficial BET do catalisador de SBA-15 de 332 m² g⁻¹ frente a 233 m² g⁻¹ para o catalisador de alumina, o que é uma vantagem para o processo, posto que uma maior superfície de contato pode promover uma maior dispersão da fase ativa, gerando partículas de menor tamanho e, conseqüentemente, maior número de sítios de adsorção disponíveis para os reagentes na reação.

A morfologia do catalisador de SBA-15 foi analisada mediante microscopia eletrônica de transmissão e se observou uma rede porosa altamente organizada deste suporte, onde os metais Ni e Mo penetraram, criando partículas de tamanho médio de 10,16 nm, o que está em consonância com resultados publicados sobre o tema.

A análise de difração de raios-X foi utilizada para identificar as fases metálicas presentes em cada catalisador e os resultados indicaram que no caso do NiMo/SBA não houve forte interação entre a fase metálica e o suporte, enquanto no NiMo/ALU essa interação foi significativa. No primeiro, foram encontrados NiO e MoO₃ com tamanhos de cristalito de 12,1 e 42,6 nm, respectivamente, e um óxido misto, o NiMoO₄ (34,1 nm), que indica que houve coordenação entre os átomos de Ni e Mo. No caso da alumina, a maior densidade eletrônica na superfície foi responsável pela maior interação com os metais, gerando o molibdato de alumínio Al₂(MoO₄)₃, além das fases identificadas no outro catalisador, com tamanho de cristalito de 42,5 nm.

Com respeito à redutibilidade dos catalisadores, empregou-se a redução a temperatura programada, que mostrou que os catalisadores têm diferentes graus de

redução. Tanto o NiMo/SBA quanto o NiMo/ALU têm grau de redução do NiO de 100 %, o que indica que todo o níquel está no estado Ni⁰, que facilita a adsorção de hidrogênio para reações de saturação de duplas ligações e hidrogenólise. Por outro lado, no caso do MoO₃ o catalisador de NiMo/SBA tem grau de redução de 91,6 %, enquanto o de NiMo/ALU tem 73,4 %. Este fato se deve à maior interação do Mo com o suporte de alumina, que cria ligações estáveis entre os átomos de Mo e Al. Por este motivo, o catalisador de alumina tem menor quantidade de Mo⁰ em sua superfície e, portanto, menor disponibilidade de pares eletrônicos vacantes para adsorção de reagentes.

Utilizando a dessorção a temperatura programada de NH₃ foi possível medir a acidez total dos catalisadores e se obtiveram os valores de 470 e 548 μmol NH₃ g⁻¹ para o NiMo/SBA e NiMo/ALU, respectivamente. A acidez é um parâmetro importante neste processo, posto que os sítios ácidos de Lewis da fase ativa e do suporte são responsáveis pela adsorção dos reagentes oxigenados, enquanto os sítios ácidos de Brønsted doam prótons às moléculas ativadas durante a reação. Não obstante, o excesso de acidez pode prejudicar o processo, pois os sítios ácidos podem adsorver fortemente as partículas orgânicas e facilitar a sua polimerização, criando depósitos carbonáceos que desativam o catalisador. No caso deste estudo, a maior concentração de acidez na alumina foi responsável por uma desativação mais rápida e por um menor grau de desoxigenação dos reagentes, pois os sítios ácidos do suporte facilitaram a formação de compostos oxigenados estáveis como o catecol (2-hidroxifenol) e o fenol.

A desativação dos catalisadores também foi estudada e foram identificadas as principais características do carbono depositado sobre eles. Através da espectroscopia de infravermelho se mostrou que o catalisador de alumina usado na HDO continha depósitos de substâncias orgânicas aromáticas e oxigenadas, enquanto o carbono no SBA era de tipo alifático de moléculas mais simples. Utilizando a oxidação a temperatura programada, o carbono depositado sobre o catalisador de NiMo/SBA foi identificado como de tipo polimérico leve, principalmente nanotubos e nanofibras, e de combustão a temperaturas baixas, enquanto o carbono produzido no catalisador de alumina é de tipo grafítico, mais pesado e que queima a temperaturas altas. Estes dados foram confirmados através de espectroscopia Raman, onde se identificaram estruturas carbonáceas mais desorganizadas e defeituosas no caso do NiMo/SBA, com tamanhos de partículas de 18,8 nm que bloquearam a entrada dos

poros do suporte, diminuindo sua atividade catalítica. Por outro lado, no catalisador de alumina foi encontrado carbono grafitico em maior proporção que no anterior, além de estruturas de carbono amorfo e grafitico defeituoso. Neste caso, o tamanho dos cristais de carbono foi de 38,5 nm, mais que o dobro das partículas do outro catalisador, o que mostra a maior intensidade da desativação por deposição de coque. Finalmente, foi empregada a técnica de análise termogravimétrica para quantificar o coque depositado após a HDO. Obtiveram-se os valores de 1,14 e 1,65 $\text{mg}_{\text{coque}} \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$ para os catalisadores suportados em SBA e alumina, respectivamente, confirmando assim a maior resistência à desativação por carbono do primeiro em relação ao segundo.

Com relação aos testes catalíticos, o catalisador NiMo/SBA teve uma melhor performance que o NiMo/ALU em termos de conversão, seletividade e grau de HDO. No caso da conversão, o primeiro atingiu 84,7 % a 300 °C, enquanto o segundo foi a 72,6 %, o que se deveu, entre outros fatores: à maior dispersão das partículas metálicas devido à alta área superficial e organização regular dos poros do SBA-15; ao maior grau de redução dos metais no NiMo/SBA-15, de 93,1 % frente a 78,1 % no NiMo/ALU; ao tamanho e morfologia das partículas metálicas, menores e com mais defeitos no caso do SBA e maiores e mais compactas no caso da alumina; à desativação por coque, mais intensa no caso da alumina e com coque mais estruturado e mais dificilmente eliminável.

A seletividade nos catalisadores também variou, sendo os principais produtos o cicloexano, cicloexeno e benzeno no caso do NiMo/SBA e o fenol e catecol no caso do NiMo/ALU. Estes resultados se devem a diversos fatores, como a temperatura, velocidade espacial dos reagentes e características da fase ativa, porém foi relevante a estrutura química do suporte, onde a reação também tem lugar. No caso do catalisador de NiMo/SBA, a rota principal de reação é a desmetoxilação do guaiacol, formando fenol, e sua consequente hidrogenólise e hidrogenação, para formação de benzeno, cicloexeno e cicloexano. No catalisador de alumina, no entanto, a maior concentração de sítios ácidos do suporte leva a desmetilação do guaiacol, formando catecol ou fenol, que podem ser dessorvidos ou estabilizados na superfície, bloqueando os sítios ativos. Deste modo, o catalisador de alumina tem menor tendência a desoxigenar o guaiacol que o catalisador de SBA.

Além da conversão e da seletividade de produtos, é possível analisar o desempenho dos catalisadores através das taxas de desoxigenação, HDO, e desaromatização,

HDA, que medem a quantidade de oxigênio efetivamente retirado do guaiacol e o grau de hidrogenação dos produtos, respectivamente. Neste trabalho foram alcançadas taxas de 66,5 e 35,3 % para a HDO e HDA (300 °C) do catalisador de NiMo/SBA, respectivamente, e 30,8 e 2,7 % para o NiMo/ALU. Estes resultados mostram que o catalisador suportado em sílica é mais efetivo na produção de compostos não aromáticos e não oxigenados em comparação ao catalisador de alumina, o que é o objetivo deste trabalho.

Finalmente, neste trabalho foram propostos mecanismos de reação para os catalisadores utilizados, relacionando suas características físico-químicas aos resultados dos testes catalíticos e utilizando o conhecimento disponível na literatura do tema.

Em resumo, foi mostrado como um catalisador de Ni-Mo suportado em SBA-15 tem melhor performance na HDO do guaiacol em relação a um catalisador tradicional destes metais suportado em alumina. O suporte de sílica conferiu melhores propriedades físico-químicas ao catalisador, o que resultou em maiores conversões, maior seletividade a produtos de interesse e maiores taxas de HDO e HDA. Além disso, a desativação do catalisador por deposição de carbono foi melhorada, resultando em maior estabilidade e durabilidade no processo.

O número de pesquisas relacionadas à HDO aumenta a cada dia e diversos catalisadores e condições de operação são propostos constantemente. Nesse contexto, o próximo passo para o desenvolvimento deste processo é o estudo e aprimoramento das rotas de reação da HDO. É necessário conhecer mais a fundo os mecanismos de adsorção de reagentes, reação e dessorção de produtos, para que se possam modificar as características do catalisador de maneira a priorizar a rota de reação de maior interesse. Esse conhecimento permitirá desenvolver catalisadores para os diferentes tipos de bio-óleos, cujas composições variam em quantidade e tipos de compostos oxigenados. Desta forma, será possível passar da escala de laboratório à escala piloto, o que trará um maior interesse econômico ao processo e viabilizará a utilização destes combustíveis renováveis na matriz energética mundial. Além disso, a desativação dos catalisadores na HDO é um ponto de interesse para pesquisas futuras, sendo relevante entender mais precisamente os mecanismos de desativação e como evitá-los para aumentar a vida útil do catalisador no processo.

REFERÊNCIAS

ALOTHMAN, Z. A. A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials. **Materials**, v. 5, pp. 2874-2902, 2012.

AQSHA, A.; MAHINPEY, N.; KATTA, L.; GRAS, L.; LIM, C. J. Synthesis of novel catalysts for hydrodeoxygenation of bio-oil: guaiacol as a model component. In: AL-KAYIEM, H. H.; BREBBIA, C. A.; ZUBIR, S. S. **Energy and Sustainability V**. Southampton: WIT Press, 2015. P. 489-498.

ARUN, N.; MALEY, J.; CHEN, N.; SAMMYNAIKEN, R.; HU, Y.; DALAI, A. K. NiMo nitride supported on γ -Al₂O₃ for hydrodeoxygenation of oleic acid: Novel characterization and activity study. **Catalysis Today**, 2017. No prelo. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586117302055> > Acesso em: 04 maio 2017.

ASADIERAGHI, M.; DAUD, W. M. A. W.; ABBAS, H. F. Model compound approach to design process and select catalysts for in-situ bio-oil upgrading. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 36, p. 286–303, 2014.

ASENCIOS, Y. J. O.; SUN-KOU, M. R. Synthesis of high-surface-area γ -Al₂O₃ from aluminum scrap and its use for the adsorption of metals: Pb(II), Cd(II) and Zn(II). **Applied Surface Science**, v. 258, p. 10002-10011, 2012.

AYALA-G, M; PUELLO P., E.; QUINTANA, P.; GONZÁLEZ-GARCÍA, G.; DIAZ, C. Comparison between alumina supported catalytic precursors and their application in thiophene hydrodesulfurization: (NH₄)₄[NiMo₆O₂₄H₆].5H₂O/ γ -Al₂O₃ and NiMoO_x/ γ -Al₂O₃ conventional systems. **RSC Advances**, v. 5, p.102652-102662, 2015.

AZIMOV, E.; MARKOVA, I.; STEFANOVA, V.; SHARIPOV, K. Synthesis and characterization of SBA-15 and Ti-SBA-15 nanoporous materials for DME catalysts. **Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy**, v. 47, n. 3, p. 333-340, 2012.

BECERRA, M. E.; ARIAS, N. P.; GIRALDO, O. H.; LÓPEZ-SUÁREZ, F. E.; ILLÁN-GOMEZ, M. J.; BUENO-LÓPEZ, A. Alumina-supported manganese catalysts for soot combustion prepared by thermal decomposition of KMnO₄. **Catalysts**, v. 2, p. 352-367, 2012.

BOERJAN, W. Bio-energy and Bio-aromatics - Composition of the plant cell wall. **Vib-Ugent Center for Plant Systems Biology**, 2017. Disponivel em: <https://www.psb.ugent.be/bio-energy/313-lignin_consultada_10/03/2017> Acesso em: 10 mar. 2017.

BOUHAMED, H.; BAKLOUTI, S. Synthesis and characterization of Al₂O₃/ZnO nanocomposite by pressureless sintering. **Powder Technology**, v. 264, p. 278-290, 2014.

BRIDGEWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass and Bioenergy**, v. 38, p. 68-94, 2012.

BU, Q.; LEI, H.; ZACHER, A. H.; WANG, L.; REN, S.; LIANG, J.; RUAN, R. A review of catalytic hydrodeoxygenation of lignin-derived phenols from biomass pyrolysis. **Bioresource Technology**, v. 124, p. 470–477, 2012.

BUI, V.N.; LAURENTI, D.; AFANASIEV, P.; GEANTET, C. Hydrodeoxygenation of guaiacol with CoMo catalysts. Part I: Promoting effect of cobalt on HDO selectivity and activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 101, n. 3-4, p. 239–245, 2011a.

BUI, V.N.; LAURENTI, D.; DELICHÈRE, P.; GEANTET, C. Hydrodeoxygenation of guaiacol Part II: Support effect for CoMoS catalysts on HDO activity and selectivity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 101, p. 246–255, 2011b.

BYKOVA, M.V.; ERMAKOV, D.Y.; KHROMOVA, S.A.; SMIRNOV, A.A.; LEBEDEV, M.Y.; YAKOVLEV, V.A. Stabilized Ni-based catalysts for bio-oil hydrotreatment: Reactivity studies using guaiacol. **Catalysis Today**, v. 220-222, p. 21–31, 2014.

BYKOVA, M.V.; ERMAKOV, D.Y.; KAICHEV, V.V.; BULAVCHENKO, O.A.; SARAIEV, A.A.; LEBEDEV, M.Y.; YAKOVLEV, V. Ni-based sol-gel catalysts as promising systems for crude bio-oil upgrading: Guaiacol hydrodeoxygenation study. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 113-114, p. 296–307, 2012.

CALDERÓN-MAGDALENO, M. A.; MENDOZA-NIETO, J. A.; KLIMOVA, T. E. Effect of the amount of citric acid used in the preparation of NiMo/SBA-15 catalysts on their performance in HDS of dibenzothiophene-type compounds. **Catalysis Today**, v. 220–222, p.78– 88, 2014.

CHARLIER, J. C. Defects in Carbon Nanotubes. **Accounts of Chemical Research**, v. 35, n. 12, p. 1063-1069, 2002.

CHATURVEDI, S.; DAVE, P. N.; SHAH, N. K. Applications of nano-catalyst in new era. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 16, n. 3, p. 307-325, 2012.

CHEN, M. Y.; HUANG, Y. B.; PANG, H.; LIU, X. X.; FU, Y. Hydrodeoxygenation of lignin-derived phenols into alkanes over carbon nanotube supported Ru catalysts in biphasic systems. **Green Chemistry**, v. 17, p. 1710-1717, 2015.

CHEN, W.; LUO, Z.; YU, C.; YANG, Y.; LI, G.; ZHANG, J. Catalytic conversion of guaiacol in ethanol for bio-oil upgrading to stable oxygenated organics. **Fuel Processing Technology**, v. 126, p. 420–428, 2014.

CHERAGHALI, R.; TAVAKOLI, H.; SEPEHRIAN, H. Preparation, characterization and lead sorption performance of alginate-SBA-15 composite as a novel adsorbent. **Scientia Iranica F**, v. 20, n. 3, p. 1028-1034, 2013.

CORDERO, R. L.; GUERRA, S. L.; FIERRO, J. L. G.; AGUDO, A. L. Formation of $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ and MoO_3 Phases Induced by Phosphate in Molybdena-Phosphorus Catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 126, p. 8-12, 1990.

COSTA, T. M. H.; GALLAS, M. R.; BENVENUTTI, E. V.; JORNADA, J. A. H. Study of Nanocrystalline γ - Al_2O_3 Produced by High-Pressure Compaction. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, p. 4278-4284, 1999.

DIETZ, W. A. Response Factors for Gas Chromatographic Analyses. **Journal of Chromatographic Science**, v. 5, n. 2, p. 68-71, 1967.

DONGIL, A. B.; PASTOR-PÉREZ, L.; SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, A.; GARCÍA, R.; ESCALONA, N. Hydrodeoxygenation of guaiacol: tuning the selectivity to cyclohexene by introducing Ni nanoparticles inside carbon nanotubes. **Fuel**, v. 172, p. 65–69, 2016.

DU, Z.; MA, X.; LI, Y.; CHEN, P.; LIU, Y.; LIN, X.; LEI, H.; RUAN, R. Production of aromatic hydrocarbons by catalytic pyrolysis of microalgae with zeolites: Catalyst screening in a pyroprobe. **Bioresource Technology**, v. 139, p. 397–401, 2013.

ECHEANDIA, S.; PAWELEC, B.; BARRIO, V. L.; ARIAS, P. L.; CAMBRA, J. F.; LORICERA, C. V.; FIERRO, J. L. G. Enhancement of phenol hydrodeoxygenation over Pd catalysts supported on mixed HY zeolite and Al_2O_3 . An approach to O-removal from bio-oils. **Fuel**, v. 117, p. 1061–1073, 2014.

ECHEANDIA, S.; ARIAS, P. L.; BARRIO, V. L.; PAWLEC, B.; FIERRO, J. L. G. Synergy effect in the HDO of phenol over Ni–W catalysts supported on active carbon: Effect of tungsten precursors. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 101, p.1–12, 2010.

EIRAS, S. B.; LØDENG, R.; BERGEM, H.; STÖCKER, M.; HANNEVOLD, L.; BLEKKAN, E. A. Catalytic hydrodeoxygenation (HDO) of phenol over supported molybdenum carbide, nitride, phosphide and oxide catalysts. **Catalysis Today**, v. 223, p. 44– 53, 2014.

ESPINOSA, P.; MEZOUAR, S. Paris Enters into Force – Celebration and Reality Check. **United Nations Framework Convention on Climate Change**, 2016. Disponível em: <<http://newsroom.unfccc.int/paris-agreement/paris-agreement-enters-into-force-celebration-and-reality-check/>> Acesso em: 07 mar. 2017.

FANG, H.; ZHENG, J.; LUO, X.; DU, J. ; ROLDAN, A. ; LEONI, S. ; YUAN, Y. Product tunable behavior of carbon nanotubes-supported Ni–Fecatalysts for guaiacol hydrodeoxygenation. **Applied Catalysis A: General**, v. 529, p. 20–31, 2017.

FOSTER, A. J.; DO, P. T. M.; LOBO, R. F. The Synergy of the Support Acid Function and the Metal Function in the Catalytic Hydrodeoxygenation of m-Cresol. **Topics in Catalysis**, v. 55, p. 118–128, 2012.

GHAMPSON, I.T.; PECCHI, G. ; FIERRO, J. L. G. ; VIDELA, A. ; ESCALONA, N. Catalytic hydrodeoxygenation of anisole over $\text{Re-MoO}_x/\text{TiO}_2$ and $\text{Re-VO}_x/\text{TiO}_2$ catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 208, p. 60-74, 2017.

GHAMPSON, I.T.; SEPÚLVEDA, C.; GARCIA, R.; FIERRO, J.L.G.; ESCALONA, N.; DESISTO, W.J. Comparison of alumina- and SBA-15-supported molybdenum nitride

catalysts for hydrodeoxygenation of guaiacol. **Applied Catalysis A: General**, v. 435-436, p. 51–60, 2012.

GIL, A. G.; WU, Z.; CHADWICK, D.; LI, K. Ni/SBA-15 Catalysts for combined steam methane reforming and water gas shift – Prepared for use in catalytic membrane reactors. **Applied Catalysis A: General**, v. 506, p. 188-196, 2015.

GOPAL, A. V.; RAO, K. S. R.; PRASAD, P. S. S.; RAO, P. K. Effect of method preparation on the dismutation activity of CCl₂FI over Cr₂O₃-MgO-Al₂O₃ catalysts. In: RAO, T. S. R. P.; DHAR, G. M. **Recent Advances in Basic and Applied Aspects of Industrial Catalysis**. Dehradun: Elsevier, 1998, p. 405-418.

GREGG, S.J.; SING, K.S.W. **Adsorption, Surface Area and Porosity**. 2nd ed. New York: Academic Press, 1982, 303 p.

GUTIERREZ, A.; KAILA, R.K.; HONKELA, M.L.; SLIOOR, R.; KRAUSE, A.O.I. Hydrodeoxygenation of guaiacol on noble metal catalysts. **Catalysis Today**, v. 147, n.3-4, p. 239–246, 2009.

HAMID, S. B. A.; AMBURSA, M. M.; SUDARSANAM, P.; VOON, L. H.; BHARGAVA, S. K. Effect of Ti loading on structure-activity properties of Cu-Ni/Ti-MCM-41 catalysts in hydrodeoxygenation of guaiacol. **Catalysis Communications**, 2017. No prelo.

HARRABIN, R. UN climate talks extend Kyoto Protocol, promise compensation. **BBC News, Science & Environment**, 2012. Disponível em: <<http://www.bbc.com/news/science-environment-20653018>> Acesso em: 07 mar. 2017.

HE, Z.; HU, M.; WANG, X. Highly effective hydrodeoxygenation of guaiacol on Pt/TiO₂: Promoter effects. **Catalysis Today**, 2017. No prelo. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586117300950>> Acesso em: 04 maio 2017.

HELLINGER, M.; CARVALHO, H.W.P.; BAIER, S.; WANG, D.; KLEIST, W.; GRUNWALDT, J.D. Catalytic hydrodeoxygenation of guaiacol over platinum supported on metal oxides and zeolites. **Applied Catalysis A: General**, v. 490, p. 181–192, 2015.

HERNÁNDEZ-HUESCA, R.; MÉRIDA-ROBLES, J.; MAIRELES-TORRES, P.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; JIMÉNEZ-LÓPEZ, A. Hydrogenation and Ring-Opening of Tetralin on Ni and NiMo Supported on Alumina-Pillared α -Zirconium Phosphate Catalysts - A Thiotolerance Study. **Journal of Catalysis**, v. 203, p. 122–132, 2001.

HOJABRI, A.; HAJAKBARI, F.; MEIBODI, A. E. Structural and optical properties of nanocrystalline α -MoO₃ thin films prepared at different annealing temperatures. **Journal of Theoretical and Applied Physics**, v. 9, p. 67-73, 2015.

HONG, Y.K.; LEE, D.W.; EOM, H.J.; LEE, K.Y. The catalytic activity of Pd/WO_x/ γ -Al₂O₃ for hydrodeoxygenation of guaiacol. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 150-151, p. 438-445, 2014.

HOSSEINI, S. A.; NIAEI, A.; SALARI, D. Production of γ -Al₂O₃ from Kaolin. **Open Journal of Physical Chemistry**, v. p. 23-27, 2011.

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

HUYNH, T. M.; ARMBRUSTER, U.; KREYENSCHULTE, C. R.; NGUYEN, L. H.; PHAN, B. M. Q.; NGUYEN, D. A.; MARTIN, A. Understanding the performance and stability of supported Ni-Co-based catalysts in phenol HDO. **Catalysts**, v. 6, p. 176-196, 2016.

ISAHAK, W. N. R. W.; HISHAM, M. W. M.; YARMO, M. A.; HIN, T. Y. Y. A review on bio-oil production from biomass by using pyrolysis method. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 5910–5923, 2012.

JIANG, S.; ZHOU, Y.; DING, S.; WEI, Q.; ZHOU, W.; SHAN, Y. Effect of direct synthesis Al–SBA-15 supports on the morphology and catalytic activity of the NiMoS phase in HDS of DBT. **RSC Advances**, v. 6, p. 106680–106689, 2016.

JIMÉNEZ, E.S.; PERDU, M.; PACE R.; MORGAN, T. CROCKER, M. Activated carbon, carbon nanofiber and carbon nanotube supported molybdenum carbide catalysts for the hydrodeoxygenation of guaiacol. **Catalysts**, v. 5, p. 424-441, 2015.

KAN, T.; STREZOV, V.; EVANS, T. J. Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 57, p. 1126–1140, 2016.

KASSEM, M. Phase relations in the Al₂O₃–MoO₃ and Al–MoO₃ systems, investigated by X-ray powder diffraction, FTIR, and DTA techniques. **Inorganic Materials**, v. 42, n. 2, p. 165–170, 2006.

KEMDEO, S. M.; SAPKAL, V. S.; CHAUDHARI, G. N. Mixed oxide supported MoO₃ catalyst: preparation, characterization and activities in nitration of o-xylene. **Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis**, v. 5, n. 1, p. 39-49, 2010.

KIM, D.; KWAK, B. S.; PARK, N.-K.; HAN, G. B.; KANG, M. Dynamic hydrogen production from ethanol steam reforming reaction on Ni_xMo_y/SBA-15 catalytic system. **International Journal of Energy Research**, v. 39, p. 279–292, 2015.

KLIMOVA, T.; SOLÍS, D.; RAMÍREZ, J.; LÓPEZ-AGUDO, A. NiMo/HNAY(x)-Al₂O₃ catalysts for hydrodesulfurization of hindered dibenzothiophenes: effect of the preparation method. **Studies in surface science and catalysis**, v. 143, p. 267-275, 2002.

KONG, I.; LI, J.; ZHAO, Z.; LUI, Q. SUN, Q.; LIU, J.; WEI, Y. Oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene over Mo-incorporated mesoporous SBA-16 catalysts: The effect of MoO_x dispersion. **Applied Catalysis A: General**, v. 510, p. 84–97, 2016.

KOUKETSU, Y.; MIZUKAMI, T.; MORI, H.; ENDO, S.; AOYA, M.; HARA, H.; NAKAMURA, D.; WALLIS, S. A new approach to develop the Raman carbonaceous material geothermometer for low-grade metamorphism using peak width. **Island Arc**, v. 23, p. 33–50, 2014.

LAI, Q.; ZHANG, C.; HOLLES, J. H. Hydrodeoxygenation of guaiacol over Ni@Pd and Ni@Pt bimetallicoverlayer catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 528, p. 1–13, 2016.

LAURENT, E.; DELMON, B. Study of the hydrodeoxygenation of carbonyl, carboxylic and guaiacyl groups over sulfide CoMo/ γ -Al₂O₃ and NiMo/ γ -Al₂O₃ catalysts. I. Catalytic reaction schemes. **Applied Catalysis A**, v. 109, p. 77-96, 1994.

LEE, H.; KIM, H.; YU, M. J.; KO, C. H.; JEON, J. K.; JAE, J.; PARK, S. H.; JUNG, S. C.; PARK, Y. K. Catalytic Hydrodeoxygenation of Bio-oil Model Compounds over Pt/HY Catalyst. **Scientific Reports**, v. 6, art. 28765, 2016.

LEE, W. S.; WANG, Z.; WU, R. J.; BHAN, A. Selective vapor-phase hydrodeoxygenation of anisole to benzene on molybdenum carbide catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 319, p. 44–53, 2014.

LEE, J.-H.; LEE, E.-G.; JOO, O.-S.; JUNG, K.-D. Stabilization of Ni/Al₂O₃ catalyst by Cu addition for CO₂ reforming of methane. **Applied Catalysis A: General**, v. 269, p. 1–6, 2004.

LEIVA, K.; MARTINEZ, N.; SEPÚLVEDA, C.; GARCÍA, R.; JIMÉNEZ, C.A.; LAURENTI, D.; ESCALONA, N. Hydrodeoxygenation of 2-methoxyphenol over different Re active phases supported on SiO₂ catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 490, p. 71–79, 2015.

LI, C.; ZHAO, X.; WANG, A.; HUBER, G. W.; ZHANG, T. Catalytic Transformation of Lignin for the Production of Chemicals and Fuels. **Chemical Reviews**, v. 115, p. 11559-11624, 2015.

LØDENG, R.; HANNEVOLD, L.; BERGEM, H.; STÖCKER, M. Catalytic hydrotreatment of bio-oils for high-quality fuels production. In: TRIANTAFYLIDIS, K. S.; LAPPAS, A. A.; STÖCKER, A. M. (eds.). **The role of catalysis for the sustainable production of bio-fuels and bio-chemicals**. 1^a ed. Amsterdam: Elsevier, 2013, p. 351-396.

LUAN, Z.; FOURNIER, J. A.; WOOTEN, J. B.; MISER, D. E.; CHANG, M. J. Functionalized mesoporous SBA-15 silica molecular sieves with mercaptopropyl groups: preparation, characterization and application as adsorbents. **Nanoporous Materials IV: Proceedings of the 4th International Symposium on Nanoporous Materials**, v. 156, p. 897-906, 2005.

LUO, Y. R. Bond dissociation energies. In: LIDE, D. R. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. 90^o ed. Boca Raton: CRC Press/Taylor and Francis, 2009. p. 9-65 – 9-98.

MARS, P.; VAN KREVELEN, D. W. Oxidations carried out by means of vanadium oxide catalysts. **Chemical Engineering Science**, v. 3, supl. 1, p. 41-59, 1954.

MARTÍNEZ, N.; GARCÍA, R.; FIERRO, J. L. G.; WHEELER, C.; AUSTIN, R. N.; GALLAGHER, J. R.; MILLER, J. T.; KRAUSE, T.R.; ESCALONA, N.; SEPÚLVEDA, C. Effect of Cu addition as a promoter on Re/SiO₂ catalysts in the hydrodeoxygenation of 2-methoxyphenol as a model bio oil compound. **Fuel**, v. 186, p. 112–121, 2016.

MARTINS, A. R.; CUNHA, I. T.; OLIVEIRA A. A. S.; MOURA, F. C. C. Highly ordered spherical SBA-15 catalysts for the removal of contaminants from the oil industry. **Chemical Engineering Journal**, v. 318, p. 189–196, 2017.

MASSOTH, F. E.; POLITZER, P.; CONCHA, M. C.; MURRAY, J. S.; JAKOWSKI, J.; SIMONS, J. Catalytic hydrodeoxygenation of methyl-substituted phenols: correlations of kinetic parameters with molecular properties. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, p 14283-14291, 2006.

MEECHAI, T.; LECLERC, E.; LAURENTI, D.; SOMSOOK, E.; GEANTET, C. Hydroconversion of carboxylic acids using mesoporous SBA-15 supported NiMo sulfide catalysts under microwaves. **RSC Advances**, v. 5, p. 101707–101712, 2015.

MORGADO Jr., E.; ZOTIN, J. L.; ABREU, M. A. S.; ROSAS, D. O.; JARDIM, P. M.; MARINKOVIC, B. A. Characterization and hydrotreating performance of NiMo catalysts supported on nanostructured titanate. **Applied Catalysis A: General**, v. 357, p. 142-149, 2009.

MORTENSEN, P.; GRUNWALDT, J. D.; JENSEN, P. A.; JENSEN, A. D. Influence on nickel particle size on the hydrodeoxygenation of phenol over Ni/SiO₂. **Catalysis Today**, v. 259, p. 277–284, 2016.

MORTENSEN, P.; GARDINI, D.; CARVALHO, H.; DAMSGAARD, C.; GRUNWALDT, J.; JENSEN, P.; WAGNER, J.; JENSEN, A. Stability and resistance of nickel catalysts for hydrodeoxygenation: carbon deposition and effects of sulfur, potassium, and chlorine in the feed. **Catalysis Science & Technology**, v. 4, n. 10, p. 3672-3686, 2014.

MORTENSEN, P. M.; GRUNDWALDT, J. D.; JENSEN, P. A.; KNUDSEN, P. A.; JENSEN, A. D. A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels. **Applied Catalysis A: General**, v. 407, p. 1-19, 2011.

MOURA, A. P.; OLIVEIRA, L. H.; ROSA, I. L. V.; XAVIER, C. S.; LISBOA-FILHO, P. N.; LI, M. S.; PORTA, F. A.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Structural, optical, and magnetic properties of NiMoO₄ nanorods prepared by microwave sintering. **The Scientific World Journal**, v. 2015, art. ID 315084, 8 p., 2015.

NGUYEN, T. S.; LAURENTI, D.; AFANASIEV, P. ; KONUSPAYEVA, Z. ; PICCOLO, L. Titania-supported gold-based nanoparticles efficiently catalyze the hydrodeoxygenation of guaiacol. **Journal of Catalysis**, v. 344, p. 136–140, 2016.

OCCELLI, M. L.; BIZ, S.; AUROUX, A. Effects of isomorphous substitution of Si with Ti and Zr in mesoporous silicates with the MCM-41 structure. **Applied Catalysis A: General**, v. 183, p. 231-239, 1999.

OLCESE, R.; BETTAHAR, M. M.; MALAMAN, B.; GHANBAJA, J.; TIBAVIZCO, L.; PETITJEAN, D.; DUFOUR, A. Gas-phase hydrodeoxygenation of guaiacol over iron-based catalysts. Effect of gases composition, iron load and supports (silica and activated carbon). **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 129, p. 528– 538, 2013.

OLCESE, R. N.; BETTAHAR, M.; PETITJEAN, D.; MALAMAN, B.; GIOVANELLA, F.; DUFOUR, A. Gas-phase hydrodeoxygenation of guaiacol over Fe/SiO₂ catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 115-116, p. 63-73, 2012.

OMOREGBE, O.; DANH, H. T.; ABIDIN, S. Z.; SETIABUDI, H. D.; ABDULLAH, B.; VU, K. B.; VO, D.-V. N. Influence of lanthanide promoters on Ni/SBA-15 catalysts for syngas production by methane dry reforming. **Procedia Engineering**, v. 148, p. 1388 – 1395, 2016.

PAUL, L.; BANERJEE, B.; BHAUMIK, A.; ALI, M. Functionalized SBA-15 supported nickel (II)–oxime–imine catalysts for liquid phase oxidation of olefins under solvent-free conditions. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 237, p. 105-112, 2016.

PIMENTA, M. A.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S.; CANÇADO, L. G.; JORIO, A.; SAITO, R. Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 9, p. 1276–1291, 2007.

PHAN, B. M. Q.; HA, Q. L. M.; LE, N. P.; NGO, P. T.; NGUYEN, T. H.; DANG, T. T.; NGUYEN, L. H.; NGUYEN, D. A.; LUU, L. C. Influences of various supports, γ -Al₂O₃, CeO₂, and SBA-15 on HDO performance of NiMo catalyst. **Catalysis Letters**, v. 145, n. 2, p. 662-667, 2015.

POPOV, A.; KONDRATIEVA, E.; GOUPIL, J. M.; MARIEY, L.; BAZIN, P.; GILSON, J. P.; TRAVERT, A.; MAUGÉ, F. Bio-oils Hydrodeoxygenation: Adsorption of Phenolic Molecules on Oxidic Catalyst Supports. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, p. 15661-15670, 2010.

PUDUKUDY, M.; YAAKOB, Z.; AKMAL, Z. S. Direct decomposition of methane over Pd promoted Ni/SBA-15 catalysts. **Applied Surface Science**, v. 353, p. 127-136, 2015.

QU, L.; ZHANG, W.; KOOYMAN, P. J.; PRINS, R. MAS NMR, TPR, and TEM studies of the interaction of NiMo with alumina and silica–alumina supports. **Journal of Catalysis**, v. 215, p. 7–13, 2003.

RATHOD, S. B.; LANDE, M. K.; ARBAD, B. R.; GAMBHIRE, A. B. Preparation, characterization and catalytic activity of MoO₃/CeO₂–ZrO₂ solid heterogeneous catalyst for the synthesis of β -enaminones. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 7, p. 253-260, 2014.

RAVIKOVITCH, P. I.; NEIMARK, A.V. Characterization of Micro- and Mesoporosity in SBA-15 Materials from Adsorption Data by the NLDFT Method. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, pp. 6817-6823, 2001.

ROBINSON, A. M.; HENSLEY, J. E.; MEDLIN, J. W. Bifunctional catalysts for upgrading of biomass-derived oxygenates: a review. **ACS Catalysis**, v. 6, p. 5026–5043, 2016.

RUIZ, P. E.; FREDERICK, B. G.; SISTO, W. J.; AUSTIN, R. N.; RADOVIC, L. R.; LEIVA, K.; GARCÍA, R.; ESCALONA, N.; WHEELER, M. C. Guaiacol hydrodeoxygenation on MoS₂ catalysts: Influence of activated carbon supports. **Catalysis Communications**, v. 27, p. 44–48, 2012.

SAIDI, M.; SAMIMI, F.; KARIMIPOURFARD, D.; NIMMANWUDIPONG, T.; GATES, B. C.; RAHIMPOUR, M. R. Upgrading of lignin-derived bio-oils by catalytic hydrodeoxygenation. **Energy and Environmental Science**, v. 7, p. 103-129, 2014.

SALAHUDEEN, N.; AHMED, A. S.; AL-MUHTASEB, A.; DAUDA, M. WAZIRI, S M.; JIBRIL, B. Y. Synthesis of gamma alumina from Kankara kaolin using a novel technique. **Applied Clay Science**, v. 105-106, p. 170-177, 2015.

SAMPIERI, A.; PRONIER, S.; BLANCHARD, J.; BREYSSE, M.; BRUNET, S.; FAJERWERG, K.; LOUIS, C.; PÉROT, G. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene on MoS₂/MCM-41 and MoS₂/SBA-15 catalysts prepared by thermal spreading of MoO₃. **Catalysis Today**, v. 107-108, p. 537–544., 2005.

SANKARANARAYANANA, T. M.; BERENGUERA, A.; OCHOA-HERNÁNDEZA, C.; MORENO, I.; JANAA, P.; CORONADO, J. M.; SERRANO, D. P.; PIZARRO, P. Hydrodeoxygenation of anisole as bio-oil model compound over supported Ni and Co catalysts: Effect of metal and support properties. **Catalysis Today**, v. 243, p. 163–172, 2015.

SANTOS, F. A; QUEIRÓZ, J. H. de; COLODETTE, J. L.; FERNANDES, S. A.; GUIMARÃES, V. M. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 1004–1010, 2012.

SCANLON, J. T.; WILLIS, D. E. Calculation of flame ionization detector relative response factors using the effective carbon number concept. **Journal of Chromatographic Science**, v. 23, p. 333-340, 1985.

SCHERRER, P. Bestimmung der Grösse und der Inneren Struktur von Kolloidteilchen Mittels Röntgenstrahlen, Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften, Göttingen. **Mathematisch-Physikalische Klasse**, v. 2, pp. 98-100, 1918.

SELVARAJ, M.; SHANTHI, K.; MAHESWARI, R.; RAMANATHAN, A. Hydrodeoxygenation of Guaiacol over MoO₃-NiO/Mesoporous Silicates: Effect of Incorporated Heteroatom. **Energy & Fuels**, v. 28, p. 2598–2607, 2014.

SENOL, O. I.; VILJAVA, T. R.; KRAUSE, A. O. I. Hydrodeoxygenation of methyl esters on sulphided NiMo/ γ -Al₂O₃ and CoMo/ γ -Al₂O₃ catalysts. **Catalysis Today**, v. 100, p. 331–335, 2005.

SEPÚLVEDA, C.; GARCÍA, R.; REYES, P.; GHAMPSON, I. T.; FIERRO, J.L.G.; LAURENTI, D.; ESCALONA, N. Hydrodeoxygenation of guaiacol over ReS₂/activated carbon catalysts. Support and Re loading effect. **Applied Catalysis A: General**, v. 475, p. 427–437, 2014.

SEPÚLVEDA, C.; ESCALONA, N.; GARCÍA, R.; LAURENTI, D.; VRINAT, M. Hydrodeoxygenation and hydrodesulfurization co-processing over ReS₂ supported catalysts. **Catalysis Today**, v. 195, p. 101–105, 2012.

SEPÚLVEDA, C.; LEIVA, K.; GARCÍA, R.; RADOVIC, L. R.; GHAMPSON, I. T.; DESISTO, W. J.; GARCÍA-FIERRO, J. L.; ESCALONA, N. Hydrodeoxygenation of 2-methoxyphenol over Mo₂N catalysts supported on activated carbons. **Catalysis Today**, v. 172, n. 1, p. 232–239, 2011.

SHANMUGAN, V.; ZAPF, R.; NEUBERG, S.; HESSEL, V.; KOLB, G. Effect of ceria and zirconia promoters on Ni/SBA-15 catalysts for coking and sintering resistant steam reforming of propylene glycol in microreactors. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 203, p. 859–869, 2017.

SHAO, X.; ZHANG, X.; YU, W.; WU, Y.; QIN, Y.; SUN, Z.; SONG, L. Effects of surface acidities of MCM-41 modified with MoO₃ on adsorptive desulfurization of gasoline. **Applied Surface Science**, v. 263, p. 1–7, 2012.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D.J. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. 7th ed. Hoboken: John Wiley and Sons, 2005, 502 p.

SING, K. S. W.; WILLIAMS, R. T. Physisorption Hysteresis Loops and the Characterization of Nanoporous Materials. **Adsorption Science and Technology**, v. 22, p. 773–782, 2004.

SOHN, J. R.; CHUN, E. W.; PAE, Y. Spectroscopic studies on ZrO₂ modified with MoO₃ and activity for acid catalysis. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 24, n. 12, p. 1785–1792, 2003.

SONI, K.; MOULI, K. C.; DALAI, A. K.; ADJAYE, J. Influence of Frame Connectivity of SBA-15 and KIT-6 Supported NiMo Catalysts for Hydrotreating of Gas Oil. **Catalysis Letter**, v. 136, p. 116–125, 2010.

SOO-YOUNG, N. Application of bio-oils from lignocellulosic biomass to transportation, heat and power generation — A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 40, p. 1108–1125, 2014.

SUNDARAMURTHY, V.; ESWARAMOORTHY, I.; DALAI, A. K.; ADJAYE, J. Hydrotreating of gas oil on SBA-15 supported NiMo catalysts. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 111, p. 560–568, 2008.

TAN, Q.; WANG, G.; LONG, A.; DINSE, A.; BUDA, C.; SHABAKER, J.; RESASCO, D. E. Mechanistic analysis of the role of metal oxophilicity in the hydrodeoxygenation of anisole. **Journal of Catalysis**, v. 347, p. 102–115, 2017.

The International Centre for Diffraction Data (ICDD). **PDF-2 Database**. 2003. 1 CD-ROM.

TRAN, N. T. T.; UEMURA, Y.; CHOWDHURY, S.; RAMLI, A. Vapor-phase hydrodeoxygenation of guaiacol on Al-MCM-41 supported Ni and Co catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 512, p. 93–100, 2016.

TRAN, N. T. T.; UEMURA, Y.; RAMLI, A. Hydrodeoxygenation of Guaiacol over Al-MCM-41 Supported Metal Catalysts: A Comparative Study of Co and Ni. **Procedia Engineering**, v. 148, p. 1252-1258, 2016.

TRIMM, D. L. The regeneration or disposal of deactivated heterogeneous catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 212, p.153–160, 2001.

VALENCIA, D.; KLIMOVA, T. Effect of the support composition on the characteristics of NiMo and CoMo/(Zr)SBA-15 catalysts and their performance in deep hydrodesulfurization. **Catalysis Today**, v. 166, p. 91–101, 2011.

VOORT, P. V. D.; GILLIS-D'HAMERS, I.; VANSANT, E. F. Estimation of the distribution of surface hydroxyl groups on silica gel, using chemical modification with trichlorosilane. **Journal of the Chemical Society**, Faraday Transactions, v. 86, p. 3751-3755, 1990. DOI: 10.1039/FT9908603751

VRADMAN, L.; LANDAU, M. V.; HERSKOWITZ, M.; EZERSKY, V.; TALIANER, M.; NIKITENKO, S.; KOLTYPIN, Y.; GEDANKEN, A. High loading of short WS₂ slabs inside SBA-15: Promotion with nickel and performance in hydrodesulfurization and hydrogenation. **Journal of Catalysis**, v. 213, p. 163-175, 2003.

VU, X. H.; ECKELT, R.; ARMBRUSTER, U.; MARTIN, A. High-temperature synthesis of ordered mesoporous aluminosilicates from ZSM-5 nanoseeds with improved acidic properties. **Nanomaterials**, v. 4, p. 712-725, 2014.

WANG, Y.; HE, T.; LIU, K.; WU, J.; FANG, Y. From biomass to advanced bio-fuel by catalytic pyrolysis/hydro-processing: Hydrodeoxygenation of bio-oil derived from biomass catalytic pyrolysis. **Bioresource Technology**, v. 108, p. 280-284, 2012.

WANG, L.; HALL, W. K. Raman Spectra from Several Molybdena-Alumina Preparations. **Journal of Catalysis**, v. 83, n. 1, p. 242-244, 1983.

Web of Science. Disponível em: < webofknowledge.com >. Acesso em: 02 março 2017.

XIE, W.; HU, L. Biguanide-functionalized mesoporous SBA-15 silica as an efficient solid catalyst for interesterification of vegetable oils. **Food Chemistry**, v. 197, p. 92–99, 2016.

XIU, S.; SHAHBAZI, A. Bio-oil production and upgrading research: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 4406–4414, 2012.

ZHANG, H.; SHAO, S.; XIAO, R.; SHEN, D.; ZENG, J. Characterization of coke deposition in the catalytic fast pyrolysis of biomass derivatives. **Energy Fuels**, v. 28, n. 1, p. 52–57, 2014.

XU, X.; JIANG, E.; DU, Y.; LI, B. BTX from the gas-phase hydrodeoxygenation and transmethylation of guaiacol at room pressure. **Renewable Energy**, v. 96, p. 458–468, 2016.

YANG, Y.; OCHOA-HERNÁNDEZ, C.; PIZARRO, P.; O'SHEA, V. D. L. P.; CORONADO, J. M.; SERRANO, D. P. Ce-promoted Ni/SBA-15 catalysts for anisole hydrotreating under mild conditions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 197, p. 206–213, 2016.

YANG, Y.; OCHOA-HERNÁNDEZ, C.; PIZARRO, P.; O'SHEA, V. D. L. P.; CORONADO, J. M.; SERRANO, D. P. Influence of the Ni/P ratio and metal loading on the performance of Ni_xP_y/SBA-15 catalysts for the hydrodeoxygenation of methyl oleate. **Fuel**, v. 144, p. 60–70, 2015.

YANG, Y.; OCHOA-HERNÁNDEZ, C.; O'SHEA, V. A. P.; PIZARRO, P.; CORONADO, J. M.; SERRANO, D. P. Effect of metal–support interaction on the selective hydrodeoxygenation of anisole to aromatics over Ni-based catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 145, p. 91–100, 2014.

ZHANG, Y.; SUN, G.; GAO, S.; XU, G. Regeneration kinetics of spent fcc catalyst via coke gasification in a micro fluidized bed. **Procedia Engineering**, v. 102, p. 1758 – 1765, 2015.

ZHANG, H.; SHAO, S.; XIAO, R.; SHEN, D.; ZENG, J. Characterization of coke deposition in the catalytic fast pyrolysis of biomass derivatives. **Energy Fuels**, v. 28, n. 1, p. 52–57, 2014.

ZHANG, X.; WANG, T.; MA, L.; ZHANG, Q.; YU, Y.; LIU, Q. Characterization and catalytic properties of Ni and NiCu catalysts supported on ZrO₂-SiO₂ for guaiacol hydrodeoxygenation. **Catalysis Communications**, v. 33, p. 15–19, 2013a.

ZHANG, X.; ZHANG, Q.; WANG, T.; MA, L.; YU, Y.; CHEN, L. Hydrodeoxygenation of lignin-derived phenolic compounds to hydrocarbons over Ni/SiO₂-ZrO₂ catalysts. **Bioresource Technology**, v. 134, p. 73–80, 2013b.

ZHANG, H.; XIAO, R.; WANG, D.; HE, G.; SHAO, S.; ZHANG, J.; ZHONG, Z. Biomass fast pyrolysis in a fluidized bed reactor under N₂, CO₂, CO, CH₄ and H₂ atmospheres. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 4258–4264, 2011.

ZHAO, H.Y.; LI, D.; BUI, P.; OYAMA, S.T. Hydrodeoxygenation of guaiacol as model compound for pyrolysis oil on transition metal phosphide hydroprocessing catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 391, n. 1–2, p. 305–310, 2011.

ZHAO, D.; HUO, Q.; FENG, J.; CHMELKA, B. F.; STUCK, G. D. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered hydrothermally stable mesoporous silica structures. **Journal of the American Chemical Society**, v. 120, p. 6024-6036, 1998.

ZHOU, L.; LI, L.; WEI, NI.; LI, J.; BASSET, J.-M. Effect of NiAl_2O_4 Formation on $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ Stability during Dry Reforming of Methane. **ChemCatChem**, v. 7, n. 16, p. 2508–2516, 2015.