

# UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI

CAMPUS ALTO PARAOPEBA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

# Catalisadores à base de Ni e Cu suportados sobre Hbeta - Avaliação na Hidrodesoxigenação do Benzaldeído.

**BRUNO ANDRADE TRINDADE** 

OURO BRANCO – MG

## UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI

CAMPUS ALTO PARAOPEBA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

# Catalisadores à base de Ni e Cu suportados sobre Hbeta - Avaliação na Hidrodesoxigenação do Benzaldeído.

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São João del-Rei como parte dos requisitos à obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química na área de concentração em Sistemas e Processos Industriais.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Prado Baston

Ouro Branco - MG - Brasil 2017

## Ficha catalográfica elaborada pela Divisão de Biblioteca (DIBIB) e Núcleo de Tecnologia da Informação (NTINF) da UFSJ, com os dados fornecidos pelo

T832c	Trindade, Bruno Andrade . Catalisadores à base de Ni e Cu suportados sobre Hbeta - Avaliação na Hidrodesoxigenação do Benzaldeído / Bruno Andrade Trindade ; orientador Eduardo Prado Baston Ouro Branco, 2017. 88 p.
	Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) Universidade Federal de São João del-Rei, 2017.
	1. Catálise. 2. Hidrodesoxigenção Catalítica. 3. Catalisadores de níquel e cobre. 4. Benzaldeído. I. Baston, Eduardo Prado, orient. II. Título.

"Se enxerguei mais longe, foi porque me apoiei sobre os ombros de gigantes." Isaac Newton

À minha família.

## Agradecimentos

A aquele que permite a nossa jornada nesse universo de possibilidades.

À minha mãe, que sempre me dedicou muito amor, carinho e atenção. Mãe que sempre tornou possível a realização dos meus sonhos, me incentivando, apoiando e mostrando os caminhos certos.

Ao meu pai, pelo apoio, conselhos e incentivos.

Aos meus avós, em memória, Francisco e Maria, pelo amor, carinho, respeito, apoio incondicional, e, sobretudo pelo exemplo de vida.

Ao Professor Dr. Eduardo Prado Baston, orientador e amigo, pela amizade, paciência e dedicação nesses dois anos de orientação e trabalho. Muitos podem ensinar, poucos são capazes de ensinar a pensar. Muito obrigado pelo exemplo de orientador presente que não mediu esforços, nem em momentos difíceis, para ensinar.

À Paula pelo grande amor, atenção, carinho e momentos maravilhosos que passei ao seu lado.

Aos professores Marcelo Batista e Jorge pelas contribuições, auxílios e ensinamentos.

Aos professores Marco Schiavon (UFSJ), Humberto Fajardo (UFOP), Roberta Ferreira (CEFET) e Honória Gorgulho (UFSJ) pelos auxílios nas caracterizações físico-químicas.

Aos amigos Alisson, Kaíque, Jussara e Flaviana que em muito contribuíram para a realização deste trabalho.

Aos amigos do DEQ pela amizade, ajuda e boas conversas.

Aos familiares e amigos, que sempre me apoiaram.

Aos professores e técnicos do Departamento de Engenharia Química, que contribuíram para a nossa formação técnica e profissional e sem os quais seria impossível a jornada.

Aos doutores participantes da banca de defesa.

Àqueles que contribuíram de alguma forma, direta ou indiretamente para a elaboração dessa dissertação.

À CAPES, pelo apoio financeiro.

### Resumo

A crescente demanda por energia e a preocupação com os problemas ambientais vinculados à queima de combustíveis fósseis têm levado a busca pelo desenvolvimento de novas tecnologias. A biomassa representa uma ótima alternativa de insumo para produção de combustíveis líquidos. Entre as rotas desenvolvidas, a pirólise seguida da hidrodesoxigenação (HDO) da biomassa representa uma opção promissora. Dentro deste contexto, o objetivo deste trabalho foi estudar catalisadores a base de níquel (Ni) e cobre (Cu) suportados em Hbeta cuja atividade e seletividade foi avaliada na reação de Hidrodesoxigenação (HDO) do benzaldeído. Para isso sintetizaram-se quatro catalisadores com 10,0 % de Ni em massa e adicionaram-se quatro diferentes teores de Cu: 2,5 %, 5,0 %, 7,5 % e 10,0 % em massa. Sintetizou-se também os monometálicos contendo 10% de Ni ou 10% de Cu. A reação foi realizada em reator batelada com agitação magnética, a 220 °C sob pressão autógena de 10 atm. Os catalisadores foram caracterizados pelas técnicas de difratometria de raios X (DRX), redução com hidrogênio à temperatura programada (RTP-H<sub>2</sub>), espectroscopia de reflectância difusa nas regiões do ultravioleta e visível (UV-Vis), análise termogravimétrica (TG/DTG), microscopia eletrônica por varredura (MEV), fisissorção de N<sub>2</sub> (método BET). Na avaliação catalítica observou-se que o benzaldeído foi convertido em álcool benzílico, tolueno e benzeno. As conversões na reação de HDO do benzaldeído apresentaram a seguinte ordem: Ni10Cu10/Hbeta & Ni10Cu7,5/Hbeta > Ni10Cu5/Hbeta > Ni10Cu2,5/Hbeta > Ni10/Hbeta > Cu10Hbeta > Hbeta. O catalisador Ni10Cu7,5/Hbeta apresentou uma conversão de 84,73 %, com seletividade para tolueno em torno de 91 %, apresentando maior seletividade a produtos desoxigenados que o Ni10Cu10/Hbeta, o que possivelmente está associado a maior quantidade de sítios ácidos presentes no catalisador. O maior valor do TOF foi encontrado para o catalisador Ni10Cu7,5/Hbeta confirmando a maior disponibilidade de sítios ativos sobre a superficie do suporte desse catalisador. Os catalisadores bimetálicos apresentaram-se mais ativos que os monometálicos Ni e Cu. O aumento de teor de Cu ocasiona uma diminuição na temperatura de redução das espécies óxidas de Ni, fato que pode estar associado a um efeito de "spillover" de H<sup>+</sup>. Assim a adição do Cu pode contribuir para uma melhor performance dos catalisadores de Ni/Hbeta na reação de HDO. Os resultados mostram que Ni10Cu7,5/Hbeta é um catalisador promissor para a HDO do benzaldeído.

## Abstract

The growing demand for energy and concern about the environmental problems associated

with the burning of fossil fuels have led to the search for the development of new technologies. Biomass represents an excellent alternative for the production of liquid fuels. Among the routes developed, pyrolysis followed by hydrodeoxygenation (HDO) of biomass represents a promising option. In this context, the objective of this work was to study catalysts based on nickel (Ni) and copper (Cu) supported in Hbeta whose activity and selectivity was evaluated in the hydrodeoxygenation (HDO) reaction of benzaldehyde. For this, four catalysts with 10.0 % Ni by mass were synthesized and four different Cu contents were added: 2.5 %, 5.0 %, 7.5 % and 10.0 % by mass. The monometallic Ni10.0 % and Cu10.0 % were also synthesized. The reaction was carried out in batch reactor with magnetic stirring, at 220  $^{\circ}$  C under H<sub>2</sub> pressure of 10 atm. The catalysts were characterized by thermogravimetric (TG/DTG), X-ray diffraction (XRD), reduction programmed temperature with hydrogen (TPR-H<sub>2</sub>), diffuse reflectance spectroscopy in ultraviolet and visible regions (UV-Vis), Scanning Electron Microscopy (SEM), N<sub>2</sub>-physisorption (BET). In the catalytic evaluation it was observed that the compound benzaldehyde was converted to benzyl alcohol, toluene and benzene. The conversions in the HDO reaction of compound benzaldehyde presented the following order: Ni10Cu10/Hbeta ≈ Ni10Cu7,5/Hbeta > Ni10Cu5/Hbeta > Ni10Cu2,5/Hbeta > Ni10/Hbeta > Cu10Hbeta > Hbeta. The Ni10Cu7.5/Hbeta catalyst presented a conversion of 84.73 %, with selectivity to toluene around 91 %, presenting greater selectivity to deoxygenated products than Ni10Cu10/Hbeta, which is possibly associated with a greater amount of acidic sites present in the catalyst. The bimetallic catalysts were more active than the monometallic Ni and Cu. The increase in copper content leads to a reduction in the temperature of reduction of Ni oxide species, which may be associated with an H<sup>+</sup> spillover effect, thus the addition of the catalytic promoter Cu can contribute to a better performance of the Ni/Hbeta catalysts in the HDO reaction. The results show that Ni10Cu7.5/Hbeta is a promising catalyst for the HDO of benzaldehyde.

# Sumário

1.	Introdução	1
2.	Revisão Bibliográfica	4
2.1.	Combustíveis – Cenário atual	4
2.2.	Biomassa	6
2.3.	Biocombustíveis	9
2.4.	Processos de conversão da biomassa em bio-óleo	. 11
2.5.	Hidrotratamento	. 13
2.5.	1. Hidrodesoxigenação (HDO)	. 13
2.5.	2. HDO de aldeídos	. 15
2.6.	Catalisadores para HDO	. 18
2.6.	1. Mecanismos de HDO	. 20
2.6.	1.1. Catalisadores Sulfetados/óxidos	. 20
2.6.	1.2. Catalisadores metálicos/reduzidos	. 21
2.7.	Suportes para HDO	. 22
2.7.	1. Zeólita beta	. 24
2.8.	Aplicabilidade dos catalisadores de Ni e Cu e do suporte Hbeta nas reações de HDO	. 27
3.	Objetivos	. 32
3.1.	Objetivo Geral	. 32
3.2.	Objetivos específicos	. 32
4.	Metodologia experimental	. 33
4.1.	Preparo dos catalisadores	. 33
4.1.	1. Preparo do suporte	. 33
4.1.	2. Obtenção dos catalisadores	. 33
4.1.	3. Nomenclatura das amostras	. 35
4.2.	Caracterização dos catalisadores	. 36
4.2.	1. Análise termogravimétrica (TG/DTG)	. 36
4.2.	2. Difratometria de raios X (DRX)	. 36
4.2.	3. Redução com hidrogênio à temperatura programada (RTP-H <sub>2</sub> )	. 38
4.2.	4. Espectroscopia de reflectância difusa nas regiões do ultravioleta e visível (UV-Vis)	. 39
4.2.	5. Microscopia eletrônica por varredura (MEV)	. 40
4.2.	6. Fisissorção de nitrogênio (N₂) – Determinação da área superficial específica (BET)	. 40

4.3.	Testes catalíticos	. 41
5.	Resultados e discussão	. 44
5.1.	Caracterização dos catalisadores	. 44
5.1.	1. Análise Termogravimétrica (TG/DTG)	. 44
5.1.	2. Difratometria de raios X (DRX)	. 46
5.1.	3. Redução com H₂ a temperatura programada (RTP)	. 49
5.1.4	4. Espectroscopia por refletância difusa na região do ultravioleta e do visível (UV-vis)	. 53
5.1.	5. Microscopia eletrônica por varredura (MEV)	. 55
5.1.	6. Fisissorção de N <sub>2</sub> - Determinação da área superficial específica (BET)	. 56
5.2.	Avaliação catalítica	. 57
6.	Conclusões	. 63
7.	Sugestões para trabalhos futuros	. 65
8.	Referências Bibliográficas	. 66
9.	Anexos	. 72
9.1.	Cromatogramas dos produtos das reações	. 72

Figura 1 - Emissões de CO <sub>2</sub> na queima de combustíveis fósseis de 1870 a 2011 (AIE, 2014) 4
Figura 2 - Consumo energético mundial (BP, 2015)
Figura 3 - Principais componentes dos materiais lignocelulósicos (JUNIOR, 2011)
Figura 4 - Consumo de energia renováveis dos EUA no ano de 2014 (AIE, 2014) 8
Figura 5 - Abastecimento mundial de energia primária por combustíveis nos períodos entre 1971 e
2012 (AIE, 2014)
Figura 6 - Métodos de conversão da biomassa (GUNAWARDENA e FERNANDO, 2013)12
Figura 7 - Distribuição relativa dos compostos químicos presentes no bio-óleo (GUNAWARDENA e
FERNANDO, 2013)
Figura 8 - Esquema de reação para hidrodesoxigenação do benzaldeído (GONZÁLEZ et al., 2016) 17
Figura 9 - Possíveis rotas para a produção de tolueno a partir de benzaldeído (PROCHÁZKOVÁ et
<i>al.</i> , 2007)
<b>Figura 10</b> - Mecanismo proposto para HDO em um catalisador de Co-MoS <sub>2</sub> (MORTENSEN <i>et al.</i> , 2011)
Eigure 11 Maganismo proposto para HDO com cotalizador matálico (MODTENSEN et al. 2011) 21
Figure 12 – Sítics ácidos em zaálitas (LUNA o SCHUCHADDT 2001)
Figure 12 – Sitios de solotividade de forme em poneires moleculares (LUNA e SCHICHAPDT
2001)
<b>Figure 14</b> – Representação esquemática do sistema de canais da zeólita Beta (NERV 2004) $\sim$ 25
Figure 15 – Zeólita Beta na forma sódica (GRECCO <i>et al.</i> 2013) 26
Figura 15 – Zeolita Beta na forma amoniacal Adaptada de: (GRECCO at al. 2013) 26
Figura 10 - Econta Deta na forma amoniacai. Adaptada de. (ORECCO el al., 2013)
grau de desoxigenação em HDO do anisol (IIN <i>et al.</i> 2014) 29
Figura 18 - A dependência da pressão para a conversão e seletividade para os principais produtos da
HDO (CHE: cicloxexano: BEN: benzeno: CME: Ciclobexil-etil-éter: CHL: ciclobexanol) do anisol
(IIN  et al. 2014).
<b>Figura 19</b> - Conversão do anisol. HDO e HDA para todos os catalisadores testados
(SANKARANARAYANAN <i>et al.</i> , 2015)
<b>Figura 20</b> - Fluxograma utilizado na síntese dos catalisadores
<b>Figura 21</b> - Diagrama da síntese dos catalisadores
<b>Figura 22</b> - Difratômetro Rigaku, modelo miniflex 600, utilizado nos testes
Figura 23 - Equipamento Termolab® com Sistema Analítico Multipropósito (SAMP3) contendo
detector de condutividade térmica, conectado ao computador para coleta de dados
Figura 24 - Reator autoclave
<b>Figura 25</b> - Análise Termogravimétrica (TG e DTG) dos catalisadores:(a) Hbeta, (b) Cu10/Hbeta e (c)
Ni10/Hbeta
Figura 26 - Análise Termogravimétrica (TG e DTG) dos catalisadores:(a) Ni10Cu2,5/Hbeta, (b)
Ni10Cu5/Hbeta, (c) Ni10Cu7,5/Hbeta e (d) Ni10Cu10/Hbeta
Figura 27 - Difratogramas a alto ângulo para o suporte, Hbeta, e para os catalisadores Ni10/Hbeta,
Cu10/Hbeta, Ni10Cu2,5/Hbeta, Ni10Cu5/Hbeta, Ni10Cu7,5/Hbeta e Ni10Cu10/Hbeta

Figura 28 - Perfis de RTP-H $_2$ do suporte Hbeta e dos catalisadores Ni10/Hbeta, Cu	10/Hbeta,
Ni10Cu2,5/Hbeta, Ni10Cu5/Hbeta, Ni10Cu7,5/Hbeta e Ni10Cu10/Hbeta. Condições de ope	eração: 10
°C.min <sup>-1</sup> , fluxo de H <sub>2</sub> /Ar e de argônio: 30 mL.min <sup>-1</sup> , massa de amostra: 100 mg	50
Figura 29 - Espectros de absorbância nas regiões UV-Vis para o suporte e para os catalisados	res 54
Figura 30 - Micrografias do suporte e dos catalisadores: (a) Hbeta, (b) Cu10/Hbeta e (c) Ni	10/Hbeta.
	55
Figura 31 - Micrografias do suporte e dos catalisadores: (a) Ni10Cu2,5/Hbeta, (b) Ni10Cu5/	Hbeta, (c)
Ni10Cu7,5/Hbeta e (d) Ni10Cu10/Hbeta.	56
Figura 32 - Cromatograma Hbeta	72
Figura 33 - Cromatograma Cu10/HBeta	72
Figura 34 - Cromatograma Ni10/Hbeta	73
Figura 35 - Cromatograma Ni10Cu2,5/Hbeta	73
Figura 36 - Cromatograma Ni10Cu5/Hbeta	74
Figura 37 - Cromatograma Ni10Cu7,5/Hbeta	74
Figura 38 - Cromatograma Ni10Cu10/Hbeta	75

Tabela 1- Composição de diferentes materiais lignocelulósicos (JUNIOR, 2011).   7
Tabela 2 - Utilização de biomassa como fonte de energia em alguns países (LEE et al., 2014)
Tabela 3 - Comparação entre as propriedades do bio-óleo e do petróleo (MORTENSEN et al., 2011).
Tabela 4 - Reações do processo de hidrotratamento (BASTON, 2007). 13
Tabela 5- Visão geral dos resultados para o hidrotratamento de anisol em 300 °C com Ni -Cu / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
(ARDIYANTI et al., 2012)
Tabela 6 - Dados das massas dos reagentes utilizados na impregnação incipiente e teor mássico de
NiO e CuO sobre o suporte Hbeta
Tabela 7- Condições dos Testes Catalíticos   42
Tabela 8 - Condições Cromatográficas 42
Tabela 9 - Diâmetro médio dos cristalitos de NiO, CuO e da Hbeta
Tabela 10 - Área superficial específica do suporte e catalisadores. 57
Tabela 11- Conversão e seletividade da reação de HDO do benzaldeído para os catalisadores e suporte

## Capítulo 1

## 1. Introdução

Em meio as preocupações associadas, não apenas ao aumento do consumo e a dependência de derivados do petróleo, mas também aos problemas ambientais resultantes da queima de combustíveis fósseis, a busca por novas fontes de energia mais limpas e sustentáveis vêm sendo tratadas com grande interesse no meio científico.

O consumo mundial de energia vem aumentando devido a várias razões, como por exemplo: melhorias na qualidade de vida, aumento da população, rápido crescimento econômico dos países em desenvolvimento e ao aumento do transporte de pessoas e bens. Existem muitos tipos de combustível disponíveis em todo o mundo sendo sua demanda fortemente dependente da aplicação e uso, localização e recursos regionais, custo, fatores de impacto ambiental, segurança de geração e utilização, fatores socioeconômicos, políticas globais e regionais, etc (BASTON, 2007).

Os combustíveis fósseis não são renováveis e, como eles apresentam-se como recursos finitos e suas distribuições são fortemente localizados em determinadas regiões do mundo, tornam-se caros. Além disso, a geração de energia através de combustíveis fósseis exige combustão, prejudicando o meio ambiente com poluentes e emissão de gases que agravam o efeito estufa. Na busca por um futuro sustentável e um meio ambiente de melhor qualidade (mais limpo), a energia renovável é a melhor escolha (BASTON, 2007; MORTENSEN *et al.*, 2011). Para suprir essa demanda e atender a uma consciência ecológica crescente, novas fontes energéticas renováveis são estudadas, e entre elas destaca-se a biomassa (TEIXEIRA, 2013).

Embora os biocombustíveis de primeira geração (bioetanol e biodiesel) já sejam eficientemente utilizados, sua produção está baseada em insumos que também servem para alimentação, o que gera uma indesejada fragmentação da produção agrícola entre os setores energético e alimentício. Por esta razão, os biocombustíveis de segunda geração têm ganhado destaque nas pesquisas, já que são produzidos a partir de fontes menos convencionais de biomassa, tais como resíduos agrícolas e madeira (MORTENSEN *et al.*, 2011).

A biomassa residual surge como uma fonte de energia alternativa bastante promissora uma vez que é renovável e abundante, além de possuir balanço próximo de zero de carbono. A partir dela, pode-se obter biocombustíveis e produtos químicos de maior valor agregado. Neste novo cenário o Brasil é muito favorecido, devido ao seu enorme potencial agrícola, possuindo grandes quantidades de biomassa residual que podem ser utilizadas como matériaprima para a obtenção de energia e produtos mais valorizados comercialmente (LIM *et al.*, 2012).

Diversos processos podem ser empregados na transformação da biomassa em biocombustível, a exemplo da transesterificação, da fermentação e da pirólise. Sendo que esta última rota possibilita a utilização de insumos de baixa pureza e quando aliada a processos de desoxigenação do bio-óleo produzido, gera um produto que pode ser incorporado ao diesel em frações maiores que o biodiesel de primeira geração (LIMA *et al.*, 2004).

A pirólise é um tratamento térmico com atmosfera controlada que utiliza altas taxas de aquecimento, submetendo a biomassa a temperaturas entre 300°C e 600°C por pequenos intervalos de tempo, a fim de se obter um produto com maiores densidades mássica e energética (MORTENSEN *et al.*, 2011).

O bio-óleo produzido a partir da pirólise pode apresentar diferentes composições de acordo com a fonte de biomassa utilizada e com as condições do processo, mas devido à enorme diversidade de compostos oxigenados, o bio-óleo é caracterizado por apresentar alta viscosidade, corrosividade, instabilidade térmica e química, o que limita o seu armazenamento e processamento. Além disso, o alto teor de água reduz o seu poder calorífico que chega a ser metade do valor do óleo cru (MORTENSEN *et al.*, 2011; SAIDI *et al.*, 2014). Por este motivo, é necessário beneficiá-lo com a finalidade de melhorar a sua qualidade através da remoção do oxigênio, obtendo um produto com especificações químicas e físicas desejáveis.

Assim, é indicada a realização da desoxigenação do bio-óleo, que pode ser feita através do processo de hidrodesoxigenação (HDO). No entanto, para que a obtenção do bioóleo possa ser realizada a custos comercialmente competitivos, a tecnologia disponível ainda deve ser aprimorada (DICKERSON e SORIA, 2013; MORTENSEN *et al.*, 2011; SAIDI *et al.*, 2014).

A estrutura e composição dos catalisadores estão intimamente relacionadas com a eficiência do processo. Dessa forma, é necessário selecionar catalisadores cujas características possam beneficiar o desempenho de uma reação fazendo que a mesma seja seletiva para o produto desejado impedindo ou minimizando a formação de subprodutos a partir de reações paralelas ou em série. Em processos industriais os sistemas catalíticos são em geral compostos por um sítio ativo metálico e por um suporte. O metal empregado deve ser ativo para quebra das ligações. Na literatura, alguns estudos têm demonstrado o potencial de catalisadores

contendo metais nobres suportados, mas devido ao alto custo buscam-se outros metais mais baratos que sejam ativos, seletivos e estáveis na reação de HDO. Catalisadores à base de níquel (Ni) têm se apresentado promissores para as reações de HDO, apresentando baixo custo, natureza não sulfetada e alta atividade (JIN *et al.*, 2014). A literatura também relata que a adição do metal cobre (Cu) melhora a atividade dos catalisadores à base de níquel, aumento a seletividade aos produtos desejados (ARDIYANTI *et al.*, 2012; KHROMOVA *et al.*, 2014; LOE *et al.*, 2016).

Os suportes, superfície sobre a qual é distribuída a fase metálica, também influenciam o desempenho de um sistema catalítico de acordo com a sua composição. A utilização de zeólitas como suporte se destaca devido a suas propriedades intrínsecas (acidez, elevada área superficial, estabilidade térmica capacidade de troca iônica, entre outras) desejáveis em catálise (PROCHÁZKOVÁ *et al.*, 2007).

No contexto apresentado, este trabalho foi desenvolvido com a finalidade de se preparar e caracterizar catalisadores à base de Ni e Cu suportados em zeólita Hbeta para HDO, utilizando como reação modelo a hidrodesoxigenação do benzaldeído.

## Capítulo 2

## 2. Revisão Bibliográfica

#### 2.1. Combustíveis – Cenário atual

Os combustíveis fósseis no cenário energético mundial não são mais tão bem vistos como nas décadas que sucederam seu descobrimento. As preocupações associadas a sua natureza poluente e a sua escassez tem intensificado a busca por novas fontes de energia mais limpas e sustentáveis (ARDIYANTI *et al.*, 2012; MORTENSEN *et al.*, 2011).

A queima de combustíveis fósseis tem gerado impactos ambientais devastadores na atmosfera do planeta. Segundo um estudo realizado pela Agência Internacional de Energia (AIE, 2014), desde a Revolução Industrial, as emissões anuais de  $CO_2$  provenientes da queima de combustíveis têm aumentado dramaticamente de quase zero para mais de 32 Gt de  $CO_2$  em 2013. A Figura 1 apresenta uma estatística da tendência de emissões de  $CO_2$  proveniente da queima de combustíveis.



Figura 1- Emissões de CO<sub>2</sub> na queima de combustíveis fósseis de 1870 a 2011 (AIE, 2014).

O aumento da concentração de gases causadores do efeito estufa na atmosfera está intimamente relacionado ao uso de fontes de energia não-renováveis, causando o acúmulo de carbono no meio-ambiente. Como consequência, o aumento da intensidade do efeito estufa tem impactado diretamente nas mudanças climáticas que têm sido observadas nos últimos anos. Esse quadro ambiental alarmante motivou a discussão de diversas políticas ambientais

internacionais, que estabelecem metas para a redução das emissões de CO<sub>2</sub> (MORTENSEN *et al.*, 2011).

A tendência de crescimento do consumo energético mundial ao longo dos últimos anos, observado na Figura 2, permite inferir sobre os responsáveis por este fenômeno, tais como o crescimento da população, aumento dos meios de transporte, industrialização e o consumismo atrelado à melhora do seu padrão econômico.



Figura 2 - Consumo energético mundial (BP, 2015).

Pela análise da Figura 2 pode-se observar que, apesar de outras fontes de energia terem ganhado espaço nas últimas décadas, o petróleo ainda se destaca como a fonte mais importante da matriz energética mundial.

De acordo com as projeções publicadas na *BP Energy Outlook 2030*, o crescimento populacional será de 1,4 bilhões de pessoas nos próximos 20 anos e, portanto, a demanda por energia tende a se acentuar. Dessa forma, a eficiência energética e a diversificação da matriz energética são fundamentais para o equilíbrio entre a demanda e oferta de energia, assim como para a minimização dos problemas ambientais (BP, 2015).

Outro ponto a ser mencionado é que grande parte das reservas de petróleo se localizam no Oriente Médio. Em razão dos conflitos geopolíticos existentes nessa região, não só o abastecimento dos países importadores de petróleo é prejudicado, mas também a sua economia é afetada pelas oscilações constantes no preço do barril (ARDIYANTI *et al.*, 2012).

A fim de diminuir a dependência do petróleo e reduzir os problemas relacionados às mudanças climáticas, a substituição parcial de recursos fósseis por fontes de energia mais limpas e renováveis é necessária. Fontes de energia renováveis incluem: energia solar, energia

eólica, geotérmica, a biomassa e hidrogênio. A grande maioria de energias renováveis, com exceção de energia geotérmica, vem diretamente ou indiretamente do sol. Os benefícios da energia renovável são numerosos e incluem: limpeza do meio ambiente, não emissão de poluentes, natureza infinita, disponibilidade em todo o mundo, não causa o aquecimento global, redução de resíduos, estabilização dos custos de energia e geração de empregos (YAKOVLEV *et al.*, 2009).

Neste cenário, a biomassa residual se destaca como uma fonte alternativa promissora já que é renovável, possui balanço de carbono próximo de zero e sua oferta é perene (JIN *et al.*, 2014).

#### 2.2. Biomassa

O termo biomassa é definido como "diferentes materiais de origem biológica, que podem ser utilizados como fonte primária de energia". Um aspecto bastante atraente de utilização de biomassa é a sua capacidade de renovação. Os seres humanos vêm explorando a biomassa como fonte de energia há muitos anos, como por exemplo, a queima ou incineração de substâncias biológicas tais como a madeira que tem sido muito utilizado para fornecer calor (LIM *et al.*, 2012).

Os materiais lignocelulósicos (celulose, hemicelulose e lignina) representam a fração mais expressiva da biomassa vegetal. Os materiais lignocelulósicos são formados por estruturas duras e fibrosas, compostas majoritariamente pelos polissacarídeos celulose e hemicelulose (cerca de 70% da massa seca), entremeados por outra macromolécula formada por álcoois aromáticos, a lignina, aos quais se encontram unidos por ligações covalentes e de hidrogênio (SILVA, 2010). A Figura 3 ilustra os principais componentes dos materiais lignocelulósicos.

As propriedades do bio-óleo são bastante variáveis e dependem do tipo de biomassa utilizada no processo. Biomassas altamente fibrosas, que contem elevada quantidade de lignina, são consideradas as mais efetivas na produção de bio-óleo para geração de energia. A Tabela 1 apresenta a composição de alguns materiais lignocelulósicos.



Figura 3 - Principais componentes dos materiais lignocelulósicos (JUNIOR, 2011).

	Componentes (%)			
Material	Celulose	Hemicelulose	Lignina	Cinzas
Bagaço de cana	33-36	28-30	18-20	2-5
Palha de cana	32-36	19-21	16-18	-
Palha de arroz	32-37	19-24	9-13	12-18
Palha de trigo	30-33	22-28	14-18	3-7
Sabugo de milho	34-36	16-24	15-19	-
Papel	43	13	6	-
Madeira	50	20	10	5

Tabela 1- Composição de diferentes materiais lignocelulósicos (JUNIOR, 2011).

Na atualidade, a biomassa é um dos principais combustíveis em muitos países em desenvolvimento. Por exemplo, é responsável por mais de 90% da utilização total das famílias dos países mais pobres da África e da América Central e 35% na América Latina e na Ásia (LIM *et al.*, 2012). Já em países desenvolvidos sua porcentagem se mostra menor. A Tabela 2 apresenta o uso de biomassa como fonte de energia em alguns países desenvolvidos. A fonte de biomassa pode ser encontrada na forma de madeira, carvão, resíduos agrícolas, ou resíduos animais (LEE *et al.*, 2014).

Utilização de biomassa como fonte de energia (%)
4,0
0,2
3,0
1,0
13,0
4,0
13,0
1,6
2,8

Tabela 2 - Utilização de biomassa como fonte de energia em alguns países (LEE et al., 2014).

Na Figura 4, pode-se observar o consumo de energia renovável nos Estados Unidos da América (EUA) no ano de 2014. A quantidade de energia consumida a partir da biomassa corresponde a cerca de 5 % do total de oferta, que é a maior entre todas as fontes de energias renováveis. Além disso, o consumo de biomassa aumentou em torno de 3 %, enquanto que o consumo total de energia renovável aumentou ligeiramente, próximo de 2 %, em 2014 nos EUA (AIE, 2014).



Figura 4 - Consumo de energia renováveis dos EUA no ano de 2014 (AIE, 2014).

A Figura 5 apresenta os combustíveis utilizados no mundo como fontes de energia, nos períodos entre 1973 a 2012, representados em Milhões de Toneladas Equivalentes de Petróleo (Mtoe) (AIE, 2014). Embora a biomassa represente apenas 10% da produção total de energia, e que a eliminação total do consumo de combustíveis fósseis seja um processo difícil de ocorrer, a biomassa pode complementar as fontes de energia renovável juntamente com a energia solar, eólica, geotérmica, etc; diminuindo os impactos ambientais causados pelos combustíveis fósseis (GUNAWARDENA e FERNANDO, 2013).



**Figura 5 -** Abastecimento mundial de energia primária por combustíveis nos períodos entre 1971 e 2012 (AIE, 2014).

#### 2.3. Biocombustíveis

Como citado anteriormente, várias formas de energias renováveis já são utilizadas, como a energia solar e a eólica; no entanto, só a biomassa pode ser convertida em combustíveis líquidos passíveis de serem utilizados com a atual infraestrutura do setor de transportes (ARDIYANTI *et al.*, 2012; MORTENSEN *et al.*, 2011).

Já existem biocombustíveis, conhecidos como primeira geração, incorporados ao mercado; como o bioetanol e o biodiesel, comercializado na forma de blendas como o diesel de origem fóssil. O maior problema para a produção desses biocombustíveis é a própria

matéria-prima, como por exemplo, a cana-de-açúcar que necessita de milhares de hectares para sua plantação, fato que impossibilita o uso dessas áreas de plantio para outras finalidades. Por isto, novas pesquisas se concentram no desenvolvimento de uma "segunda" geração de biocombustíveis, que podem ser produzidos a partir de outras fontes de biomassa que não participam do setor alimentício, como a biomassa lignocelulósica, e podem ser cultivadas sem comprometer as áreas produtivas tradicionais e a qualidade do solo. Estes combustíveis também podem ser produzidos a partir de resíduos, ganhando mais uma conotação ambiental positiva, no que diz respeito à destinação destes (ARBOGAST *et al.*, 2013; FURIMSKY, 2000).

Os resíduos do cultivo de cana-de-açúcar, por exemplo, são queimados, gerando poluição, quando poderiam servir de insumo para geração de biocombustíveis. Especialmente no Brasil, o maior produtor mundial desta espécie que já se presta à produção de bioetanol, a utilização de partes da planta que tradicionalmente não seriam aproveitadas representa uma alternativa especialmente interessante do ponto de vista econômico e ecológico (SOUZA, 2009).

A utilização direta de biomassa como fonte de energia é inviável por conta de custos de transporte, já que possui baixa densidade mássica e energética. Por outro lado, o produto de densificação, o bio-óleo também não deve ser utilizado como combustível, já que tem alto teor de oxigênio e água, elevada acidez, baixa estabilidade, pouca solubilidade com os combustíveis tradicionais (gasolina e diesel) e tem baixa capacidade calorífica. Como a maioria destas características está associada à presença de compostos oxigenados, a desoxigenação é uma excelente solução para o seu processamento. A Tabela 3 apresenta a comparação entre as propriedades do bio-óleo e o do petróleo.

Analisando-se a Tabela 3 pode-se perceber que o teor de água e de compostos oxigenados está presente em quantidade bem mais expressiva no bio-óleo, contudo, os processos para remoção desses são mais simples e menos onerosos do que para remover, por exemplo, compostos sulfurados; que sempre se apresentaram como um grande problema nas refinarias de petróleo.

	Bio-óleo	Petróleo
Teor de água (%m/m)	15-30	0,1
pH	2,8 - 3,8	-
ρ (Kg/L)	1,05 – 1,25	0,86
μ <sub>50°C</sub> (Cp)	4 -100	180
Poder Calorífico (MJ/Kg)	16 - 19	44
C (%m/m)	55 - 65	83 - 86
O (%m/m)	28 - 40	< 1
H (%m/m)	5 - 7	11 - 14
S (%m/m)	< 0,05	< 9
N (%m/m)	< 0,4	< 1
Cinzas (%m/m)	< 0,2	0,1

**Tabela 3 -** Comparação entre as propriedades do bio-óleo e do petróleo (MORTENSEN *et al.*, 2011).

#### 2.4. Processos de conversão da biomassa em bio-óleo

Vários métodos têm sido desenvolvidos para a conversão da energia química presente na biomassa em energia calorífica útil. Esses métodos de conversão estão representados na Figura 6.

Na conversão física ocorre a extração de óleos triglicerídeos sob alta pressão através da matéria orgânica animal ou vegetal. Antes de serem utilizados como combustíveis, os triglicerídeos precisam ser processados e convertidos em biodiesel através do processo de transesterificação (GUNAWARDENA e FERNANDO, 2013).

Já a conversão bioquímica envolve a utilização de microrganismos ou enzimas para a decomposição de complexos químicos presentes na biomassa em açúcares simples ou álcoois, como, por exemplo, o etanol, que tem atraído grande interesse em sua utilização como combustível renovável (GUNAWARDENA e FERNANDO, 2013).



Figura 6 - Métodos de conversão da biomassa (GUNAWARDENA e FERNANDO, 2013).

A conversão termoquímica utiliza calor para induzir as transformações químicas nos compostos presentes na biomassa. Dentro dessa conversão são utilizados quatro diferentes processos: combustão, gaseificação, pirólise e liquefação. Dentre eles, a combustão da biomassa é considerada o processo mais arcaico. No processo de gaseificação, a biomassa é convertida em uma mistura de gases denominado gás de síntese, constituído basicamente de hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono e metano. O gás de síntese pode ser utilizado diretamente em motor de combustão interna ou pode ser convertido em combustíveis líquidos através do método conhecido como Fisher-Tropsch. Já a pirólise e a liquefação são dois métodos utilizados na síntese de combustível líquido, chamado bio-óleo (GUNAWARDENA e FERNANDO, 2013).

Entre as diversas rotas disponíveis para a produção de biocombustíveis em escala industrial, a síntese de bio-óleo a partir da pirólise de insumos de baixa pureza parece ser a mais promissora, uma que vez que se apresenta como um processo simples e de baixo custo. (ARBOGAST *et al.*, 2013).

#### 2.5. Hidrotratamento

O Hidrotratamento (HDT) é uma etapa do refino do petróleo que tem por finalidade a remoção de compostos indesejáveis, ao mesmo tempo em que estabiliza as correntes por hidrogenação de compostos insaturados. O hidrotratamento é utilizado na remoção de compostos como: enxofre no tratamento de hidrodessulfurização (HDS), nitrogênio no tratamento de hidrodesnitrogenação (HDN), oxigênio no tratamento de hidrodesoxigenação (HDO) e metais pesados no tratamento de hidrodesmetilização (HDM), dentre outros tratamentos como hidrogenação de oleofinas e aromáticos e no hidrocraqueamento (BASTON, 2007). A Tabela 4 apresenta as principais reações do processo de hidrotratamento.

Sigla	Finalidade	Reação desejada
HDS	Hidrodessulfurização	Compostos de S + H <sub>2</sub> $\rightarrow$ H <sub>2</sub> S
HDN	Hidrodesnitrogenação	Compostos de N + H <sub>2</sub> $\rightarrow$ NH <sub>3</sub>
HDO	Hidrodesoxigenação	Compostos de O + H <sub>2</sub> $\rightarrow$ H <sub>2</sub> O
HDA	Hidrodesaromatização	Compostos contendo $C_6H_6 + 3H_2 \rightarrow C_6H_{12}$
HDM	Hidrodesmetilação	Remoção de metais como Níquel e Vanádio
HDW	Hidrodesparafinação	Craqueamento seletivos de parafinas lineares
HIDW	Hidroisodesparafinação	Isomerização de parafinas lineares $\rightarrow$ ramificadas

Tabela 4 - Reações do processo de hidrotratamento (BASTON, 2007).

#### 2.5.1. Hidrodesoxigenação (HDO)

A presença de espécies químicas contendo oxigênio resulta em muitos problemas na utilização direta do bio-óleo para produção de energia. Dessa forma, para que ele seja empregado como um substituto aos combustíveis petroquímicos é necessário que ocorra a remoção de espécies oxigenadas (FURIMSKY, 2000; GUNAWARDENA e FERNANDO, 2013; MORTENSEN *et al.*, 2011).

O beneficiamento do bio-óleo, no entanto, não se apresenta como uma tarefa fácil devido à alta diversidade de compostos na alimentação. A grande diversidade de procedência do bio-óleo e as diversas reações possíveis de se realizar tornam necessário o trabalho com moléculas modelo. Desta forma é possível obter uma melhor percepção dos mecanismos de reação, do funcionamento de catalisadores, da seletividade da reação e da inocorrência de reações de polimerização não havendo competição reacional (GRAÇA *et al.*, 2012).

Para obter uma visão termodinâmica do processo em geral, MORTENSEN *et al.* (2011), avaliaram as seguintes reações, propostas por MASSOTH *et al.* (2006) e YUNQUAN *et al.* (2008):

$$Fenol + H_2 \leftrightarrow Benzeno + H_2O$$
(1)

Fenol + 4 
$$H_2 \leftrightarrow$$
 Ciclohexano +  $H_2O$  (2)

Os cálculos do equilíbrio termodinâmico para as duas reações mostram que a conversão completa do fenol pode ser alcançada a temperaturas de até 600 °C, à pressão atmosférica e nas condições estequiométricas.

O processo de hidrodesoxigenação (HDO), portanto, tem como principal objetivo a melhoria das propriedades de um produto pela saturação das olefinas e aromáticos ou remoção de elementos contaminantes em compostos contendo oxigênio (MORTENSEN *et al.*, 2011).

Este processo, que pode ser contínuo ou em batelada, ocorre em altas temperaturas, elevada pressão de H<sub>2</sub> e presença de um catalisador heterogêneo. Para as reações de HDO de aldeídos como benzaldeído, catalisadores a base de níquel e paládio são os mais utilizados (PROCHÁZKOVÁ, *et al.*, 2007). O grupo carbonila é atraído pelas vacâncias de oxigênio e cátions metálicos que podem atuar como ácido de Lewis, enfraquecendo este grupo funcional e permitindo que o mesmo seja hidrogenado e/ou hidrolisado. Sendo assim, a HDO pode ser empregada como método de caracterização do papel desses sítios ativos.

O HDO está intimamente relacionado com o processo de hidrodessulfurização (HDS), processo aplicado pela indústria do refino do petróleo para a remoção de enxofre a partir de compostos orgânicos. Ambos, HDO e HDS, utilizam o hidrogênio para a remoção do heteroátomo (O e S), formando H<sub>2</sub>O e H<sub>2</sub>S, respectivamente. A reação global para o processo de hidrodesoxigenação pode ser geralmente escrita como:

$$R-OH + H_2 \rightarrow R-H + H_2O$$
 (3)

Pode-se observar que são formados dois produtos, desta forma, pelo menos duas fases líquidas podem ser observadas: uma solução aquosa e uma orgânica. O aparecimento de duas fases orgânicas também tem sido relatado, o que é devido à produção de compostos orgânicos com densidades menores do que a água. Neste caso, uma fase de óleo leve irá separar em cima da água e o mais pesado abaixo. A formação de duas fases orgânicas é normalmente observada em casos com alto grau de desoxigenação, o que irá resultar num elevado grau de fracionamento na alimentação (YUNQUAN *et al.*, 2008).

No processo HDO os compostos contento oxigênio podem reagir da seguinte maneira:

- a) o átomo de oxigênio é removido diretamente da molécula (via desoxigenação direta direct deoxigenation route - DDO);
- b) pelo menos um anel aromático é hidrogenado e o oxigênio é removido (via hidrogenação *hydrogenation route* HID).

Aumentando-se tanto a pressão ou o excesso de hidrogênio a reação se descolará termodinamicamente para a completa conversão. Normalmente, a facilidade de remoção do heteroátomo se dá pela reatividade aparente ou impedimento estérico dos compostos.

#### 2.5.2. HDO de aldeídos

Ácidos carboxílicos, aldeídos e cetonas são detectados em quantidades consideráveis nos bio-óleos. Esses grupos são os principais responsáveis pela instabilidade e polimerização apresentada pelos mesmos devido às suas elevadas reatividades. Dessa forma, o estudo da desoxigenação desses compostos, embora ainda seja restrito, é muito importante para garantir a estabilização dos bio-óleos e evitar a polimerização nas temperaturas padrão de hidrotratamento (ARDIYANTI *et al.*, 2012). A Figura 7 apresenta a distribuição relativa dos compostos químicos presentes no bio-óleo.

Como já mencionado, os bio-óleos apresentam grupos funcionais como: -OH, -COOH, -C=O, entre outros. A energia de dissociação de ligações (BDE) desses grupos são bastante altas e podem ser escritas em ordem decrescente como mostrado abaixo: C-O (1076,5 kJ/mol) > -C=O (749 kJ/mol) > C-C (610 kJ/mol) > O-H (429,9 kJ/mol) > C-H (338,4 kJ/mol)



Figura 7 - Distribuição relativa dos compostos químicos presentes no bio-óleo (GUNAWARDENA e FERNANDO, 2013).

Quanto maior a BDE, maior a energia requerida para dissociação das ligações, ou seja, maior a energia necessária à desoxigenação dos compostos. Dessa forma, os aldeídos requerem rigorosas condições de reação para a eliminação do oxigênio em suas estruturas. Entretanto, essas condições podem ser amenizadas utilizando-se catalisadores apropriados (GUNAWARDENA e FERNANDO, 2013).

Geralmente, a transformação do grupo carbonila (C-C=O) em hidrocarboneto (C-C) pode ocorrer através de três mecanismos principais (PROCHÁZKOVÁ *et al.*, 2007):

 a) Hidrogenação do grupo carbonila em álcool, desidratação do álcool para produção de eteno, hidrogenação da dupla ligação para formar o hidrocarboneto:

$$C-C=O \to C-C-OH \to C=C \to C-C \tag{4}$$

 b) Hidrogenação do grupo carbonila em álcool, hidrogenólise da ligação C-O para formação do hidrocarboneto C-C:

$$C-C=O \to C-C-OH \to C-C \tag{5}$$

c) Hidrogenólise direta da ligação C=O:

$$C-C=O \to C-C \tag{6}$$

O benzaldeído tem sido estudado como composto modelo, uma vez que a segunda geração de biomassa é formada principalmente por compostos oxigenados aromáticos. A hidrogenação do benzaldeído foi estudada por diversos autores sobre catalisadores de metais nobres suportados (PROCHÁZKOVÁ *et al.*, 2007; VANNICE e POONDI, 1997) e de metais de transição suportados (LIU *et al.*, 2011; MERABTI *et al.*, 2010). O esquema da reação proposta para HDO deste composto é mostrada na Figura 8.

O benzaldeído hidrogena formando tolueno com álcool benzílico como intermediário. Dependendo do catalisador e das condições operacionais, o benzeno também pode ser formado como produto final, como evidenciado por diferentes autores (GONZÁLEZ *et al.*, 2016; LIU *et al.*, 2011; MERABTI *et al.*, 2010). A hidrogenação do álcool benzílico tem sido relatada na literatura em menor extensão, exceto em estudos com benzaldeído, onde o álcool benzílico é um intermediário da reação. Assim, VANNICE e POONDI (1997) estudaram a hidrogenação de álcool benzílico sobre catalisadores de Pt suportados em diferentes óxidos. Como o caso do benzaldeído, os principais produtos são tolueno e benzeno.



Figura 8 - Esquema de reação para hidrodesoxigenação do benzaldeído (GONZÁLEZ et al., 2016)

PROCHÁZKOVÁ *et al.* (2007) estudou reações de hidrodesoxigenação de aldeídos, as quais devem ocorrer em meio ácido e devem ser promovidas por catalisadores heterogêneos bifuncionais, no qual o metal inicia a hidrogenação, enquanto o suporte ácido será responsável pela desidratação do álcool. Segundo o autor, Paládio (Pd) e Níquel (Ni) são os metais mais utilizados para esse propósito.

Devido à possibilidade de hidrogenação, tanto do anel benzênico quanto do grupo carbonila, PROCHÁZKOVÁ *et al.* (2007) avaliou a hidrodesoxigenação de benzaldeído utilizando catalisadores de Pd suportados em zeólita ZSM-5. O esquema com as possíveis reações para a formação de tolueno através de benzaldeído é apresentado na Figura 9.

O que foi observado é que existem duas rotas para a produção de tolueno: hidrogenação seguida de hidrogenólise (r1, r2) e hidrogenólise direta da ligação C=C (r3). Tais rotas foram obtidas ao se usar diferentes solventes (hexano e metanol) na reação de avaliação catalítica do benzaldeído (PROCHÁZKOVÁ *et al.*, 2007).



**Figura 9 -** Possíveis rotas para a produção de tolueno a partir de benzaldeído (adaptado de PROCHÁZKOVÁ *et al.*, 2007).

#### 2.6. Catalisadores para HDO

O interesse no desenvolvimento de catalisadores que atendam às novas exigências do mercado de combustíveis vem crescendo nos últimos anos. É contínua a busca por catalisadores que sejam mais ativos e duráveis, que apresentem alta tolerância à presença de

metais, limitações difusionais desprezíveis e facilidade de regeneração. Dentre os aspectos estudados destaca-se: mudança da fase ativa, variações nas metodologias de preparo dos catalisadores, mudança do suporte ou combinação desses aspectos (SOUZA, 2009).

Os catalisadores convencionais utilizados em reações de hidrotratamento normalmente são constituídos por sulfetos de metais do Grupo VIB (Mo ou W), promovidos por sulfetos de metais do grupo VIII (Co ou Ni), depositados num suporte à base de óxido refratário (alumina, sílica-alumina) ou zeólita. Nas refinarias de petróleo os catalisadores mais utilizados são: NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Esses catalisadores são mais ativos na forma sulfurada que na forma de óxidos, entretanto, o oxigênio presente no bio-óleo tem um efeito prejudicial na estrutura sulfurada do catalisador, causando a desativação do mesmo e contaminação dos produtos. Como a quantidade de enxofre nos bio-óleos é baixa, os agentes sulfurados devem ser adicionados para manter a atividade catalítica, porém, o uso desses agentes tem provocado alterações nas reações de HDO para alguns compostos, dependendo da composição de alimentação e condições do processo. Além disso, o suporte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é responsável pela formação de coque, o que também leva à desativação do catalisador. Dessa forma, novos catalisadores não sulfurados e suportes tolerantes à desativação vêm sendo desenvolvidos (FURIMSKY, 2000).

Estudos realizados por YAKOVLEV *et al.* (2009), mostram que o desenvolvimento de novos catalisadores para as reações de HDO se baseia na ideia de que esse processo catalítico deve ser bifuncional. Por um lado, utiliza-se um metal de transição com valência variável, na forma de óxido, para a ativação dos grupos funcionais contendo oxigênio, como por exemplo: Mo, W, Mn, Co, Zr, Ce, Y, Sr e La. Por outro lado, utiliza-se um metal de transição na sua forma reduzida para ativar o hidrogênio, como por exemplo: Pt, Pd e Rh. Porém, como as reações de HDO são processos realizados em larga escala, a utilização desses metais torna o processo oneroso. Neste contexto, os catalisadores de níquel se destacam, pois são bastante econômicos e tem sido amplamente empregados nas reações HDO. Outros metais como cobre, ferro e cobalto têm sido utilizados e têm apresentado grau de desoxigenação equivalente ao dos metais mais nobres (ARBOGAST *et al.*, 2013; ARDIYANTI *et al.*, 2012; JIN *et al.*, 2014).

#### 2.6.1. Mecanismos de HDO

Os mecanismos mais aceitos para os processos de HDO, segundo MORTENSEN *et al.* (2011), se dividem em dois grupos: catalisadores sulfetados/óxidos e catalisadores de metais de transição.

#### 2.6.1.1. Catalisadores Sulfetados/óxidos

Os catalisadores NiMo-S<sub>2</sub> e CoMoS<sub>2</sub> têm sido frequentemente testados nas reações de HDO. Nestes, os metais níquel e cobalto devem agir como doadores de densidade eletrônica para os átomos de molibdênio, enfraquecendo as ligações entre este e o enxofre e gerando as vacâncias ativas para a que a reação ocorra. Na superfície destes catalisadores, deve haver adsorção do oxigênio nas vacâncias de enxofre, por outro lado, deve haver espécies S-H, geradas a partir do H<sub>2</sub> fornecido, que podem doar o próton para a molécula adsorvida, formando um carbocátion. Em seguida, a ligação carbono-oxigênio pode ser quebrada liberando o produto desoxigenado e água (MORTENSEN *et al.*, 2011). O mecanismo proposto pode ser observado na Figura 10.



**Figura 10 -** Mecanismo proposto para HDO em um catalisador de Co-MoS<sub>2</sub> (MORTENSEN *et al.*, 2011).

Um problema observado, no entanto, é a desativação do catalisador quando o oxigênio deixa de ser removido eficientemente na formação da água e passa a ser incorporado na estrutura do catalisador. A única solução para esta desativação seria a introdução de  $H_2S$  no meio reacional, regenerando o catalisador; no entanto essa medida pode acarretar na presença de enxofre no produto, quando, na verdade, se espera que o biocombustível produzido seja livre deste elemento poluente.

Por esta razão, catalisadores na forma de óxidos metálicos foram propostos para HDO. Para ambos os catalisadores, sulfetados e óxidos, os sítios ativos devem estar relacionados com sítios ácidos. Assim, a força como ácidos de Lewis e a concentração de sítios com esta característica são importantes parâmetros na investigação de óxidos que possam ser utilizados como bons catalisadores na HDO (MORTENSEN *et al.*, 2011). Por outro lado, os catalisadores também devem apresentar sítios básicos, com grupos hidroxila disponíveis na superfície. (FURIMSKY, 2000).

#### 2.6.1.2. Catalisadores metálicos/reduzidos

Para catalisadores metálicos, especula-se que o mecanismo se baseie na capacidade de adsorção de moléculas que contenham oxigênio e de doação de prótons para esta. Assim, os metais nobres e de transição suportados podem ser empregados para esta finalidade. Espera-se que a interface metal-catalisador possa de alguma forma ativar o composto oxigenado, enquanto o metal é responsável pela ativação do H<sub>2</sub> para a reação. O mecanismo está esquematizado na Figura 11, a seguir. (MORTENSEN *et al.*, 2011).



Figura 11 - Mecanismo proposto para HDO com catalisador metálico (MORTENSEN et al., 2011).

Catalisadores de metais de transição têm se destacado nos processos de HDO uma vez que apresentaram grau de desoxigenação equivalente aos tradicionais catalisadores sulfetados e catalisadores de metais nobres. Frente a catalisadores sulfetados, a grande vantagem é não apresentar o enxofre, contaminante, que precisa ser removido ao final do processo, evitando gastos com a sua remoção. Quanto aos catalisadores de metais nobres a grande vantagem está no menor custo e devido à maior abundância dos metais utilizados (Ni e Cu) na natureza.

#### 2.7. Suportes para HDO

Os suportes catalíticos são materiais que sustentam a fase ativa em um catalisador suportado. As principais funções do suporte segundo CAVANI e TRIFIRÓ (1997) são:

- a) Reduzir a quantidade de espécies ativas caras;
- b) Fornecer uma área ótima e distribuição de tamanho de poros para as espécies ativas;
- c) Aumentar a resistência mecânica do catalisador e
- d) Criar um catalisador polifuncional ao introduzir novos sítios ativos nele (geralmente sítios ácidos ou básicos).

Um dos suportes mais comuns em reações de HDO é a alumina. As aluminas apresentam estrutura complexa, com várias fases sendo as fases comercialmente mais utilizadas as seguintes: alumina gama e alumina eta. O caráter ácido de algumas fases da alumina influenciam na performance do catalisador, sendo ativo nas reações de catálise (SAIDI *et al.*, 2014).

Outro suporte que tem chamado a atenção são as zeólitas. As zeólitas são aluminossilicatos microporosos e cristalinos com estrutura baseada numa extensa rede tridimensional de tetraedros SiO<sub>4</sub> e AlO<sub>4</sub>. A unidade de construção primária dessa estrutura contém um átomo de oxigênio em cada vértice onde, situado no interior do sítio tetraédrico, pode estar um íon de Si<sup>4+</sup> ou Al<sup>3+</sup> (GRECCO *et al.*, 2013) . Tal arranjo, como consequência da valência do Al<sup>3+</sup> gera uma carga negativa em cada átomo de alumínio na rede. Esse excesso de carga negativa deve ser compensado por cátions para manter a neutralidade da estrutura. A combinação tridimensional de tetraedros, forma espaços vazios formando canais ou cavidades interconectados de dimensões moleculares que são ocupados pelos cátions de compensação, moléculas de água e outros adsorbatos e sais. A composição química das zeólitas pode ser representada de acordo com a seguinte fórmula geral (GRECCO *et al.*, 2013):

$$M_{x/n} [(AlO_2)_x (SiO_2)_y] . wH_2O$$
 (7)

Onde: M = cátion de compensação; n = valência do cátion; x e y = número de átomos de Al e Si por cela unitária, respectivamente; w = número de moléculas de água.

A cela unitária é o parâmetro que define o número de átomos que conformam o ordenamento espacial básico que se repete em todo o cristal representando uma forma geométrica determinada.

Desde as descobertas das rotas sintéticas de obtenção de zeólitas, tem-se observado o crescente uso destes materiais em áreas que exploram suas propriedades físicas e/ou químicas. O emprego das zeólitas na indústria química se baseia em algumas propriedades de grande interesse comercial, tais como (BASTON, 2007; GRECCO *et al.*, 2013):

- a) Alta área superficial e capacidade de adsorção;
- b) Tamanho de poros bem definido e com diâmetro da ordem do tamanho das moléculas;
- c) Alta estabilidade térmica e química;
- d) Uma estrutura que permite a criação de sítios ativos ácidos (Figura 12), básicos ou redox, cuja força e concentração podem ser controladas de acordo com a aplicação desejada;
- e) Uma complexa rede de canais que lhe confere diferentes tipos de seletividade (Figura 13).

As zeólitas são ingredientes funcionais de diversos catalisadores empregados em processos industriais, como a conversão de hidrocarbonetos, a hidrogenação, a desidrogenação, a hidrodealquilação, a conversão de metanol a gasolina (MTG) e outros. A formação das zeólitas depende do método de síntese e são diferenciadas com base na composição química, na estrutura e nas propriedades físicas e químicas (GRECCO *et al.*, 2013).



Figura 12 – Sítios ácidos em zeólitas (LUNA e SCHUCHARDT, 2001).
Seletividade de reagente:



Seletividade de produto:



Seletividade do estado de transição:



Figura 13 – Tipos de seletividade de forma em peneiras moleculares (LUNA e SCHUCHARDT, 2001).

#### 2.7.1. Zeólita beta

No grupo das zeólitas destaca-se a zeólita beta que apresenta alto teor de sílica e sua estrutura compreende um sistema de canais tridimensionais associados de arranjo desordenado. Apresenta dois canais retos perpendiculares: um com seção de corte transversal de 0,76 x 0,64 nm voltado nas direções y e x e um outro canal senoidal de 0,55 x 0,55 nm direcionado paralelamente à direção z, como demonstrado na Figura 14. A fórmula da cela unitária da zeólita Beta é dada pela expressão Na<sub>n</sub> (Al<sub>n</sub> Si<sub>64-n</sub> O<sub>128</sub>) onde, geralmente, o valor de n é inferior a 7.



Figura 14 – Representação esquemática do sistema de canais da zeólita Beta (NERY, 2004).

Os primeiros indícios da estrutura cristalina da zeólita Beta foram evidenciados através das medidas das propriedades físicas e químicas e por difração de raios X. Esta última mostrou dois picos maiores característicos localizados a  $2\theta \cong 7,8^{\circ}$  e  $22,6^{\circ}$ . O aparecimento característico de ambos é atribuído aos defeitos estruturais da zeólita Beta. A existência de grupamentos defeituosos na zeólita Beta impede a especulação sobre os dados estruturais obtidos por métodos convencionais. Isotermas de troca iônica na Na-Beta, a  $25^{\circ}$ C, mostraram que cátions tão grandes quanto o íon tetrametilamônio (TEA<sup>+</sup>) podem ser trocados completamente dentro do sistema de poros. Este fato sugere que a zeólita Beta possui pelo menos doze anéis associados abertos dentro dos canais, porque o (TEA<sup>+</sup>) é muito grande para trocar através de dez anéis associados tal como acontece na ZSM-5. A completa troca de cátions na zeólita Beta indica a presença de canais ao invés de cavidades, pois não é possível a remoção de todos os cátions de estruturas com cavidades como as zeólitas Na faujasitas (NERY, 2004).

Segundo NERY (2004) a zeólita Beta é facilmente sintetizada na razão de Si/Al de 30-50. Esta posição entre a mordenita (10-30) e ZSM 12 (tipicamente > 60) sugerem que a estrutura da Beta possui grandes frações de quatro e cinco anéis associados. Similaridades entre a zeólita Beta, a mordenita e a ZSM - 12 foram apontadas porque todas três podem ser sintetizadas com alto teor de silício usando o íon TEA<sup>+</sup> como direcionador. Os íons TEA<sup>+</sup> têm um papel importante nos processos de síntese como cátions de compensação da estrutura além de atuar como direcionador. Para o completo preenchimento dos poros da zeólita Beta, seriam necessárias seis moléculas de TEA<sup>+</sup> por unidade de cela tetragonal. Assim, uma zeólita BetaTEA "estequiométrica" contém seis átomos de Al estruturais por unidade de cela, compensados por seis moléculas de TEA.

Condições de calcinação reportadas por diversos autores para a zeólita Beta incluem fluxo de ar a diversas temperaturas (450° a 1000°C) e diferentes tempos de reação (5 a 24 horas). Quatro picos são geralmente observados nos perfis resultantes da análise térmica gravimétrica (TGA) da zeólita Beta que podem ser atribuídos a: perda de água zeolítica (25° - 127°C), decomposição do hidróxido de tetraetilamônio (TEA-OH) ocluso (127°-350°C), decomposição dos cátions TEA<sup>+</sup> zeolíticos (350°-500°C) e decomposição dos resíduos de TEA<sup>+</sup> fortemente adsorvidos nos sítios ácidos (500 - 700°C). A estabilidade térmica e hidrotérmica das zeólitas aumentam com a sua razão Si/Al e no caso da zeólita Beta é crucial para aplicações práticas da mesma. Como resultado do seu alto teor de silício e de seus poros grandes, muitas aplicações da zeólita Beta tem sido reportadas em reações de transalquilação aromática, hidroisomerização e craqueamento.

A zeólita beta apresenta-se comumente na forma amoniacal ou na forma sódica (BASTON, 2007; GRECCO *et al.*, 2013). A primeira possui o cátion amônio como compensador de carga; e a segunda, o sódio. Geralmente para ser aplicada em catálise precisa ser calcinada para assumir a forma ácida, no caso da forma amoniacal; ou passar por troca iônica, no caso da forma sódica. As Figuras 15 e 16 apresentam estas estruturas.

As características ácidas das zeólitas estão associadas a dois tipos de sítios: a átomos de alumínio tetracoordenados, pertencentes à estrutura cristalina, cuja carga negativa é compensada por cátions e, particularmente, por prótons, resultando em acidez de Brönsted e, a átomos de alumínio com geometria octaédrica localizados fora da rede, gerando acidez de Lewis.



Figura 15 – Zeólita Beta na forma sódica (GRECCO et al., 2013).



Figura 16 – Zeólita Beta na forma amoniacal. Adaptada de: (GRECCO et al., 2013).

A zeólita beta, assim como as zeólitas com alto teor de silício, é um catalisador importante devido a sua estabilidade térmica e ao tratamento ácido, pela sua elevada força ácida e hidrofobicidade. A utilização da zeólita beta como suporte para o óxido de níquel e/ou cobre tem sido atraente devido à sua estrutura com ampla abertura de poros, sistema de canais tridimensionais e elevada área superficial.

## 2.8. Aplicabilidade dos catalisadores de Ni e Cu e do suporte Hbeta nas reações de HDO

Nesta seção serão citados alguns trabalhos recentes encontrados na literatura que utilizaram catalisadores a base de níquel e/ou cobre e o suporte zeólita Hbeta para reações de hidrodesoxigenação.

ARDIYANTI *et al.* (2012) investigaram a hidrodesoxigenação catalítica do anisol utilizando catalisadores de Ni - Cu com diversos teores Ni / Cu (teor mássico da fase ativa fixado em torno de 20 %) suportados em  $\delta$  - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Eles observaram conversões mais baixas com o níquel monometálico do que com o catalisador bimetálico. Os resultados estão apresntados na Tabela 5. O aumento da atividade dos catalisadores bimetálicos foi atribuído a incorporação de menos níquel ao suporte quando o cobre está presente e, como resultado menor formação de espinélio que no catalisador monometálico de níquel. Os autores propuseram que o cobre atua como promotor para o catalisador de níquel.

Os autores compararam ainda o desempenho do melhor catalisador obtido no estudo (16%Ni 2%Cu) com um catalisador de metal nobre (Ru/C). Apesar do catalisador de NiCu ser menos ativo que o Ru/C seu uso foi indicado devido ao menor custo e a capacidade de resistir a condições mais severas de reação.

O mesmo efeito benéfico do cobre como promotor foi observado por ZHANG *et al.* (2013). Os autores avaliaram a atividade de catalisadores Ni e NiCu suportados em SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> e SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> na HDO do guaiacol e obtiveram bons resultados. O suporte obtido da combinação dos óxidos de silício e zircônio apresentou acidez mais forte que o de ZrO<sub>2</sub>. A presença do cobre melhorou a dispersão das partículas metálicas sobre o suporte. E bons rendimentos de conversão para hidrocarbonetos cíclicos foram obtidos devido à boa interação suporte-metal e ao seu caráter ácido.

Catalisador	Conversão de Anisol (Xa)(mol%)	HDO Seletividade (a ciclohexano) (mol%)	Rendimento dos produtos livres de oxigênio (mol%)	Atividade catalítica específica [mol/(s. g ativas de metais x 10 <sup>7</sup> )]
Quartz	2,8	0	0	-
$Al_2O_3$	11,8	0	0	-
20,8Ni	66,1	97,8	64,6	5,0
16Ni2Cu	78,6	95,9	75,4	7,3
13,8Ni6,83Cu	73,8	90,6	66,9	6,4
13,3Ni11,8Cu	70,3	82,8	58,2	6,1
5,92Ni18,2Cu	76,9	72,8	56,0	6,9
24,5Cu	95,3	1,0	1,0	0,2

**Tabela 5-** Visão geral dos resultados para o hidrotratamento de anisol em 300 °C com Ni -Cu /  $Al_2O_3$  (ARDIYANTI *et al.*, 2012).

JIN *et al.* (2014) avaliaram o efeito dos suportes na reação de hidrodesoxigenação do anisol utilizando catalisador 10%Ni suportado. Os suportes avaliados foram carvão ativado, SBA-15, SiO<sub>2</sub> e  $\gamma$  –Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Suportes de materiais de sílica exibiram melhor atividade de desoxigenação (especialmente em temperaturas maiores que 200 °C): 70 % para Ni/SBA-15 e 95 % para Ni/SiO<sub>2</sub> e maior seletividade ao produto desejado (ciclohexano). As justificativas para tal desempenho foram que sítios presentes em materiais de sílica favorecem a adsorção de átomos de O sendo responsáveis por uma melhor clivagem das ligações C-O; um efeito sinergético entre sítios ácidos e sítios metálicos e uma melhor dispersão do Ni sobre estes suportes. Os autores avaliaram ainda o efeito da pressão de H<sub>2</sub> (0.3, 3.0 Mpa) e da temperatura de reação (180 °C, 220 °C). Na pressão de 3 Mpa obteve-se a melhor conversão e seletividade ao produto desoxigenação pode ser facilmente conseguido (Figura 17). Nas temperaturas mais altas obteve-se melhor desoxigenação (Figura 18), observou-se também que com o aumento da temperatura as rotas que levam ao produto desejado eram favorecidas.



**Figura 17-** Efeito da temperatura sobre a proporção de alcano oxigenado/alcano livre de oxigênio e grau de desoxigenação em HDO do anisol (JIN *et al.*, 2014).

BEJBLOVÁ *et al.* (2005) utilizaram catalisadores a base de paládio (Pd), com 5% de teor nominal, nos suportes carvão ativado, zeólita ZSM5 e zeólita beta com variadas razões Si/Al, na reação de hidrodesoxigenação da benzofenona a 130 °C e 6 Mpa. Os autores obtiveram elevadas conversões (próximas a 100 %). Com relação a seletividade a difenilmetano, os suportes que apresentaram melhor desempenho foram carvão ativado (98,8%) e a zeólita beta (96,6% a 99,1%). Os autores atribuíram a melhor seletividade desses suportes as suas propriedades ácidas.



**Figura 18-** A dependência da pressão para a conversão e seletividade para os principais produtos da HDO (CHE: cicloxexano; BEN: benzeno; CME: Ciclohexil-etil-éter; CHL: ciclohexanol) do anisol (JIN *et al.*, 2014).

SANKARANARAYANAN *et al.* (2015) investigam o efeito de suportes com diferentes teores de acidez (ZSM-5, SBA-15 e Al-SBA-15) na remoção do oxigênio na reação

de HDO do anisol. Os catalisadores utilizados foram monometálicos de Ni e Co (teor nominal de 5 %) e o composto modelo foi o anisol a uma temperatura de 220 °C e pressão de  $H_2$  de 50 bar. O resultado da avaliação catalítica observado pelos autores é apresentado na Figura 19.



Figura 19- Conversão do anisol, HDO e HDA para todos os catalisadores testados (SANKARANARAYANAN *et al.*, 2015).

Os autores verificaram que a interação das espécies metálicas Ni e Co com o suporte e a dispersão é fortemente afetada pela presença de Al; as espécies Co têm fortes interações com suportes ácidos (Al-SBA 15 e H-ZSM-5); e em suportes ácidos Ni apresentou melhor conversão. Tal fato foi justificado por um efeito sinergético entre metal e sítios ácidos. A forte interação das espécies de Co é a provável causa de sua baixa conversão e indicaram o Ni/HZSM-5 como um catalisador promissor para o processamento do bió-óleo uma vez que apresentou alta taxa de desoxigenação e excelente seletividade (próximas de 100 %) ao produto desejado (ciclohexano).

Um estudo recente utilizando o suporte zeólita Hbeta, aplicado a reação de HDO, foi apresentado por SHAFAGHAT *et al.* (2016). Os autores trabalharam com catalisadores mono e bimetálicos (5%Ni/Hbeta, 5%Fe/Hbeta, 2,5%Ni2,5%Fe/Hbeta e 5%Ni5%Fe/Hbeta) que foram avaliados na remoção do oxigênio de um composto que simulava o bio-óleo e era composto de fenol (50 %), o-cresol (25 %) e guaiacol (25 %). Estudou-se também o efeito do metanol e da água como solventes. O catalisador bimetálico de NiFe / HBeta mostrou maior atividade em comparação com os monometalicos, justificado pelo efeito sinergético entre Ni e Fe.

Para o catalisador de melhor desempenho (5%Ni5%Fe/Hbeta) os autores avaliaram o efeito da temperatura (220, 260, 300 e 340 °C). A atividade catalítica e a seletividade

cresceram com o aumento da temperatura de reação de 220 °C para 300 °C. No entanto, aumentando a temperatura de reação a 340 °C o efeito mostrou-se negativo sobre o desempenho de NiFe-10 / HBeta devido à baixa disponibilidade de hidrogênio ativado e maior formação de coque. Além disso, foi apresentado no trabalho que a eficiência na desoxigenação do catalisador NiFe-10 /HBeta foi notavelmente reduzida utilizando-se metanol como solvente ao invés de água.

# 3. Objetivos

## 3.1. Objetivo Geral

O objetivo do trabalho foi preparar, caracterizar e avaliar (avaliação catalítica) catalisadores à base de Ni e Cu suportados na zeólita Hbeta para a produção de combustíveis limpos através da reação de hidrodesoxigenação (HDO).

## 3.2. Objetivos específicos

- Preparar o suporte zeólita Hbeta;

Sintetizar os catalisadores Ni10/Hbeta, Cu10/Hbeta, Ni10Cu2,5/Hbeta, Ni10Cu5/Hbeta, Ni10Cu7,5/Hbeta e Ni10Cu10/Hbeta incorporados por impregnação incipiente com os sais de Ni e/ou Cu no suporte preparado;

- Caracterização do suporte e catalisadores preparados através das técnicas de: difratometria de raios X (DRX), redução com hidrogênio à temperatura programada (RTP-H<sub>2</sub>), espectroscopia de reflectância difusa nas regiões do ultravioleta e visível (UV-Vis), análise termogravimétrica (TG/DTG), microscopia eletrônica por varredura (MEV), fisissorção de N<sub>2</sub> (método BET);

- Avaliar a atividade e seletividade dos catalisadores na reação de hidrodesoxigenação do benzaldeído.

## Capítulo 4

# 4. Metodologia experimental

Nesta seção do trabalho será descrita a metodologia experimental empregada no preparo dos catalisadores e suporte em estudo, bem como as caracterizações físico-químicas realizadas. Será apresentado também o procedimento adotado para a avaliação das propriedades catalíticas dos materiais.

## 4.1. Preparo dos catalisadores

## 4.1.1. Preparo do suporte

A zeólita beta comercial foi produzida pela Tricat (Beta Standart Products B-25), apresentando razão molar  $SiO_2/Al_2O_3 = 24,5$ . A forma ácida da zeólita Beta (HBeta) utilizada como suporte foi obtida por calcinação a 600 °C por 2 horas a uma taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>. Obteve-se, então, a Hbeta pura. O fluxograma da Figura 20 ilustra o procedimento.



Figura 20- Fluxograma utilizado na síntese dos catalisadores.

#### 4.1.2. Obtenção dos catalisadores

O método de impregnação incipiente consiste na dispersão dos sais nos suportes, adicionando aos mesmos um volume de solução igual ao seu volume de retenção, contendo a quantidade de sal desejada. O volume de retenção é o volume máximo de água que um determinado suporte pode absorver por unidade de massa (DOS SANTOS ARAÚJO *et al.*, 2007).

Os catalisadores foram preparados por impregnação incipiente, utilizando solução de sais de níquel e/ou de cobre, sobre a zeólita HBeta. Foram utilizados nitrato de níquel II [Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. 6H<sub>2</sub>O] e nitrato de cobre II [Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. 3H<sub>2</sub>O], devido a alta solubilidade destes sais em água e a maior disponibilidade no laboratório. A massa de sal foi calculada de maneira a corresponder a % m/m de metal desejada no catalisador. A massa necessária de nitrato de níquel e/ou de cobre (nos catalisadores bimetálicos o níquel foi impregnado primeiramente) foi dissolvida em uma quantidade mínima de água destilada. A solução obtida, era gotejada aos poucos sobre a zeólita HBeta e macerada, para se obter uma mistura homogênea. O sólido foi secado em estufa a 100 °C por 2 h, e posteriormente, submetido à calcinação a 600 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C min<sup>-1</sup>, sob fluxo de ar, durante 2 h, para a obtenção dos catalisadores NiCu/HBeta. O fluxograma que ilustra a síntese dos catalisadores está apresentado na Figura 21. Os dados das massas dos reagentes utilizados: Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O e Hbeta encontram-se dispostos na Tabela 6.



Figura 21- Diagrama da síntese dos catalisadores.

Massa de catalisador	Massa de Hbeta	Massa de Ni(NO3)2.6H2O	Massa de Cu(NO3)2.3H2O	Teor mássico de NiO sobre o suporte	Teor mássico de CuO sobre o suporte
2,000g	1,801 g	0,778 g	0,000 g	10,0%	0,0%
2,000g	1,800 g	0,000 g	0,607 g	0,0%	10,0%
2,000g	1,750 g	0,778 g	0,152 g	10,0%	2,5%
2,000g	1,700 g	0,778 g	0,303 g	10,0%	5,0%
2,000g	1,600 g	0,775 g	0,441 g	10,0%	7,5%
2,000g	1,600 g	0,778 g	0,607 g	10,0%	10,0%
2,000g	2,000g	0,000 g	0,000 g	0,0%	0,0%

**Tabela 6 -** Dados das massas dos reagentes utilizados na impregnação incipiente e teor mássico de NiO e CuO sobre o suporte Hbeta.

## 4.1.3. Nomenclatura das amostras

As amostras preparadas nesse trabalho foram identificadas de modo a fornecer informações sobre a(s) fase(s) metálica(s) impregnada(s) e sua(s) fração(ões) mássica(s).

• Para os catalisadores bimetálicos

## NiXCuY/Hbeta



• Para os catalisadores monometálicos



#### 4.2. Caracterização dos catalisadores

Os catalisadores foram caracterizados pelas seguintes técnicas: análise termogravimétrica (TG/DTG), difratometria de raios X (DRX), redução com hidrogênio à temperatura programada (RTP-H<sub>2</sub>), espectroscopia de reflectância difusa nas regiões do ultravioleta e visível (UV-Vis), microscopia eletrônica por varredura (MEV), fisissorção de N<sub>2</sub> (método BET).

## 4.2.1. Análise termogravimétrica (TG/DTG)

Termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG) são técnicas amplamente utilizadas para a caracterização de suportes e catalisadores. Essa técnica permite determinar propriedades como: estabilidade térmica, água livre e ligada, retenção de solvente, pureza, pontos de ebulição, calores de transição, calores específicos, reações metal-gás, dentre outros (BASTON, 2007).

O método é gravimétrico e permite determinar, também, a perda ou ganho de massa durante o aquecimento com programação de temperatura e as temperaturas ótimas onde ocorre um determinado fenômeno (SCHMAL, 2011).

Estas análises foram realizadas em um equipamento da Shimadzu, modelo TGA-50, usando aproximadamente 5 mg da amostra, que foi colocada em um porta amostra de alumina e submetida a aquecimento desde a temperatura ambiente até 1000 °C, sob fluxo de ar sintético (50 ml.min<sup>-1</sup>) e utilizando uma taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>, no Laboratório de Análise Térmica e Espectroscopia (LATES) do Departamento de Ciências Naturais (DCNAT) da Universidade Federal de São João del Rei.

#### 4.2.2. Difratometria de raios X (DRX)

A técnica de difratometria de raios X permite determinar as características cristalográficas de um material através dos efeitos de interferência causados pelo espalhamento de radiações eletromagnéticas de pequeno comprimento de onda, os chamados raios X. A amostra, na forma de pó, é submetida a um feixe monocromático de raios X, os

quais interagem com os elétrons da rede cristalina, provocando várias difrações e também interferências construtivas e destrutivas. Por meio desta análise são obtidos difratogramas característicos que auxiliam na determinação estrutural da amostra em questão (SCHMAL, 2011; SMART e MOORE, 2012)

Através dos difratogramas obtidos, a estimativa do tamanho dos cristais em uma amostra pode ser feita pela Equação de Scherrer (Equação 8):

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta\cos(\theta)}$$
(8)

Sendo D o diâmetro médio das partículas, k é uma constante que depende da geometria das partículas (para esferas k = 0,94),  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação utilizada na análise,  $\theta$  é o ângulo de difração e  $\beta$  é a largura à meia altura do pico de difração, medida em radianos (SCHMAL, 2011).

As análises de DRX dos catalisadores foram realizadas no Laboratório de Engenharia Química da Universidade Federal de São João del-Rei, campus Alto Paraopeba, utilizando um difratômetro da marca Rigaku<sup>®</sup>, modelo MiniFlex 600, como mostrado na Figura 22. O equipamento operava com radiação K $\alpha$  do cobre ( $\lambda$ = 1,5405 nm), tensão de 40 kV e corrente de 15 mA. O ângulo 2 $\theta$  foi percorrido de 10° a 80° (lâmina de alto ângulo) e velocidade de 2 °/min. A identificação das fases foi feita por comparação com os dados do padrão JCPDS (JCPDS, 1994).



Figura 22- Difratômetro Rigaku, modelo miniflex 600, utilizado nos testes.

## 4.2.3. Redução com hidrogênio à temperatura programada (RTP-H<sub>2</sub>)

A redução com hidrogênio à temperatura programada (RTP-H<sub>2</sub>) é uma técnica aplicada para medir o consumo de H<sub>2</sub> proveniente de um fluxo gasoso, associado à redução de uma espécie presente na amostra à medida que esta é submetida ao aumento de temperatura a uma taxa constante. Esse processo pode ser aplicado sobre catalisadores com um ou mais óxidos redutíveis presentes e os perfis de RTP-H<sub>2</sub> obtidos mostram o consumo de H<sub>2</sub> em função da temperatura. Com o resultado desta técnica, é possível avaliar espécies redutíveis presentes na amostra, temperaturas de reduções e interações entre o metal e o suporte (SCHMAL, 2011)

As análises de RTP-H<sub>2</sub> foram realizadas no Laboratório de Engenharia Química da Universidade Federal de São João del-Rei, campus Alto Paraopeba, utilizando o equipamento da Termolab<sup>®</sup> com Sistema Analítico Multipropósito (SAMP3) contendo um detector de condutividade térmica, conectado a um computador para coleta de dados, conforme mostrado na Figura 23.



**Figura 23** - Equipamento Termolab® com Sistema Analítico Multipropósito (SAMP3) contendo detector de condutividade térmica, conectado ao computador para coleta de dados.

No reator de quartzo com formato de "U", foi colocada pequena quantidade de lã de quartzo para formar o leito de sustentação. Esse leito tem a função de não permitir que o gás

arraste a amostra. A amostra (100 mg) foi colocada sobre a lã. O sistema foi aquecido à taxa de 10 °C.min<sup>-1</sup> até atingir a temperatura de 1000 °C e permaneceu nessa temperatura por 10 minutos, sob fluxo de 30 mL.min<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>/Ar. O argônio foi utilizado como gás de referência. A água produzida é retida em um "*trap*".

Para a quantificação dos valores encontrados no RTP foram preparados padrões de CuO e NiO, que foram calcinados a temperatura de 600 °C (degrau de 10 °C.min<sup>-1</sup>). Esses padrões foram utilizados para calcular o consumo de hidrogênio nos catalisadores. Há consumo equimolar de óxido e hidrogênio, segundo as reações representadas pelas equações 9 e 10.

$$CuO + H_2 \rightarrow Cu^0 + H_2O \tag{9}$$

$$NiO + H_2 \rightarrow Ni^0 + H_2O \tag{10}$$

#### 4.2.4. Espectroscopia de reflectância difusa nas regiões do ultravioleta e visível (UV-Vis)

A técnica de caracterização ótica de absorção da radiação na região do ultravioleta (190–380 nm) e do visível (380–800 nm) é amplamente usada para caracterizar os catalisadores, em que a absorção de luz está diretamente relacionada com mudança no estado energético dos elétrons de valência que são promovidos de seu estado fundamental a estados de energia elevada. Uma vez que a absorção da radiação resulta da excitação dos elétrons participantes da ligação química, os comprimentos de onda  $\lambda$  dos picos de absorção podem ser relacionados com os tipos de ligações das espécies em estudo. Além disso, as transições relacionadas com os centros metálicos que envolvem metais da primeira e segunda série de transição (possuem elétrons em orbitais *d* parcialmente ocupados) ocorrem na faixa do visível e são denominadas transições *d*–*d*. Estes metais fazem parte da composição de diversos catalisadores e, portanto, o conhecimento dos estados de oxidação e da geometria de coordenação é de extrema importância no entendimento das propriedades e desempenho de um catalisador (SCHMAL, 2011).

As análises de espectroscopia de reflectância difusa nas regiões UV-Vis foram realizadas no Laboratório de Química do Departamento de Ciências Naturais (DCNAT) da Universidade Federal de São João del Rei no espectrofotômetro Shimadzu<sup>®</sup> UV-1700. A varredura foi realizada no intervalo de comprimento de onda:  $\lambda = 250-850$  nm, faixa que

inclui as regiões do ultravioleta e do visível (UV-Vis). Nestas análises, 10 mg de cada amostra foram misturadas com 500 mg de pastilhas de KBr.

#### 4.2.5. Microscopia eletrônica por varredura (MEV)

Nos materiais catalíticos, além da composição química e da estrutura cristalina, os aspectos morfológicos (tamanho, forma, distribuição do tamanho das partículas) são fatores que podem influenciar o comportamento físico-químico do mesmo. Sendo assim, as análises destes parâmetros tornam-se fundamentais.

As análises de MEV das amostras foram realizadas no Laboratório de Mecânica do Solos do Departamento de Engenharia de Transportes (DET) do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET), em um equipamento da marca SHIMADZU modelo IC-50 e microscópio SS-550 Superscan. As amostras foram suportadas em fita de carbono. As condições empregadas foram: tensão de aceleração de 5 kV, detector LEI (imagem composta por elétrons secundários e retro espalhados) e distância do detector à amostra (WD) de aproximadamente 7,30 mm.

#### 4.2.6. Fisissorção de nitrogênio $(N_2)$ – Determinação da área superficial específica (BET)

A técnica de fisissorção de gases sobre sólidos é usada na determinação das propriedades texturais de catalisadores, tais como área superficial e distribuição de tamanho de poros (SCHMAL, 2011). A área superficial específica pode influenciar na disponibilidade dos sítios ativos em catalisadores suportados. A adsorção dos reagentes e dessorção dos produtos são controladas pelo formato e dimensão dos poros, e esses fenômenos podem interferir na seletividade da reação catalítica. A determinação da área superficial específica dos catalisadores baseia-se no volume de nitrogênio adsorvido necessário para formar uma monocamada na superfície a ser analisada. Esse volume pode ser calculado a partir do volume de gás adsorvido em diversas pressões relativas p/p0, na temperatura do nitrogênio líquido (SCHMAL, 2011).

A área específica das amostras foi determinada por meio da técnica de adsorção e dessorção de nitrogênio (N<sub>2</sub>) a -196 °C, utilizando o equipamento Quantachrome Corporation NOVA – 1200, realizadas no laboratório do Departamento de Engenharia dos Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET). As amostras foram

submetidas a um tratamento térmico prévio, à temperatura de 90 °C, por 4 horas, sob fluxo de nitrogênio. Em seguida, a análise foi iniciada obtendo-se isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio para diferentes pressões relativas de N<sub>2</sub> na temperatura de condensação do N<sub>2,líquido</sub> (T = -196 °C). A distribuição de tamanho de poros foi determinada pelo método BJH (Barret, Joyner e Halenda). O volume total de poros foi determinado para a pressão relativa próxima a P/P<sub>0</sub> = 0,98.

## 4.3. Testes catalíticos

Os ensaios catalíticos foram realizados em batelada, em um reator cilíndrico de aço inox, do tipo autoclave, medindo 75 mm de diâmetro externo, 60 mm de diâmetro interno e 100 mm de altura, com 280 mL de volume, conforme mostra a Figura 24. Foram colocados dentro do reator 50 mg de catalisador ou suporte previamente reduzido juntamente com 1g de benzaldeído e 10 g de n-dodecano (diluente). O diluente foi escolhido de acordo com o ponto de ebulição elevado (~216°C) e boa estabilidade química, podendo ser recuperado após uma destilação simples. Ainda em temperatura ambiente, o reator foi purgado com pressão de H<sub>2</sub> de 4 atm e iniciou-se o aquecimento. O reator foi envolto em uma manta de aquecimento conectada a um controlador de temperatura. O reator foi aquecido até 220 °C e mantido a esta temperatura durante 6h. A pressão média da reação foi de 10 atm. A Tabela 7 mostra as condições dos testes catalíticos.



Figura 24 - Reator autoclave

Taxa de aquecimento	5 °C.min <sup>-1</sup>
Agitação	500 rpm
Temperatura de reação	220 °C
Pressão da reação	10 atm
Tempo de reação	6 horas

## Tabela 7- Condições dos Testes Catalíticos

Os produtos da reação foram retirados do reator e filtrados com auxílio de papel filtro para que o catalisador usado fosse removido. Os produtos foram analisados empregando um cromatógrafo (Agilient Technologies 7820A GC System Data Analysis and 35900E A/D Converter), com detector de ionização em chama (FID) e coluna capilar DB-1 (30m x 0,53mm x 3,00 $\mu$ m). Foram injetados 1  $\mu$ L das amostras para análise. O método de injeção de amostra é realizado através de microsseringas. A agulha da seringa perfura o septo que é feito de silicone, material resistente a altas temperaturas e a amostra é então introduzida no *liner*, que está a uma temperatura elevada, ajustada para a análise, após a amostra é volatizada e o seu conteúdo será introduzido na coluna pelo gás de arraste. As condições cromatográficas estão listadas na Tabela 8.

Tabela 8 -	Condições	Cromatog	ráficas
------------	-----------	----------	---------

Tipo de detector	FID	
Tipo de coluna	Capilar	
Temperatura de injeção	250 °C	
Temperatura inicial da coluna	50 °C	
Temperatura final da coluna	170 °C	
Taxa de aquecimento	10 °C/min	
Gás de arraste	Не	
Razão de Split	1/10	

Para quantificação de reagentes e produtos foi utilizado padrão externo. A atividade catalítica foi mensurada em função da conversão de benzaldeído (equação 11). No cálculo da seletividade aos produtos desejados foi utilizada a equação 12.

$$Conversão = \frac{\sum mol \, de \, produtos}{\sum mol \, de \, produtos + mol \, de \, benzaldeído} \ge 100$$
(11)

$$Seletividade = \frac{\sum mol \ do \ P \ desejado}{\sum mol \ de \ produtos} x \ 100$$
(12)

Estas análises foram realizadas no Laboratório de Engenharia Química da Universidade Federal de São João Del Rei, Campus Alto Paraopeba.

# 5. Resultados e discussão

Esta seção será dividida em duas partes distintas nas quais serão apresentados e discutidos os resultados obtidos nesse trabalho. A primeira parte discutirá os resultados das técnicas utilizadas para caracterizar os catalisadores e a segunda apresentará os resultados da avaliação catalítica dos materiais.

#### 5.1. Caracterização dos catalisadores

#### 5.1.1. Análise Termogravimétrica (TG/DTG)

A análise termogravimétrica da amostra Hbeta e das amostras de Hbeta impregnadas com sais de Ni e/ou Cu, foi realizada em atmosfera oxidante entre temperatura ambiente e 1000°C. A Figura 25 apresenta a análise termogravimétrica dos catalisadores: (a) Hbeta, (b) Cu10/Hbeta e (c) Ni10/Hbeta. Foi verificado uma perda de massa em torno de: 18%, 30% e 29%, respectivamente.

Para a Hbeta (Figura 25 (a)) a perda de massa ocorre em 3 faixas de temperatura. A perda de massa que ocorre abaixo da faixa de temperatura de 150 °C corresponde a água fisissorvida; a faixa de temperatura de 150-500 °C à dessorção da água ligada quimicamente e na faixa de 500 a 900 °C a decomposição dos resíduos fortemente adsorvidos nos sítios ácidos.

Para os catalisadores monometálicos (Figura 25: (b) e (c)), a perda de massa que ocorre abaixo da faixa de temperatura de 150 °C corresponde a água fisissorvida e a faixa de temperatura de 150-500 °C à dessorção da água ligada quimicamente. O estágio final (500-1000 °C) pode ser atribuído a decomposição dos resíduos restantes em NiO ou CuO.



**Figura 25**- Análise Termogravimétrica (TG e DTG) dos catalisadores:(a) Hbeta, (b) Cu10/Hbeta e (c) Ni10/Hbeta.

A análise termogravimétrica dos catalisadores bimetálicos é apresentada na Figura 26: (a) Ni10Cu2,5/Hbeta, (b) Ni10Cu5/Hbeta, (c) Ni10Cu7,5/Hbeta e (d) Ni10Cu10/Hbeta. Foi verificado uma perda de massa em torno de: 28 %, 38 %, 30 % e 32 %, respectivamente. Em todos eles também se observa perda de massa que ocorre abaixo da faixa de temperatura de 150 °C corresponde à água fisissorvida, e na faixa de temperatura de 150-500 °C atribuída à dessorção da água ligada quimicamente. O estágio final (500-1000 °C) pode ser atribuído a decomposição dos resíduos restantes em NiO e/ou CuO.

Com base nesses resultados, a calcinação das amostras impregnadas foi realizada a 600°C (com taxa de aquecimento de 5°C/min) durante 2 horas sobre fluxo de ar.



**Figura 26-** Análise Termogravimétrica (TG e DTG) dos catalisadores:(a) Ni10Cu2,5/Hbeta, (b) Ni10Cu5/Hbeta, (c) Ni10Cu7,5/Hbeta e (d) Ni10Cu10/Hbeta.

## 5.1.2. Difratometria de raios X (DRX)

A estrutura cristalina dos catalisadores e do suporte Hbeta, bem como o tamanho médio dos cristalitos, foram analisados por difração de raios X (DRX). Os difratogramas de raios X do suporte Hbeta e dos catalisadores são apresentados na Figura 27.

A identificação das estruturas cristalinas foi realizada com base na comparação dos difratogramas em estudo com o banco de dados JCPDS para espécies sólidas (JCPDS, 1994). Os picos mais intensos que caracterizam a zeólita Hbeta estão em  $2\Theta = 7,4^{\circ}$  e 22,4°. Ao se comparar o difratogramas da zeólita Hbeta com os dados descritos por MALVESTI *et al.* (2009) e LONGATI *et al.* (2014), é possível observar que se trata da zeólita beta cristalina e não se observa a presença de outras estruturas cristalinas. Esses picos foram observados em

todas as amostras, indicando que a impregnação dos metais e o tratamento térmico não mudaram a estrutura cristalina do suporte Hbeta.



**Figura 27** - Difratogramas a alto ângulo para o suporte, Hbeta, e para os catalisadores Ni10/Hbeta, Cu10/Hbeta, Ni10Cu2,5/Hbeta, Ni10Cu5/Hbeta, Ni10Cu7,5/Hbeta e Ni10Cu10/Hbeta.

Nos difratogramas dos catalisadores pode-se observar a presença de óxido de níquel e/ou óxido de cobre, formados após a calcinação das amostras.

Sabe-se que, na ausência do suporte, a decomposição do Nitrato de Níquel II leva a formação de NiO (ASHOK *et al.*, 2015). No catalisador Ni10/Hbeta os principais picos identificados, referentes a estrutura cúbica de face centrada do óxido de níquel, estão em  $2\Theta = 37,3^{\circ}$ ; 43,3°; 64,8°. Esses picos confirmam a presença de NiO (Ficha nº 78-0423, JCPDS, 1994).

No catalisador Cu10/Hbeta, os principais picos identificados foram  $2\Theta = 35,4^{\circ}$ ; 38,7°; 63°; os quais podem ser atribuídos ao óxido de cobre (Ficha nº 80-1917, JCPDS, 1994). Estes resultados estão de acordo com ASHOK *et al.* (2015) e LEITE *et al.* (2013) que estudaram a decomposição do nitrato de cobre, na ausência do suporte, as temperaturas de 300 a 1000°C, e observaram a formação de óxido de cobre.

Nos difratogramas referentes aos catalisadores bimetálicos os principais picos do NiO e CuO também foram identificados. Nota-se em todos os catalisadores contendo Níquel os principais picos referentes ao NiO,  $2\Theta = 37,3^{\circ}$ ;  $43,3^{\circ}$ ;  $64,8^{\circ}$ , característicos da estrutura cúbica de face centrada (fcc) do óxido de níquel (Ficha nº 78-0423, JCPDS, 1994). Os picos identificados em  $2\Theta = 35,4^{\circ}$ ;  $38,7^{\circ}$ ;  $63^{\circ}$ ; podem ser atribuídos ao óxido de cobre (Ficha nº 80-1917, JCPDS, 1994). Nota-se que esses picos ficaram ligeiramente mais intensos nos catalisadores com maior teor de cobre.

Na Tabela 9 são apresentados os valores para os diâmetros médios dos cristalitos calculados a partir da equação de Scherrer. Esses diâmetros médios (D) foram calculados através dos picos mais intensos do NiO (43,3°), CuO (35,4°) e Hbeta (22,4°) utilizando-se a largura a meia altura do pico (FWHM).

Catalisador	20		FWHM			D (nm)	
	20	NiO	CuO	Hbeta	NiO	CuO	Hbeta
Hbeta	22,39	-	-	0,54	-	-	16,87
Ni10/Hbeta	43,3	0,56	-	0,54	15,96	-	16,87
Cu10/Hbeta	35,5	-	0,35	0,57	-	24,92	13,93
Ni10Cu2,5/Hbeta	43,3	0,84	0,14	0,54	10,64	59,12	16,87
Ni10Cu5/Hbeta	43,09	1,03	0,16	0,55	8,67	51,73	14,44
Ni10Cu7,5/Hbeta	43,13	1,05	0,21	0,55	8,50	39,41	14,44
Ni10Cu10/Hbeta	43,3	1,21	0,30	0,54	7,38	27,58	16,87

Tabela 9 - Diâmetro médio dos cristalitos de NiO, CuO e da Hbeta.

A ordem crescente do tamanho dos cristalitos de NiO foi: Ni10Cu10/Hbeta < Ni10Cu7,5/Hbeta < Ni10Cu5/Hbeta < Ni10Cu2,5/Hbeta < Ni10/Hbeta.

Nota-se que a adição do promotor Cu reduz os diâmetros médios dos cristalitos de NiO. Pode-se, também, observar que quanto maior o teor do promotor adicionado menor o tamanho do cristalito, podendo-se inferir que a adição de Cu contribui para uma melhor dispersão do óxido de níquel. O tamanho médio dos cristalitos está relacionado a dispersão: quanto maior a dispersão, menor o tamanho médio dos cristalitos (SCHMAL, 2011). Isto sugere que a adição de Cu previne o processo de sinterização (GUO *et al.*, 2004; NOGUEIRA, 2014). Segundo ALIPOUR *et al.* (2014b) a adição de promotores também diminui a área superficial e o volume de poro.

Na Tabela 9 observa-se também que o diâmetro dos cristalitos de CuO diminui com o aumento do teor adicionado e o diâmetro dos cristalitos da Hbeta permanece praticamente inalterado com a impregnação.

Esperava-se que um aumento no teor de Cu provocasse um aumento na intensidade de seus picos principais (35,4° e 38,7°), fato que pode ser ligeiramente observado. O aumento na intensidade do pico sugere uma melhor formação de cristais (NOGUEIRA, 2014).

## 5.1.3. Redução com $H_2$ a temperatura programada (RTP)

A redução à temperatura programada (RTP) permite determinar as fases redutíveis do material. Os perfis obtidos por esta técnica apresentam uma série de picos, em que, cada pico representa um processo de redução de uma determinada espécie oxidada (SCHMAL, 2011). Na Figura 28 são apresentados os perfis de RTP-H<sub>2</sub> dos catalisadores e do suporte Hbeta.

Como se pode observar na Figura 28, o suporte Hbeta não apresenta picos de redução na faixa de temperatura de 25 a 1000 °C. Portanto, o consumo de hidrogênio observado pelos catalisadores refere-se somente à redução dos óxidos (NiO e CuO) presentes na superfície da Hbeta.

No perfil de RTP-H<sub>2</sub> do catalisador Cu10/Hbeta, observa-se um único pico a 231 °C. Esse estágio de redução, de acordo com dados da literatura, indica que a redução do CuO para Cu<sup>0</sup> ocorre em apenas uma etapa (KHROMOVA *et al.*, 2014). A redução do CuO ocorre de acordo com a equação 13:

$$CuO + H_2 \rightarrow Cu^0 + H_2O \tag{13}$$

As espécies redutíveis de NiO são geralmente divididas em três tipos  $\alpha$ ,  $\beta \in \gamma$  (KOO *et al.*, 2008). Os picos de redução localizados em baixas temperaturas (300 - 500 °C) são atribuídos a espécie de Ni do tipo  $\alpha$ , com fraca interação com o suporte. Os picos localizados em temperaturas entre 500 e 700 °C são atribuídos a espécie de NiO do tipo  $\beta$ , em média interação com o suporte. Já picos de redução localizados entre 700 e 900 °C são denominadas espécies de Ni do tipo  $\gamma$ , referente ao espinélio de Ni ou NiO fortemente ligado ao suporte. Tendo em vista o exposto acima, observa-se que o catalisador contendo níquel apresentou um pico a 330 °C e outro a 550 °C referentes as espécies de Ni com fraca e média interação com o suporte.



**Figura 28**- Perfis de RTP-H<sub>2</sub> do suporte Hbeta e dos catalisadores Ni10/Hbeta, Cu10/Hbeta, Ni10Cu2,5/Hbeta, Ni10Cu5/Hbeta, Ni10Cu7,5/Hbeta e Ni10Cu10/Hbeta. Condições de operação: 10 °C.min<sup>-1</sup>, fluxo de H<sub>2</sub>/Ar e de argônio: 30 mL.min<sup>-1</sup>, massa de amostra: 100 mg.

A redução do NiO ocorre de acordo com a equação 14:

$$NiO + H_2 \rightarrow Ni^0 + H_2O \tag{14}$$

É importante ressaltar, que esses resultados corroboram os dados de DRX apresentados na Figura 27, na qual observaram-se picos de difração em  $2\Theta$ = 37,3°; 43,3°; 64,8° referentes a espécies de NiO, confirmando assim a presença de espécies de NiO relativamente "livres" na superfície da Hbeta.

No perfil do catalisador Ni10Cu2,5/Hbeta observa-se dois picos de redução em 315 ° e 510 °C referentes as espécies de NiO do tipo  $\alpha$  e  $\beta$ . Neste catalisador não se observa picos referentes ao CuO, devido ao baixo teor de cobre nesse catalisador.

Nos perfis dos catalisadores Ni10Cu5/Hbeta e Ni10Cu7,5/Hbeta observam-se dois picos em 309 ° e 494 ° e 270 ° e 440 °C, respectivamente. Tais picos são atribuídos a redução

das espécies de NiO do tipo  $\alpha$  e  $\beta$ . Observa-se também um ombro em 230 °C para o primeiro, e 207 °C para o segundo, ombros estes atribuídos a redução do CuO para Cu<sup>0</sup>.

No perfil do catalisador Ni10Cu10/Hbeta identifica-se consumo de H<sub>2</sub> em 207 °; 231°; 264 °C referentes à redução do CuO, a redução de NiO de fraca interação com suporte e NiO com média interação com o suporte, respectivamente.

A partir da Figura 28 é possível observar, para os catalisadores com teor mais elevado de metais sobre o suporte, o aumento da intensidade dos picos de consumo de hidrogênio visto que neste caso é necessária uma maior quantidade de hidrogênio para que os óxidos metálicos sejam reduzidos (ARDIYANTI *et al.*, 2012). As análises obtidas por RTP-H<sub>2</sub> corroboram com as informações obtidas no DRX, em que se observa uma melhor resolução dos ângulos de difração referentes a CuO com o aumento do teor de Cu.

Ao observar os perfis dos catalisadores bimetálicos nota-se que eles são mais facilmente redutíveis do que o monometálico Ni. Mesmo em baixos teores, o Cu pode influenciar significantemente na etapa de redução, como pode ser visto no perfil do catalisador Ni10Cu2,5/Hbeta, em que a adição de 2,5 % em massa de Cu desloca o pico referente a médias interações com o suporte para 510 °C quando comparado com o Ni10/Hbeta (550 °C).

Este efeito fica mais evidente para os catalisadores Ni10Cu5/Hbeta, Ni10Cu7,5/Hbeta e Ni10Cu10/Hbeta em que o pico de redução do NiO do tipo  $\beta$  reduz para temperaturas mais baixas (494 °,440 ° e 264 °C respectivamente). Os resultados estão de acordo com os recentes trabalhos de LOE *et al.* (2016) e KHROMOVA *et al.* (2014) que também observaram que a posição do pico de consumo máximo de hidrogênio para os catalisadores bimetálicos depende do teor de cobre; os maiores teores de cobre conduzem a temperaturas de redução menores.

Uma primeira hipótese para explicar esse deslocamento dos picos para menores temperaturas de redução seria que a adição do cobre diminuiu o tamanho da partícula, conforme observado pelas análises de DRX, o que sugere um aumento na superfície de contato e, consequentemente, uma maior facilidade para que o hidrogênio "ataque" a partícula e reduza-a.

Segundo KHROMOVA *et al.* (2014), a adição do Cu nos catalisadores de Ni resultam em significativas mudanças na atividade catalítica e na seletividade quando comparado com os catalisadores de Ni monometálico. As mudanças na atividade catalítica estariam associadas a mudanças nas propriedades eletrônicas do componente ativo do catalisador, com o efeito da geometria, ou com a combinação desses efeitos. Segundo a teoria de bandas de elétrons, um metal do grupo VIII, como o níquel, possui o subnível *d* incompleto, e um metal como o

cobre (grupo 1B) possui o subnível d completo. Portanto, a substituição de átomos de Ni por Cu pode resultar no preenchimento da zona d e significativas mudanças na atividade catalítica.

MAIA *et al.* (2007) atribuem que o aumento de teor de cobre ocasiona uma diminuição na temperatura de redução das espécies óxidas de níquel, fato associado a um efeito de "*spillover*" de H<sup>+</sup> gerado sobre a superfície do cobre já reduzido. O efeito "*spillover*" do hidrogênio consiste na adsorção e dissociação do hidrogênio na superfície de um metal formando átomos de hidrogênio. Esses átomos migram para superfícies adjacentes ao metal e podem causar a sua redução. Esse efeito, que na literatura era conhecido por ocorrer apenas na presença sítios metálicos, foi reportado por TAKEGUCHI *et al.* (2001), que o mesmo pode ocorrer na presença da fase oxidada de um metal, como o CuO. Desse modo, acredita-se que este efeito esteja influenciando a redução dos catalisadores sintetizados.

A Tabela 10 mostra os dados obtidos de consumo de  $H_2$  teórico, consumo de  $H_2$  real e grau de redução. Para o cálculo do consumo de  $H_2$  real utilizou-se os valores encontrados de área para cada catalisador, em comparação com o padrão de CuO preparado. Já para o cálculo do consumo teórico de  $H_2$  fez-se cálculos estequiométricos de acordo com a quantidade de NiO adicionada em cada catalisador.

Catalisador	Consumo de H <sub>2</sub> Real (10 <sup>-4</sup> mol)		Consumo de H <sub>2</sub> Teórico (10 <sup>-4</sup> mol)		Grau de Redução	
					(%	)
	NiO	CuO	NiO	CuO	NiO	CuO
Hbeta	-	-	-	-	-	-
Ni10/ Hbeta	1,066	-	1,341	-	79,49	-
Cu10/ Hbeta	-	1,261	-	1,261	-	100
Ni10Cu2,5/ Hbeta	1,079	-	1,340	0,313	80,52	0
Ni10Cu5/ Hbeta	1,194	0,049	1,341	0,628	89,03	7,8
Ni10Cu7,5/ Hbeta	1,234	0,122	1,341	0,942	92,02	12,9
Ni10Cu10/ Hbeta	1,272	0,592	1,342	1,260	94,78	46,9

**Tabela 10 -** Consumo de H<sub>2</sub> e Grau de redução nos ensaios de RTP.

A análise da Tabela 10 está de acordo com os resultados apresentados por KHROMOVA *et al.* (2014), que observou que o aumento no teor de cobre contribui para a redução do NiO. O catalisador Ni10Cu10/Hbeta apresentou maior grau de redução (94,78%).

Nos trabalhos de ROBERTSON *et al.* (1975) e KHROMOVA *et al.* (2014) a maior facilidade de redução foi atribuída à energia molar livre de redução, -12,31 kJ/mol a 25 °C para o NiO e -100,65 kJ/mol a 25 °C para CuO. MAIA *et al.* (2007) também obtiveram resultados semelhantes em que o aumento de teor de cobre ocasionou uma diminuição na temperatura de redução das espécies óxidas de níquel, o que atribuiu a um efeito de "*spillover*" de H<sup>+</sup> gerado sobre a superfície do cobre já reduzido.

Com relação ao CuO, os resultados de consumo de  $H_2$  encontrados, que expressam a quantidade de CuO reduzido, são coerentes com a quantidade de CuO presente em cada amostra, ou seja, as amostras com maiores quantidades de CuO são as amostras que possuem os maiores consumos de  $H_2$  no RTP.

#### 5.1.4. Espectroscopia por refletância difusa na região do ultravioleta e do visível (UV-vis)

Com o objetivo de se obter dados complementares sobre os estados de oxidação e da geometria de coordenação dos metais para ajudar no entendimento das propriedades e desempenho dos catalisadores foram realizadas análises de espectroscopia de reflectância difusa nas regiões do ultravioleta e visível (UV-Vis). Os espectros obtidos pela técnica para os catalisadores e suporte encontram-se ilustrados na Figura 29.

De acordo com a análise da Figura 29 pode-se observar que o suporte Hbeta apresenta bandas na região do ultravioleta (190-380 nm), enquanto os catalisadores apresentam, além das bandas na região do ultravioleta, bandas na região do visível (380 - 800 nm).

Em geral, os espectros de compostos de metais de transição d, em solução ou no estado sólido (policristalino) são constituídos por um conjunto de bandas fracas, geralmente largas situadas em valores altos de comprimentos de onda  $\lambda$ , entre 350 - 700 nm. Tais bandas são atribuídas a transições d-d. Por outro lado, em valores mais baixos de comprimentos de onda, geralmente menores que 350 nm, são observadas bandas mais intensas, correspondentes a transições eletrônicas permitidas, ou seja, às bandas de transferência de carga (SCHMAL, 2011).

O espectro do suporte Hbeta apresenta duas bandas em 216 e 275 nm. Estes resultados estão de acordo com NARESH *et al.* (2016) que estudaram a decomposição catalítica do metano utilizando catalisadores de Ni e Cu suportados em zeólita Hbeta.



Figura 29 - Espectros de absorbância nas regiões UV-Vis para o suporte e para os catalisadores.

As bandas em 280 e 440 nm, presentes nos catalisadores Ni10/Hbeta, Ni10Cu2,5/Hbeta, Ni10Cu5/Hbeta, Ni10Cu10/Hbeta podem ser atribuídas à transferência de carga metal-ligante (Ni<sup>+2</sup>  $\leftarrow$  O<sup>-2</sup>) e a transição d-d do níquel, respectivamente (NARESH *et al.*, 2016; SOUZA, 2009). Este espectro está de acordo com os dados reportados na literatura para catalisadores de Ni após calcinação e é referente à presença de espécies de Ni<sup>+2</sup> em geometria octaédrica. Os espectros desses catalisadores apresentaram as mesmas bandas de absorção porém quanto maior o teor de cobre, maior serão as transições eletrônicas devido a absorção da radiação ultravioleta (SOARES, 2012).

Para o catalisador Cu10/Hbeta identifica-se uma banda centrada em 345 nm e outra em 780 nm, a primeira pode ser atribuída a transferência de carga (Cu<sup>+2</sup>  $\leftarrow$  O<sup>-2</sup>) e a segunda a transição d-d do cobre em coordenação octaédrica , como descrito por SREBOWATA *et al.* (2014).

ŚRĘBOWATA *et al.* (2014) atribuiu, para os catalisadores bimetálicos, que a presença da banda em 440 nm está, possivelmente, relacionada à transições de Ni<sup>+2</sup> octaédricas ou atribuídas a transições de (Cu<sup>+2</sup>  $\leftarrow$  O<sup>-2</sup>) e / ou transições d-d de Cu<sup>+2</sup>, sugerindo a formação de Ni<sup>+2</sup> e / ou Cu<sup>+2</sup>.

#### 5.1.5. Microscopia eletrônica por varredura (MEV)

Com o objetivo de se obter uma visão geral do material estudado foram realizadas as análises de microscopia eletrônica por varredura. A MEV é uma técnica substancialmente qualitativa, mas com a vantagem de fornecer a imagem do sólido em estudo. É usada para estudar catalisadores e obter informações sobre a forma, o tamanho, homogeneidade, presença de compostos amorfos e cristalinos.

As micrografias do suporte e dos catalisadores são apresentadas nas Figuras 30 e 31. Pode-se observar que tratam-se de imagens típicas da zeólita Hbeta compactas e irregulares, como observado em trabalhos recentes de WANG et al. (2017) e ZHU et al. (2011), com partículas bem dispersas de Ni e Cu, contudo não é possível distingui-las.

A análise das imagens obtidas por MEV corroboram com as informações obtidas no DRX, em que se observa que a adição dos metais Ni e/ou Cu não modificaram a estrutura do suporte Hbeta.



TM3000\_7970 CEFET-MG - DET

TM3000 7961 D5.8 x1.2k 50 um CEFET-MG - DET

x400 200 um



CEFET-MG - DET

Figura 30- Micrografias do suporte e dos catalisadores: (a) Hbeta, (b) Cu10/Hbeta e (c) Ni10/Hbeta.



**Figura 31** - Micrografias do suporte e dos catalisadores: (a) Ni10Cu2,5/Hbeta, (b) Ni10Cu5/Hbeta, (c) Ni10Cu7,5/Hbeta e (d) Ni10Cu10/Hbeta.

#### 5.1.6. Fisissorção de $N_2$ - Determinação da área superficial específica (BET)

A determinação da área superficial específica é muito importante para compreender o comportamento do catalisador, uma vez que a dimensão das partículas/porosidade tem uma influência direta sobre o número e acessibilidade dos centros ativos. A Tabela 11 apresenta os valores de áreas superficiais específicas obtidas através do método B.E.T para os catalisadores Hbeta, Ni10/Hbeta, Ni10Cu2,5/Hbeta, Ni10Cu5/Hbeta e Ni10Cu7,5/Hbeta. Para os catalisadores Cu10/Hbeta e Ni10Cu10/Hbeta não foi possível obter as áreas superficiais específicas no equipamento.

Catalisador	Área superficial (m²/g)	
Hbeta	392,9	
Ni10/Hbeta	378,0	
Cu10/Hbeta	-	
Ni10Cu2,5/Hbeta	353,7	
Ni10Cu5/Hbeta	304,2	
Ni10Cu7,5/Hbeta	300,2	
Ni10Cu10/Hbeta	-	

 Tabela 11 - Área superficial específica do suporte e catalisadores.

Pela análise da Tabela 11, observa-se que a área superficial (BET) da zeólita Hbeta foi de 393,9 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. O resultado exibiu boa concordância com os apresentados na literatura para a zeólita beta (CAMBLOR *et al.*, 1998; OLIVEIRA *et al.*, 2004).

Para os catalisadores bimetálicos, quando comparados com o catalisador Ni10/Hbeta, observa-se que com o aumento do teor de Cu há uma redução na área específica dos catalisadores. Os resultados estão coerentes com os trabalhos recentes de NOGUEIRA (2014) e ALIPOUR *et al.* (2014a), os quais atribuíram essa diminuição na área superficial ao preenchimento dos poros do suporte catalítico. Esses resultados corroboram com os dados dos diâmetros médios dos cristalitos de CuO obtidos por DRX, o que indica a formação de partículas relativamente grandes de CuO, as quais podem se depositar sobre a superfície do suporte aumentando sua densidade e causar o bloqueio parcial dos poros. Para os catalisadores Ni10Cu2,5/Hbeta e Ni10Cu5/Hbeta essa redução na área superficial específica foi mais acentuada quando comparada ao catalisador Ni10Cu7,5/Hbeta, fato que pode ser justificado pelo maior diâmetro médio dos cristalitos para os dois primeiros, como observado na Tabela 9 dos diâmetros médios dos cristalitos obtidos por DRX.

#### 5.2. Avaliação catalítica

Os testes catalíticos foram realizados para avaliar a conversão e seletividade dos catalisadores na reação de hidrodesoxigenação do benzaldeído. O benzaldeído tem sido estudado como composto modelo, uma vez que a segunda geração de biomassa é formada principalmente por compostos oxigenados aromáticos. As reações ocorreram no reator

autoclave em batelada e as alíquotas foram refrigeradas em geladeira para posteriormente serem analisadas por cromatografia gasosa.

A atividade catalítica foi determinada a partir da conversão do benzaldeído presente na mistura reacional. A utilização dos catalisadores de níquel e/ou cobre na conversão do benzaldeído resultou na formação de álcool benzílico, tolueno e benzeno. Segundo a literatura obtidos, como: benzil, ciclohexanometanol, outros produtos também podem ser benzenometanol, benzilmetiléter e dimetilacetalbenazaldeído (CHEN, 2013: PROCHÁZKOVÁ et al., 2007). Para os catalisadores utilizados nesse estudo não foi possível observar a formação destes compostos, segundo CHEN (2013), não há formação desses produtos quando a reação ocorre em temperaturas maiores que 200 °C. A Tabela 12 apresenta os resultados da conversão do benzaldeído nas reações HDO para cada catalisador utilizado e as seletividades aos produtos formados.

Catalisador	Conversão (%)	Seletividade (%)			
	Benzaldeído	Tolueno	Benzeno	Álcool Benzílico	-
Hbeta	11,96	79,10	6,05	14,85	•
Ni10/ Hbeta	26,21	72,01	21,79	6,21	
Cu10/ Hbeta	21,64	83,85	10,93	5,22	
Ni10Cu2,5/ Hbeta	28,55	87,69	6,28	6,02	
Ni10Cu5/ Hbeta	42,18	97,44	1,39	1,17	
Ni10Cu7,5/ Hbeta	84,73	91,00	7,69	1,30	
Ni10Cu10/ Hbeta	85,21	62,18	8,87	28,94	

**Tabela 12-** Conversão e seletividade da reação de HDO do benzaldeído para os catalisadores e suporte.

As conversões na reação de HDO do benzaldeído apresentaram a seguinte ordem: Ni10Cu10/Hbeta ≈ Ni10Cu7,5/Hbeta > Ni10Cu5/Hbeta > Ni10Cu2,5/Hbeta > Ni10/Hbeta > Cu10/Hbeta > Hbeta. Os resultados mostram que a menor conversão de benzaldeído é observada para o suporte Hbeta (11,96 %) e, a presença de níquel e/ou cobre nos catalisadores contribui para o aumento da conversão. Tal resultado era esperado uma vez que diversos autores reportam que as reações HDO devem ser catalisadas por catalisadores heterogêneos bifuncionais, no qual o metal de transição é responsável por ativar o hidrogênio, enquanto o suporte ativa os grupos oxigenados (MORTENSEN et al., 2011; PROCHÁZKOVÁ et al., 2007; YAKOVLEV et al., 2009).

Observam-se conversões maiores com os catalisadores bimetálicos do que com os catalisadores monometálicos, resultado que está de acordo com trabalhos recentes (ARDIYANTI *et al.*, 2012; KHROMOVA *et al.*, 2014). ARDIYANTI *et al.* (2012) investigaram a HDO catalítica do anisol utilizando catalisadores de Ni - Cu suportados em  $\delta$  - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. O aumento da atividade dos catalisadores bimetálicos foi atribuído à incorporação de menores quantidades de níquel ao suporte quando o cobre está presente e, como resultado menor formação de espinélio, quando comparado com o catalisador monometálico de níquel.

ZHANG *et al.* (2013) avaliaram a atividade de catalisadores Ni e NiCu suportados em SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> e SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> no processo de HDO do fenol. Segundo os autores a presença do cobre melhorou a dispersão das partículas metálicas de Ni sobre o suporte e bons rendimentos de conversão (em torno de 80%) para hidrocarbonetos cíclicos foram obtidos devido à boa interação suporte-metal e a seu caráter ácido. As análises de DRX e TPR apresentadas na sessão 5.1.1 e 5.1.2 corroboram com os resultados obtidos por ARDIYANTI *et al.* (2012) e ZHANG *et al.* (2013), onde a adição do cobre reduziu o tamanho do cristalito de Ni, sugerindo que as partículas estão mais dispersas sobre o suporte.

Um parâmetro utilizado para quantificar a atividade de um catalisador é a frequência de renovação (*turnover frequency*, TOF), f, o qual corresponde ao número de moléculas que reagem por sítio ativo por unidade de tempo, nas condições experimentais (FOGLER, 2012). No presente trabalho foi feita uma estimativa do TOF com base: no número de mols de benzaldeído convertidos pela reação de HDO; no número de mols de NiXCuY (onde X e Y representam a fração mássica de Ni e Cu, respectivamente) presente em 2 g dos materiais sintetizados e no tempo total de reação monitorado (21.600s). Utilizou-se a Equação 15 para determinar o valor de f de acordo com os dados experimentais obtidos. Os resultados dos cálculos feitos encontram-se dispostos na Tabela 13.

$$f = \frac{\text{mols de benzaldeído convertidos}}{\text{mols de NiXCuY.21600s}}$$
(15)

Uma tendência uniforme é notada nos dados apresentados na Tabela 13. É perceptível que o maior valor de TOF está associado ao material que apresenta o maior teor mássico do metal, com exceção para o catalisador Ni10Cu10, fato que pode estar relacionado à maior quantidade de sítios ácidos totais presentes no catalisador (TAVARES, 2013). Os resultados do TOF corroboram com as conversões obtidas pela Equação 11, onde os catalisadores
Ni10Cu7,5 e Ni10Cu10 apresentam os melhores desempenhos de conversão do composto modelo. O maior valor do TOF foi encontrado para o catalisador Ni10Cu7,5/Hbeta confirmando a maior disponibilidade de sitios ativos sobre a superficie do suporte desse catalisador.

Catalisador	$f(\mathbf{TOF})(\mathbf{s}^{-1})$	
Hbeta	0	
Ni10/Hbeta	4,27 x 10 <sup>-5</sup>	
Cu10/Hbeta	3,75 x 10 <sup>-5</sup>	
Ni10Cu2,5/Hbeta	3,76 x 10 <sup>-5</sup>	
Ni10Cu5/Hbeta	4,68 x 10 <sup>-5</sup>	
Ni10Cu7,5/Hbeta	8,21 x 10 <sup>-5</sup>	
Ni10Cu10/Hbeta	7,15 x 10 <sup>-5</sup>	

**Tabela 13.** Valores da frequência de renovação, *f*, para os materiais sintetizados

Analisando-se a seletividade, os resultados sugerem que, a reação de HDO sobre os catalisadores está ocorrendo pela rota de hidrogenação seguida de hidrogenólise (conforme apresentado na Figura 8 do **item 2.5.2**), uma vez que se observa a formação do intermediário álcool benzílico. A rota de hidrogenólise direta também pode estar ocorrendo de forma paralela, pois, em geral, a literatura relata que a hidrogenação ocorre sobre sítios metálicos e o suporte Hbeta apresentou alta seletividade a tolueno. Supõe-se então que parte desse tolueno está sendo produzido pela rota de hidrogenação seguida de hidrogenólise e outra parte por hidrogenólise direta, devido ao caráter ácido da zeólita.

Pela análise dos resultados percebe-se, também, que a adição de cobre favorece a produção de tolueno em detrimento a benzeno. A maior seletividade a tolueno pode estar associada ao fato de que a reação de HDO, na presença de cobre, ocorre paralelamente por hidrogenólise e hidrogenação seguida de hidrogenólise. O cobre pode estar aumentando a conversão pela rota de hidrogenólise direta e produzindo maior quantidade de tolueno. Segundo CHEN (2013), no beneficiamento de bio-óleo é desejável apenas promover a hidrogenólise dos grupos carbonila para ligações saturadas C-C e evitar a hidrogenação de anéis aromáticos, porque a hidronegação destes diminui a octanagem dos combustíveis produzidos e resulta em consumo de hidrogênio indesejado. Portanto, o benzeno e o tolueno são considerados os produtos mais valiosos da hidrodeoxigenação de benzaldeído. O benzeno

é formado diretamente a partir de benzaldeído através da adsorção de benzaldeído em locais ácidos e subsequente dissociação da banda C-C em locais metálicos, enquanto o tolueno pode resultar da conversão subsequente do álcool e hidrogenólise do benzaldeído (CHEN, 2013).

É importante ressaltar que a temperatura da reação influência de maneira significativa na atividade catalítica dos catalisadores. SAADI *et al.* (2006) têm reportado em seus trabalhos a produção preferencial de álcool benzílico para catalisadores de Ni e Cu suportados em baixas temperaturas de reação (< 100 °C) e a ocorrência de tolueno em temperaturas maiores (> 110 °C). Segundo LI *et al.* (2014), em baixas temperaturas reacionais, espécies oxigenadas formadas como intermediários, interagem fortemente com os sítios metálicos ativos atuando como inibidores ocasionando baixa atividade. Em altas temperaturas estas espécies intermediárias são facilmente decompostas e os sítios metálicos se tornam mais ativos.

As propriedades ácido-base também são fundamentais para uma boa atividade catalítica e seletividade ao produto desejado. Segundo TAVARES (2013), a maior conversão na reação de HDO pode estar relacionada à maior quantidade de sítios ácidos totais presentes no catalisador. Maior seletividade a tolueno em relação a benzeno também foi observada por CHEN (2013), que avaliou propriedades ácido-base no HDO do benzaldeído. O autor relatou que uma maior seletividade a tolueno ocorre em catalisadores mais ácidos. SANKARANARAYANAN *et al.* (2015), destacaram que a combinação dos sítios metálicos do Níquel e sítios ácidos do suporte apresentam as condições ideais para boas conversões nas reações de HDO. Segundo ARDIYANTI *et al.* (2012) e KHROMOVA *et al.* (2014) a adição do metal Cu melhora a atividade dos catalisadores à base de Ni aumentando a conversão e a seletividade a produtos desoxigenados.

Como esperado, o catalisador Ni10Cu10/Hbeta apresentou maior conversão (85,21 %) de benzaldeído, uma vez que possui a maior concentração de fase ativa. Contudo, não é o catalisador mais indicado para a HDO, apresentando seletividade a álcool benzílico de 28,9 %.

O catalisador Ni10Cu7,5/Hbeta apresentou o melhor desempenho, com uma conversão de benzaldeído de 84,73 % e seletividade a tolueno de 91 % e a benzeno de 7,69 %. A redução na produção de tolueno no catalisador Ni10Cu10/Hbeta em relação ao catalisador Ni10Cu7,5/Hbeta pode ser atribuida à redução excessiva na quantidade de sítios ácidos, uma vez que estudos relatam que o cobre diminui a acidez do suporte Hbeta (TAVARES, 2013).

Dois fatores são fundamentais para uma boa atividade catalítica na reação em estudo: a acidez do catalisador e o efeito sinergético entre Ni e Cu (esse último atribuído a um efeito de "*spillover*" de H<sup>+</sup>). Como observado na avaliação catalítica o "ponto ótimo" de adição de Cu no catalisador é de 7,5 % (em massa); uma vez que maiores concentrações de cobre podem diminuir a quantidade de sítios ácidos no catalisador, diminuindo a seletividade a produtos desoxigenados. Os resultados mostram que Ni10Cu7,5/Hbeta é um catalisador promissor para a HDO do benzaldeído e que a adição do cobre melhora a perfomance dos catalisadores de Ni10/Hbeta na reação de HDO.

É importante ressaltar que os catalisadores utilizados apresentaram grau de desoxigenação equivalente aos tradicionais catalisadores sulfetados e catalisadores de metais nobres. Frente a catalisadores sulfetados, a grande vantagem é não apresentar o enxofre, um contaminante, que precisa ser removido ao final do processo, evitando gastos com a sua remoção. Frente aos catalisadores de metais nobres a grande vantagem é o menor custo e maior abundância dos metais utilizados (Ni e Cu).

#### 6. Conclusões

Com base nos resultados apresentados, nas condições utilizadas, pode-se concluir que os catalisadores preparados pelo método de impregnação incipiente e calcinados levaram à formação de óxido de níquel (NiO) e óxido de cobre (CuO), conforme observado por difratometria de raios X. Por DRX foi possível confirmar, também, que a carga de metal no catalisador e o tratamento térmico não mudaram a estrutura do suporte Hbeta.

Através das análises de TG/DTG foi possível observar perdas de massa de 18 % para o suporte e de cerca de 30 % para os demais catalisadores. Com as informações da TG/DTG escolheu-se a temperatura de calcinação utilizada na síntese que garantiria a formação dos óxidos de níquel e/ou cobre.

As análises de RTP-H<sub>2</sub> mostraram que o consumo de hidrogênio observado para os catalisadores refere-se à redução dos óxidos (NiO e/ou CuO) presentes na superfície da Hbeta. Observou-se que os catalisadores bimetálicos são mais facilmente redutíveis do que o monometálico Ni. A adição do cobre diminuiu o tamanho da partícula, o que sugere um aumento na superfície de contato, e consequentemente uma maior facilidade para a redução. As análises de DRX e TPR comprovaram que ocorreu redução no tamanho da partícula ao adicionar cobre. Esse fenômeno também pode ser atribuído à habilidade do cobre em ativar o H<sub>2</sub> e "espalhá-lo" sobre o suporte, facilitando a redução do NiO (*spillover* de H<sub>2</sub>) e justificando o melhor desempenho dos catalisadores bimetálicos.

Por meio dos espectros obtidos nas regiões UV-Vis foi possível constatar a presença de espécies metálicas NiO e CuO nos catalisadores preparados e que o níquel e o cobre suportados na Hbeta apresentam geometria octaédrica.

As micrografias obtidas pelas análises de MEV mostraram que se tratam de imagens típicas da zeólita Hbeta e que a adição dos metais Ni e/ou Cu não modificaram a estrutura do suporte Hbeta, como também observado pela DRX.

As análises de área superficial (BET) da zeólita Hbeta indicaram área superficial de 393,967 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. O resultado exibiu boa concordância com os dados apresentados na literatura. Para os catalisadores bimetálicos, quando comparados com o catalisador Ni10/Hbeta,

observa-se que com o aumento do teor de Cu há uma redução na área específica dos catalisadores.

As conversões na reação de HDO de benzaldeído apresentaram a seguinte ordem: Ni10Cu10/Hbeta  $\approx$  Ni10Cu7,5/Hbeta > Ni10Cu5/Hbeta > Ni10Cu2,5/Hbeta > Ni10/Hbeta > Cu10/Hbeta > Hbeta. A presença de cobre nos catalisadores contribui para o aumento da conversão. Tal fato foi atribuído a redução no tamanho de partícula e consequente melhor dispersão da fase ativa, conforme comprovado pelas análises de DRX e RTP-H<sub>2</sub>, e pode estar associado a um efeito de "*spillover*" de H<sup>+</sup>. O catalisador Ni10Cu7,5/Hbeta apresentou o melhor desempenho, com uma conversão de benzaldeído de 84,73 % e seletividade a tolueno de 91 % e a benzeno de 7,69 %. O maior valor do TOF foi encontrado para o catalisador Ni10Cu7,5/Hbeta confirmando a maior disponibilidade de sítios ativos sobre a superficie do suporte desse catalisador. Sua maior seletividade a produtos desoxigenados frente ao catalisador Ni10Cu10/Hbeta foi atribuída a maior quantidade se sítios ácidos presentes no catalisador. O cobre aumenta a conversão, porém reduz a acidez do catalisador; levando a concluir que existe um "ponto ótimo" para adição de cobre.

Os resultados sugerem que as condições: temperatura de reação (220 °C) e a presença de sítios ácidos são fundamentais para uma boa atividade catalítica. O catalisador Ni10Cu7,5/Hbeta apresentou-se como um catalisador promissor para a HDO do benzaldeído.

### 7. Sugestões para trabalhos futuros

Para dar continuidade a esse trabalho, são sugeridas as propostas enumeradas abaixo:

1. Utilizar outras técnicas para caracterização dos catalisadores desenvolvidos. Técnicas que avaliem a acidez dos catalisadores, por exemplo, podem fornecer informações adicionais que ajudem na elucidação dos fenômenos associados ao desempenho dos catalisadores testados neste trabalho;

2. Realizar a síntese dos catalisadores por outros métodos de preparo como, por exemplo, método de Pechini, a fim de se determinar a técnica de síntese mais eficaz para esses catalisadores;

 Testar o comportamento dos catalisadores frente outras reações, por exemplo, Reforma a Vapor de Metano e Oxidação Parcial de Metano;

4. Modificar as condições de reação, por exemplo, a temperatura e o tempo e verificar como essas condições afetam as conversões das reações catalíticas.

5. Utilizar teores mássicos diferentes de óxidos metálicos e avaliar a influência da cobertura metálica e disponibilidade de sítios ácidos e sítios metálicos nos catalisadores na reação de HDO do benzaldeído.

6. Avaliar os catalisadores suportados reduzidos com hidrogênio na reação de HDO do benzaldeído e comparar a conversão com os resultados dos catalisadores não reduzidos previamente.

## 8. Referências Bibliográficas

AIE. Key World Energy Statistics. 2014.

ALIPOUR, Z.; REZAEI, M.; MESHKANI, F. Effect of alkaline earth promoters (MgO, CaO, and BaO) on the activity and coke formation of Ni catalysts supported on nanocrystalline Al 2 O 3 in dry reforming of methane. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. Issue 5, v.20, p.2858-2863, 2014a.

\_\_\_\_\_. Effects of support modifiers on the catalytic performance of Ni/Al 2 O 3 catalyst in CO 2 reforming of methane. **Fuel.** v.129, p.197-203, 2014b.

ARBOGAST, S.; BELLMAN, D.; PAYNTER, J.; WYKOWSKI, J. Advanced biofuels from pyrolysis oil... Opportunities for cost reduction. **Fuel Processing Technology.** v.106, p.518-525, 2013.

ARDIYANTI, A.; KHROMOVA, S.; VENDERBOSCH, R.; YAKOVLEV, V.; HEERES, H. Catalytic hydrotreatment of fast-pyrolysis oil using non-sulfided bimetallic Ni-Cu catalysts on a  $\delta$ -Al 2 O 3 support. **Applied Catalysis B: Environmental.** v.117, p.105-117, 2012.

ASHOK, A.; KUMAR, A.; BHOSALE, R. R.; SALEH, M. A. H.; VAN DEN BROEKE, L. J. Cellulose assisted combustion synthesis of porous Cu–Ni nanopowders. **RSC Advances.** Issue 36, v.5, p.28703-28712, 2015.

BASTON, E. P. **Catalisadores à Base de Mo, NiMo e CoMo Suportados sobre γ-Alumina ou Al-MCM-41–Avaliação na Hidrodessulfurização do Dibenzotiofeno**. Universidade Federal de São Carlos, 2007.

BEJBLOVÁ, M.; ZÁMOSTNÝ, P.; ČERVENÝ, L.; ČEJKA, J. Hydrodeoxygenation of benzophenone on Pd catalysts. **Applied Catalysis A: General.** Issue 2, v.296, p.169-175, 2005.

BP. Statistical Review of world Energy BP Energy Outlook, 2015.

CAMBLOR, M.; CORMA, A.; MARTINEZ, A.; MARTINEZ-SORIA, V.; VALENCIA, S. Mild hydrocracking of vacuum gasoil over NiMo-Beta zeolite catalysts: the role of the location of the NiMo phases and the crystallite size of the zeolite. **Journal of Catalysis.** Issue 2, v.179, p.537-547, 1998.

CAVANI, F.; TRIFIRÓ, F. Classification of industrial catalysts and catalysis for the petrochemical industry. **Catalysis Today.** Issue 3, v.34, p.269-279, 1997.

CHEN, M. Hydrodeoxygenation of bio-oil model compounds on supported noble metal catalysts. 2013.

DICKERSON, T.; SORIA, J. Catalytic fast pyrolysis: a review. **Energies.** Issue 1, v.6, p.514-538, 2013.

DOS SANTOS ARAÚJO, A.; DE SOUSA, B. V.; GRANDE, C. CATALISADOR DE NÍQUEL SUPORTADO EM ZEÓLITA NAY PARA REAÇÃO DE REFORMA A VAPOR DO METANO. 2007.

FURIMSKY, E. Catalytic hydrodeoxygenation. **Applied Catalysis A: General.** Issue 2, v.199, p.147-190, 2000.

GONZÁLEZ, C.; MARÍN, P.; DÍEZ, F. V.; ORDÓÑEZ, S. Gas-Phase Hydrodeoxygenation of Benzaldehyde, Benzyl Alcohol, Phenyl Acetate, and Anisole over Precious Metal Catalysts. **Industrial & Engineering Chemistry Research.** Issue 8, v.55, p.2319-2327, 2016.

GRAÇA, I. S.; LOPES, J. M.; CERQUEIRA, H. S.; RIBEIRO, M. F. Bio-oils upgrading for second generation biofuels. **Industrial & Engineering Chemistry Research.** Issue 1, v.52, p.275-287, 2012.

GRECCO, S. D. T. F.; DO CARMO RANGEL, M.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A. Zeólitas hierarquicamente estruturadas. **Quim. Nova.** Issue 1, v.36, p.131-142, 2013.

GUNAWARDENA, D. A.; FERNANDO, S. D. Methods and Applications of Deoxygenation for the Conversion of Biomass to Petrochemical Products. **Natural gas.** v.16, p.20.90, 2013.

GUO, J.; LOU, H.; ZHAO, H.; CHAI, D.; ZHENG, X. Dry reforming of methane over nickel catalysts supported on magnesium aluminate spinels. **Applied Catalysis A: General.** Issue 1, v.273, p.75-82, 2004.

JCPDS. Joint Commite on Powder Diffration Standars. International Center of Diffraction Data. Pensilvânia USA 1994.

JIN, S.; XIAO, Z.; LI, C.; CHEN, X.; WANG, L.; XING, J.; LI, W.; LIANG, C. Catalytic hydrodeoxygenation of anisole as lignin model compound over supported nickel catalysts. **Catalysis Today.** v.234, p.125-132, 2014.

KHROMOVA, S. A.; SMIRNOV, A. A.; BULAVCHENKO, O. A.; SARAEV, A. A.; KAICHEV, V. V.; RESHETNIKOV, S. I.; YAKOVLEV, V. A. Anisole hydrodeoxygenation over Ni–Cu bimetallic catalysts: The effect of Ni/Cu ratio on selectivity. **Applied Catalysis A: General.** v.470, p.261-270, 2014.

KOO, K. Y.; ROH, H.-S.; SEO, Y. T.; SEO, D. J.; YOON, W. L.; PARK, S. B. A highly effective and stable nano-sized Ni/MgO–Al 2 O 3 catalyst for gas to liquids (GTL) process. **International Journal of Hydrogen Energy.** Issue 8, v.33, p.2036-2043, 2008.

LEE, S.; SPEIGHT, J. G.; LOYALKA, S. K. Handbook of alternative fuel technologies: crc Press. 2014.

LEITE, D. C.; PERES, G. L.; SCHMITZ, D. C.; SILVEIRA, N. P. D. Estudo da estabilidade térmica e das propriedades moleculares de complexos de chumbo e cobre com amilopectina. In: Congresso Brasileiro de Polímeros (12.: 2013 set. 22-26: Florianópolis, SC).[Anais][recurso eletrônico]. Florianópolis, SC: Associação Brasileira de Polímeros, 2013., 2013. **Anais.**, 2013.v.p.

LI, M.; WANG, X.; PERRET, N.; KEANE, M. A. Enhanced production of benzyl alcohol in the gas phase continuous hydrogenation of benzaldehyde over Au/Al 2 O 3. **Catalysis Communications.** v.46, p.187-191, 2014.

LIM, J. S.; MANAN, Z. A.; ALWI, S. R. W.; HASHIM, H. A review on utilisation of biomass from rice industry as a source of renewable energy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews.** Issue 5, v.16, p.3084-3094, 2012.

LIMA, D. G.; SOARES, V. C.; RIBEIRO, E. B.; CARVALHO, D. A.; CARDOSO, É. C.; RASSI, F. C.; MUNDIM, K. C.; RUBIM, J. C.; SUAREZ, P. A. Diesel-like fuel obtained by pyrolysis of vegetable oils. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. Issue 2, v.71, p.987-996, 2004.

LIU, S.; FAN, X.; YAN, X.; DU, X.; CHEN, L. Catalytic reduction of benzaldehyde to toluene over Ni/γ-Al 2 O 3 in the presence of aniline and H 2. **Applied Catalysis A: General.** Issue 1, v.400, p.99-103, 2011.

LOE, R.; SANTILLAN-JIMENEZ, E.; MORGAN, T.; SEWELL, L.; JI, Y.; JONES, S.; ISAACS, M. A.; LEE, A. F.; CROCKER, M. Effect of Cu and Sn promotion on the catalytic deoxygenation of model and algal lipids to fuel-like hydrocarbons over supported Ni catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental.** v.191, p.147-156, 2016.

LONGATI, A. A.; FERREIRA, W. C.; QUINTÃO, C. M. F.; MALONCY, M. L.; BATISTA, M. S. Chemical conversion of no and co on catalysts based on cobalt or iron oxides. **Química Nova.** Issue 2, v.37, p.221-225, 2014.

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. **Química Nova.** Issue 6, v.24, p.885-892, 2001.

MAIA, T. A.; BELLIDO, J. D.; ASSAF, E. M.; ASSAF, J. M. PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DA REFORMA A VAPOR DE ETANOL UTILIZANDO CATALISADORES. **Quim. Nova.** Issue 2, v.30, p.339-345, 2007.

MALVESTI, Á. L.; MIGNONI, M. L.; SCHERER, R. P.; PENHA, F. G.; PERGHER, S. B. Estudo da adsorção de compostos sulfurados empregando zeólitas contendo zinco. **Quim. Nova.** Issue 6, v.32, p.1491-1494, 2009.

MASSOTH, F.; POLITZER, P.; CONCHA, M.; MURRAY, J.; JAKOWSKI, J.; SIMONS, J. Catalytic hydrodeoxygenation of methyl-substituted phenols: Correlations of kinetic parameters with molecular properties. **The Journal of Physical Chemistry B.** Issue 29, v.110, p.14283-14291, 2006.

MERABTI, R.; BACHARI, K.; HALLICHE, D.; RASSOUL, Z.; SAADI, A. Synthesis and characterization of activated carbon-supported copper or nickel and their catalytic behavior towards benzaldehyde hydrogenation. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis.** Issue 1, v.101, p.195-208, 2010.

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

NARESH, G.; KUMAR, V. V.; ANJANEYULU, C.; TARDIO, J.; BHARGAVA, S.; PATEL, J.; VENUGOPAL, A. Nano size Hβ zeolite as an effective support for Ni and Ni Cu for CO x free hydrogen production by catalytic decomposition of methane. **International Journal of Hydrogen Energy.** Issue 44, v.41, p.19855-19862, 2016.

NERY, M. P. Estudo da Interação Metal-Suporte em Catalisadores de Rutênio promovidos por Bário e Césio para a Síntese de Amônia. PUC-Rio, 2004.

NOGUEIRA. Francisco Guilherme Esteves Nogueira. Universidade de São Paulo, 2014.

OLIVEIRA, A. M.; PERGHER, S. B. C.; MORO, C. C.; BAIBICH, I. M. Decomposição do NO sobre Cu suportado em zeólitas. **Química Nova.** Issue 2, v.27, p.226-230, 2004.

PROCHÁZKOVÁ, D.; ZÁMOSTNÝ, P.; BEJBLOVÁ, M.; ČERVENÝ, L.; ČEJKA, J. Hydrodeoxygenation of aldehydes catalyzed by supported palladium catalysts. **Applied Catalysis A: General.** Issue 1, v.332, p.56-64, 2007.

ROBERTSON, S.; MCNICOL, B.; DE BAAS, J.; KLOET, S.; JENKINS, J. Determination of reducibility and identification of alloying in copper-nickel-on-silica catalysts by temperature-programmed reduction. **Journal of Catalysis.** Issue 3, v.37, p.424-431, 1975.

SAADI, A.; MERABTI, R.; RASSOUL, Z.; BETTAHAR, M. Benzaldehyde hydrogenation over supported nickel catalysts. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. Issue 1, v.253, p.79-85, 2006.

SAIDI, M.; SAMIMI, F.; KARIMIPOURFARD, D.; NIMMANWUDIPONG, T.; GATES, B. C.; RAHIMPOUR, M. R. Upgrading of lignin-derived bio-oils by catalytic hydrodeoxygenation. **Energy & Environmental Science.** Issue 1, v.7, p.103-129, 2014.

SANKARANARAYANAN, T. M.; BERENGUER, A.; OCHOA-HERNÁNDEZ, C.; MORENO, I.; JANA, 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.

SCHMAL, M. Editora Synergia. Rio de Janeiro. 2011.

SHAFAGHAT, H.; REZAEI, P. S.; DAUD, W. M. A. W. Catalytic hydrodeoxygenation of simulated phenolic bio-oil to cycloalkanes and aromatic hydrocarbons over bifunctional metal/acid catalysts of Ni/HBeta, Fe/HBeta and NiFe/HBeta. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. v.35, p.268-276, 2016.

SILVA, N. L. C. **Produção de bioetanol de segunda geração a partir de biomassa residual da indústria de celulose**. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.

SMART, L. E.; MOORE, E. A. Solid state chemistry: an introduction: CRC press. 2012.

SOARES, M. M. Preparação de catalisadores Fe/FER e Fe2O3/FER: avaliação na redução de NO com CO. 2012.

SOUZA, A. G. F. HIDRODESOXIGENAÇÃO (HDO) DO ANISOL EM CATALISADORES DE Ni-Mo SUPORTADOS. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009.

ŚRĘBOWATA, A.; BARAN, R.; CASALE, S.; KAMIŃSKA, I. I.; ŁOMOT, D.; LISOVYTSKIY, D.; DZWIGAJ, S. Catalytic conversion of 1, 2-dichloroethane over bimetallic Cu–Ni loaded BEA zeolites. **Applied Catalysis B: Environmental.** v.152, p.317-327, 2014.

TAKEGUCHI, T.; FURUKAWA, S.-N.; INOUE, M. Hydrogen spillover from NiO to the large surface area CeO 2–ZrO 2 solid solutions and activity of the NiO/CeO 2–ZrO 2 catalysts for partial oxidation of methane. **Journal of Catalysis.** Issue 1, v.202, p.14-24, 2001.

TAVARES, E. C. G. Hidrodesoxigenação Catalítica de Fenol visando o upgrade de bio-óleo para produção de biocombustível. (Dissertação de mestrado). Universidade federal de São João del Rei, 2013.

TEIXEIRA, A. R. F. A. Revisão da literatura: desoxigenação catalítica de ácidos graxos e derivadossíntese de bio-óleo. 2013.

VANNICE, M. A.; POONDI, D. The effect of metal-support interactions on the hydrogenation of benzaldehyde and benzyl alcohol. **Journal of Catalysis.** Issue 1, v.169, p.166-175, 1997.

WANG, W.; MENG, L.; YU, J.; XIE, F.; HUANG, Y. Enhanced hydrothermal conversion of caprolactam from waste monomer casting polyamide over H-Beta zeolite and its mechanism. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2017.

YAKOVLEV, V.; KHROMOVA, S.; SHERSTYUK, O.; DUNDICH, V.; ERMAKOV, D. Y.; NOVOPASHINA, V.; LEBEDEV, M. Y.; BULAVCHENKO, O.; PARMON, V. Development of new catalytic systems for upgraded bio-fuels production from bio-crude-oil and biodiesel. **Catalysis Today.** Issue 3, v.144, p.362-366, 2009.

YUNQUAN, Y.; GANGSHENG, T.; SMITH, K. J.; TYE, C. T. Hydrodeoxygenation of phenolic model compounds over MoS 2 catalysts with different structures. **Chinese Journal of Chemical Engineering.** Issue 5, v.16, p.733-739, 2008.

ZHANG, X.; WANG, T.; MA, L.; ZHANG, Q.; YU, Y.; LIU, Q. Characterization and catalytic properties of Ni and NiCu catalysts supported on ZrO 2–SiO 2 for guaiacol hydrodeoxygenation. **Catalysis Communications.** v.33, p.15-19, 2013.

ZHU, X.; LOBBAN, L. L.; MALLINSON, R. G.; RESASCO, D. E. Bifunctional transalkylation and hydrodeoxygenation of anisole over a Pt/HBeta catalyst. **Journal of Catalysis.** Issue 1, v.281, p.21-29, 2011.

# 9. Anexos

#### 9.1. Cromatogramas dos produtos das reações



Figura 32 - Cromatograma Hbeta



Figura 33 - Cromatograma Cu10/HBeta



Figura 34 - Cromatograma Ni10/Hbeta



Figura 35 - Cromatograma Ni10Cu2,5/Hbeta



Figura 36 - Cromatograma Ni10Cu5/Hbeta



Figura 37 - Cromatograma Ni10Cu7,5/Hbeta



Figura 38 - Cromatograma Ni10Cu10/Hbeta