



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



**ESTUDO DE CATALISADORES DE NÍQUEL E FERRO
SUPPORTADOS EM NIÓBIA E SÍLICA NA REAÇÃO DE
HIDRODESOXIGENAÇÃO DE GUAIACOL**

Nina Leão Araújo Souza

Uberlândia – MG – Brasil

2020



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



**ESTUDO DE CATALISADORES DE NÍQUEL E FERRO
SUPPORTADOS EM NIÓBIA E SÍLICA NA REAÇÃO DE
HIDRODESOXIGENAÇÃO DE GUAIACOL**

Nina Leão Araújo Souza

Orientador: Ricardo Reis Soares

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química na área de concentração em Desenvolvimento de Processos Químicos.

Uberlândia – MG – Brasil

2020

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

S729 2020	<p>Souza, Nina Leão Araujo, 1993- Estudo de catalisadores de níquel e ferro suportados em nióbia e sílica na reação de hidroxidação de guaiacol [recurso eletrônico] / Nina Leão Araujo Souza. - 2020.</p> <p>Orientador: Ricardo Reis Soares. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-graduação em Engenharia Química. Modo de acesso: Internet. Disponível em: http://doi.org/10.14393/ufu.di.2020.762 Inclui bibliografia. Inclui ilustrações.</p> <p>1. Engenharia química. I. Soares, Ricardo Reis, 1965-, (Orient.). II. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em Engenharia Química. III. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDU: 66.0</p>
--------------	---

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:

Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 1K, Sala 206 - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902
Telefone: (34)3239-4249 - www.ppgeq.feq.ufu.br - secppgeq@feq.ufu.br



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Engenharia Química				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado, 21/2020, PPGEQ				
Data:	24 de novembro 2020	Hora de início:	09:00	Hora de encerramento:	11:15
Matrícula do Discente:	11812EQU012				
Nome do Discente:	Nina Leão Araújo Souza				
Título do Trabalho:	Estudo de catalisadores de níquel e ferro suportados em nióbia e sílica na reação de hidroxidação de guaiacol				
Área de concentração:	Desenvolvimento de processos químicos				
Linha de pesquisa:	Termodinâmica, Cinética Química e Reatores				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Desenvolvimento de processo catalítico para a conversão do glicerol e/ou sorvitol a combustíveis e insumos químicos.				

Reuniu-se por meio de webconferência, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, assim composta: Doutores: Vinicius Rossa - IQ/UFF; Rondinele Alberto dos Reis Ferreira - FEQUI/UFU, Prof. Doutor Sergio Mauro da Silva Neiro - PPGEQ/UFU; Ricardo Reis Soares - PPGEQ/UFU, orientador da candidata.

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, Prof. Dr. Ricardo Reis Soares apresentou a Comissão Examinadora e a candidata, agradeceu a presença do público e concedeu à Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação da Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovada.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Ricardo Reis Soares, Professor(a) do Magistério Superior**, em 24/11/2020, às 11:01, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).

Documento assinado eletronicamente por **Sergio Mauro da Silva Neiro, Professor(a) do Magistério Superior**, em 24/11/2020, às 11:02, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, §



1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Rondinele Alberto dos Reis Ferreira, Usuário Externo**, em 24/11/2020, às 11:04, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Vinicius Rossa, Usuário Externo**, em 24/11/2020, às 11:07, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **2404079** e o código CRC **BFCF54B7**.

Àqueles que foram força e luz nesse caminho, pais, irmãos, familiares e amigos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela oportunidade de aprender cada vez mais, por toda sabedoria e força para trilhar essa jornada que nem de longe foi fácil. Pela oportunidade de conhecer pessoas incríveis e de me mostrar o novo, de me permitir explorar uma nova cidade, novas amizades e novos conhecimentos. Por sempre me guiar e segurar minha mão, mostrando sua presença em cada detalhe.

Agradeço aos meus pais, Ione e Adilson, que me incentivaram e me deram força para vir, mesmo com receio de me libertar para o mundo. Que nunca me abandonaram e sempre acreditaram que eu podia ser sempre melhor e que ainda acreditam que o crescimento deve ser constante e estão sempre ali prontos a acolher. E estendo aos meus irmãos e aos meus familiares que sempre que volto para casa estão prontos para acolher e abraçar, depois de tanta saudade.

Agradeço ao Marco Antonio pelo apoio, carinho e força, que foram fundamentais para eu concluir e sair sã depois dessa jornada. Assim, como aos antigos amigos que sempre estão presentes mesmo na distância. Agradeço também aos novos amigos de Uberlândia, meus colegas de mestrado e laboratório, porque sem eles, todo ensinamento, paciência e risadas, esse trabalho não teria chegado ao fim. Principalmente Iza, Oci e Lili. À Leise, por me aguentar no meu primeiro lar, e à Ana, por me aguentar no meu segundo e atual lar.

Agradeço ao Ricardo por ter me dado oportunidade de utilizar seu laboratório para a pesquisa e ter me dado a chance de conhecer tanta gente boa. E ao Vinicius e ao Rondinele pelo suporte e conhecimento técnico fornecido. Além de todos laboratórios e técnicos que contribuíram para que os resultados fossem produzidos com sucesso.

À Universidade Federal de Uberlândia, em especial a Faculdade de Engenharia Química, e ao CNPq pela viabilização deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	9
LISTA DE TABELAS	11
LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	12
RESUMO	13
ABSTRACT	14
1. Introdução	15
1.1. Contextualização	15
1.2. Objetivos	18
2. Revisão Bibliográfica	19
2.1. Combustíveis fósseis e fontes renováveis	19
2.2. Biomassa	25
2.2.1. Lignina	27
2.3. Processamento da biomassa	30
2.4. Bio-óleos	33
2.5. Hidrodesoxigenação (HDO)	35
2.5.1. HDO de bio-óleos	35
2.5.2. HDO de compostos modelo – Guaiacol	37
2.6. Catalisadores para HDO	40
2.6.1. Suportes para catalisadores de HDO	42
3. Procedimento Experimental	44
3.1. Preparação dos catalisadores	44
3.1.1. Suporte	44
3.1.2. Catalisadores	44
3.2. Caracterização de catalisadores	46
3.2.1. Espectroscopia no ultravioleta visível (UV-Vis)	46
3.2.2. Difração de raios X (DRX)	47

3.2.3. Fisissorção de N ₂	48
3.3. Testes catalíticos: HDO de guaiacol	49
3.4. Equações utilizadas	53
4. Resultados e discussão	54
4.1. Espectroscopia no ultravioleta visível (UV-Vis)	54
4.2. Difração de raios X (DRX)	58
4.3. Fisissorção de N ₂	61
4.4. Testes catalíticos: HDO de guaiacol	64
5. Conclusão	69
6. Referência Bibliográfica	71

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Consumo de carvão por país entre 1965 e 2016	20
Figura 2 - Consumo de petróleo por país entre 1965 e 2016.....	21
Figura 3 - Consumo de gás natural por país entre 1965 e 2016	22
Figura 4 - Consumo global de energia renovável de 1965 a 2016	23
Figura 5 - Gráfico de oferta interna de energia no Brasil em 2018	24
Figura 6 - Estrutura da parede celular de uma biomassa lignocelulósica.....	26
Figura 7 - Álcoois precursores dos monômeros guaiacila (G), siringila (S) e p-hidroxifenila (H).....	28
Figura 8 - Diagrama esquemático do processamento de diferentes tipos de biomassa.....	30
Figura 9 - Diagrama de processamento da biomassa por pirólise rápida adaptado.....	32
Figura 10 - Exemplo de uma equação da reação de HDO.....	35
Figura 11 - Classes de reação da hidrodessoxigenação	36
Figura 12 - Compostos oxigenados presentes no petróleo	37
Figura 13 - Rotas de reação de HDO de guaiacol utilizando um catalisador de platina.	38
Figura 14 - Reações de desoxigenação do guaiacol em superfícies de catalisadores bimetálicos	41
Figura 15 - Espectrofotômetro Shimadzu modelo UV-2501 PC.....	46
Figura 16 - Difratorômetro Shimadzu Lab X XRD 6000	47
Figura 17 - Micromeritics ASAP 2020	48
Figura 18 - Unidade de hidrodessoxigenação de guaiacol.....	50
Figura 19 - Cromatógrafo gasoso GC-17A Shimadzu	51
Figura 20 - Cromatógrafo gasoso GC-2010 Shimadzu	52
Figura 21 - Espectros de absorvância nas regiões UV-Vis dos catalisadores suportados em sílica.....	54
Figura 22 - Espectros de absorvância nas regiões UV-Vis dos catalisadores suportados em nióbia.....	56
Figura 23 - Difratorogramas de raios X dos catalisadores suportados em SiO ₂	58
Figura 24 - Difratorogramas de raios X dos catalisadores suportados em Nb ₂ O ₅	60
Figura 25 - Isotermas de sorção de N ₂ da sílica, nióbia e seus respectivos catalisadores.	62
Figura 26 - Tipos de isotermas de fisissorção e histereses segundo a IUPAC.....	63

Figura 27 - Gráficos de conversão de guaiacol versus tempo de reação para todos os catalisadores.....	64
Figura 28 - Gráfico de conversões e seletividades por tipo de catalisador.....	65
Figura 29 - Gráficos de seletividade comparativos entre catalisadores de Ni _{5%} suportados em SiO ₂ e Nb ₂ O ₅	66
Figura 30 - Gráficos de seletividade comparativos entre catalisadores de Fe _{5%} suportados em SiO ₂ e Nb ₂ O ₅	67
Figura 31 - Gráficos de seletividade comparativos entre catalisadores de Ni _{5%} -Fe _{5%} suportados em SiO ₂ e Nb ₂ O ₅	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química de biomassas lignocelósicas com potencial para produção de etanol de segunda geração.	27
Tabela 2 - Reações e rotas para o processo de HDO de guaiacol	39
Tabela 3 - Porcentagem em peso de metal impregnado nos suportes de sílica e nióbia.	45
Tabela 4 - Dados de área superficial, diâmetro e volume de poros dos catalisadores e suportes.	61

LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

BET	Brunauer, Emmett e Teller
BJH	Barret, Joyner e Halenda
CBMM	Companhia Brasileira de Mineração e Metalurgia
DDO	Desoxigenação
DHD	Desidratação
DME	Desmetilação
DMO	Desmetoxilação
DRX	Difração de raios X
FID	<i>Flame ionization detector</i>
HDN	Hidrodensitrogenação
HDO	Hidrodessoxigenação
HDS	Hidrodessulfurização
HDT	Hidrotratamento
HPLC	<i>High performance liquid chromatography</i>
HYD	Hidrogenação
IBRAM	Instituto Brasileiro de Mineração
PFR	<i>Plug Flow Reactor</i>
SMSI	<i>Strong metal-support interaction</i>
TCD	Detector por condutividade térmica
TPD	<i>Temperature programmed desorption</i>
TPR	<i>Temperature programmed reaction</i>
TRA	Transalquilação
UV-Vis	<i>Ultraviolet visible</i>

RESUMO

A biomassa lignocelulósica é uma fonte de energia renovável que vem substituindo os combustíveis fósseis, podendo ser convertida em biocombustíveis e produtos químicos através de rotas termoquímicas, como a pirólise rápida. No entanto, os biocombustíveis têm grande quantidade de oxigênio, necessitando de refinamento, como a hidrodessoxigenação (HDO), para gerar compostos economicamente favoráveis para a indústria. Neste trabalho é proposto o estudo da HDO de guaiacol, um composto modelo da lignina muito utilizado devido aos grupos metóxi e hidroxila presentes, de forma a identificar os possíveis produtos, a conversão e a seletividade para posterior aplicação em sistemas mais complexos. Testou-se seis catalisadores para a reação de HDO, utilizando Ni e Fe como metais e uma combinação bimetálica Ni-Fe suportados em Nb₂O₅ (nióbia) e em SiO₂ (sílica). Os catalisadores foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), espectroscopia de ultravioleta visível (UV-Vis) e fisissorção de N₂. Com essas análises notou-se a presença de fases de NiO e Fe₂O₃ nos respectivos catalisadores, predominantemente, e uma forte interação entre os metais e o suporte. Obteve-se áreas superficiais baixas, porém de acordo com o previsto na literatura. Os testes catalíticos mostraram que, para os catalisadores de Ni_{5%} suportado em SiO₂ e em Nb₂O₅, Fe_{5%} suportados em SiO₂ e em Nb₂O₅ e Ni_{5%}-Fe_{5%} suportados em SiO₂ e em Nb₂O₅, os resultados foram bastante semelhantes em termos de conversão e de seletividade para fenol, cada um obteve suas seletividades particulares, mas prevaleceram como produtos fenol, veratrol e σ -cresol. Sendo assim, observou-se que o objetivo ao fazer uma reação de hidrodessoxigenação foi obtido e que houve formação de compostos fenólicos utilizando esses catalisadores, além de entender melhor a reação por meio das rotas obtidas no processo, como a desoxigenação (DDO), desmetilação (DME) e desmetoxilação (DMO).

Palavras-chave: Hidrodessoxigenação (HDO), Guaiacol, Níquel, Ferro, Nióbia, Sílica.

ABSTRACT

Lignocellulosic biomass is a renewable energy source that has been replacing fossil fuels and can be converted into biofuels and chemicals through thermochemical routes, such as rapid pyrolysis. However, biofuels have a large amount of oxygen, requiring refinement, such as hydrodeoxygenation (HDO), to generate economically favorable compounds for industry. In this work it is proposed to study the HDO of guaiacol, a model compound of lignin widely used due to the methoxy and hydroxyl groups present, in order to identify possible products, a conversion and selectivity for later application in more complex systems. Six catalysts were tested for the HDO reaction, using Ni and Fe as metals and a bimetallic combination Ni-Fe allowed in Nb₂O₅ (niobium) and in SiO₂ (silica). The catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), Ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis) and N₂ physisorption. With these analyzes it was noted the presence of NiO and Fe₂O₃ phases in the respective catalysts, predominantly, and a strong interaction between the metals and the support. Low surface areas were obtained, however in accordance with the literature. The catalytic tests showed that for Ni_{5%} catalysts supported on SiO₂ and Nb₂O₅, Fe_{5%} supported on SiO₂ and Nb₂O₅ and Ni_{5%}-Fe_{5%} supported on SiO₂ and Nb₂O₅, the results quite in terms of preparation and of selectivity for phenol, each obtained its particular selectivities, but prevailed as phenol, veratrol and σ -cresol products. Thus, it was observed that the objective when performing a hydrodeoxygenation reaction was found and that there was formation of phenolic compounds using these catalysts, in addition to better understanding the reaction through the qualified routes in the process, such as deoxygenation (DDO), demethylation (DME) and demethoxylation (DMO).

Keywords: Hydrodeoxygenation (HDO), Guaiacol, Nickel, Iron, Niobia, Silica.

1. Introdução

Neste primeiro capítulo será introduzido o tema principal do trabalho que é a hidrodesoxigenação do guaiacol, trazendo informações sobre os assuntos relacionados e expondo as motivações desta pesquisa.

1.1. Contextualização

Um das primeiras fontes de energia conhecidas é a madeira, utilizada desde os primórdios para gerar fogo. Ao longo dos tempos foram criadas diversas formas para produzir energia, utilizando a água, a força animal, os ventos, até a chegada da revolução industrial onde a primeira máquina a vapor foi criada e a partir daí começou uma grande exploração dos combustíveis fósseis, como o carvão mineral, gás natural e petróleo, que ainda hoje é uma das maiores fontes de energia.

Com os desenvolvimentos tecnológicos e industriais necessita-se cada vez mais de energia, seja para abastecer as indústrias, os meios de transporte, as casas, gerar eletricidade e mover basicamente tudo que existe atualmente. Porém, essa energia gerada por combustíveis fósseis acarreta grandes problemas ambientais ao planeta, como aquecimento global, efeito estufa, desmatamentos e tantos outros, além de ser um recurso caro e finito. E a partir dessa preocupação ambiental começou a pesquisa e desenvolvimento de novas fontes de energia mais limpas, as chamadas fontes de energia renováveis, como a solar, eólica, hidráulica, geotérmica e a biomassa.

Dentre essas fontes de energia renováveis a biomassa vem se destacando no cenário atual, principalmente o brasileiro, grande produtor agroindustrial. A biomassa é proveniente de matérias-primas naturais, resíduos agrícolas, urbanos e industriais e a maior fonte atual brasileira é proveniente da cana-de-açúcar. É possível converter essa biomassa em energia por diferentes meios, como a combustão, que gera eletricidade, a gaseificação, que gera gás de síntese, e a pirólise, que gera gases, bio-carvão e bio-óleo.

O bio-óleo é rico em compostos oxigenados que aumentam sua corrosividade, instabilidade, viscosidade e dificultam sua ignição, e por isso foram desenvolvidos tratamentos para refinar esse composto e remover o oxigênio presente, gerando um produto com características físicas e químicas desejáveis.

O hidrotratamento é um processo para remover impurezas, como enxofre, nitrogênio, oxigênio, usando catalisador na presença de grandes quantidades de hidrogênio e alta temperatura para reagir as matérias-primas e impurezas com hidrogênio. A hidrodessoxigenação (HDO) é utilizada para refinar o bio-óleo, sendo o alto consumo de hidrogênio uma de suas desvantagens (GUTIERREZ *et al.*, 2009).

A reação de HDO do bio-óleo ainda não é algo completamente viável devido à natureza complexa desse composto, que resulta em uma infinidade de reações simultâneas durante o processo de refino. Portanto, em escala de laboratório, ao invés de utilizar o bio-óleo, a maioria dos estudos usa compostos modelo para entender as rotas e mecanismos de reação do HDO e encontrar catalisadores eficientes. O guaiacol é um composto modelo da lignina muito utilizado por ter dois tipos de ligação C-O, um grupo hidroxila (-OH) e um grupo metóxi (-OCH₃). Por meio de diversas pesquisas sobre a HDO de guaiacol com diferentes catalisadores descobriu-se que a composição do catalisador tem um papel fundamental na reação (SI *et al.*, 2017).

Os catalisadores são selecionados por meio de suas características, de forma que demonstrem um desempenho positivo para a reação e sejam seletivos para o produto desejado. Muitos catalisadores costumam ser compostos por um sítio ativo metálico e por um suporte. Os sistemas catalíticos contendo metais nobres suportados têm sido estudados e mostram potencial nas reações de HDO, mas como são de alto custo, outras alternativas estão sendo buscadas, como metais de menor custo que tenham boa atividade, sejam seletivos e estáveis neste tipo de reação. Inúmeros estudos de HDO de guaiacol já foram realizados com catalisadores sulfetados por Bui (2011) e Lin, com catalisadores de metal nobre por Lu (2017), Nimmanwudipong (2012), Wang (2018), e também com catalisadores de metais não-nobres por Olcese (2012), Zhang (2015), Xu (2017), entre outros.

No caso desse trabalho estudou-se a aplicação de catalisadores de níquel por ser de baixo custo, ter boa atividade e sem a presença de compostos (JIN *et al.*, 2014), e de ferro, metal de baixo custo e boa seletividade (OLCESE, R. *et al.*, 2013) na reação de HDO. Esses metais foram suportados em Nb₂O₅, dando continuidade a um trabalho anterior no grupo de pesquisa (SILVA *et al.*, 2020; SILVA, 2018) e em SiO₂ (50), de forma a poder comparar ambos os suportes.

No trabalho da Doutora Nathacha (2018) foi realizada a hidrodessoxigenação de guaiacol utilizando catalisadores de platina suportada em óxido de nióbio (Nb₂O₅), alumina (Al₂O₃), nióbia-alumina (5%Nb₂O₅/Al₂O₃; 20%Nb₂O₅/Al₂O₃) e fosfato de nióbio (NbOPO₄),

enquanto que no presente trabalho foi realizada a hidrodessoxigenação de guaiacol utilizando catalisadores de níquel, ferro e níquel-ferro suportados em óxido de nióbio (Nb_2O_5) e sílica (SiO_2).

A reação de HDO neste trabalho foi realizada na fase vapor e à pressão atmosférica, como uma proposta de hidrodessoxigenar o vapor sem condensá-lo, a fim de contornar a instabilidade química e térmica do “bio-óleo” líquido, bem como contornar os custos com operação a alta pressão e para tal testaram-se os diferentes catalisadores mencionados acima.

1.2. Objetivos

Considerando que o tema principal e algumas motivações já foram apresentadas anteriormente, o objetivo principal do trabalho é estudar a reação de hidrodessoxigenação (HDO) do guaiacol, na fase vapor e a pressão atmosférica, como uma proposta de hidrodessoxigenar o vapor sem condensá-lo, testando diferentes catalisadores de Ni e Fe em suportes de $\text{SiO}_2(50)$ e Nb_2O_5 . Já os objetivos específicos são:

- Sintetizar e caracterizar os catalisadores de Ni e Fe suportados em nióbia e sílica;
- Estudar a evolução das fases óxidas após calcinação dos catalisadores;
- Comparar a atividade, estabilidade e seletividade dos catalisadores;
- Estudar a influência de dois diferentes suportes no desempenho do catalisador na reação de HDO de guaiacol.

2. Revisão Bibliográfica

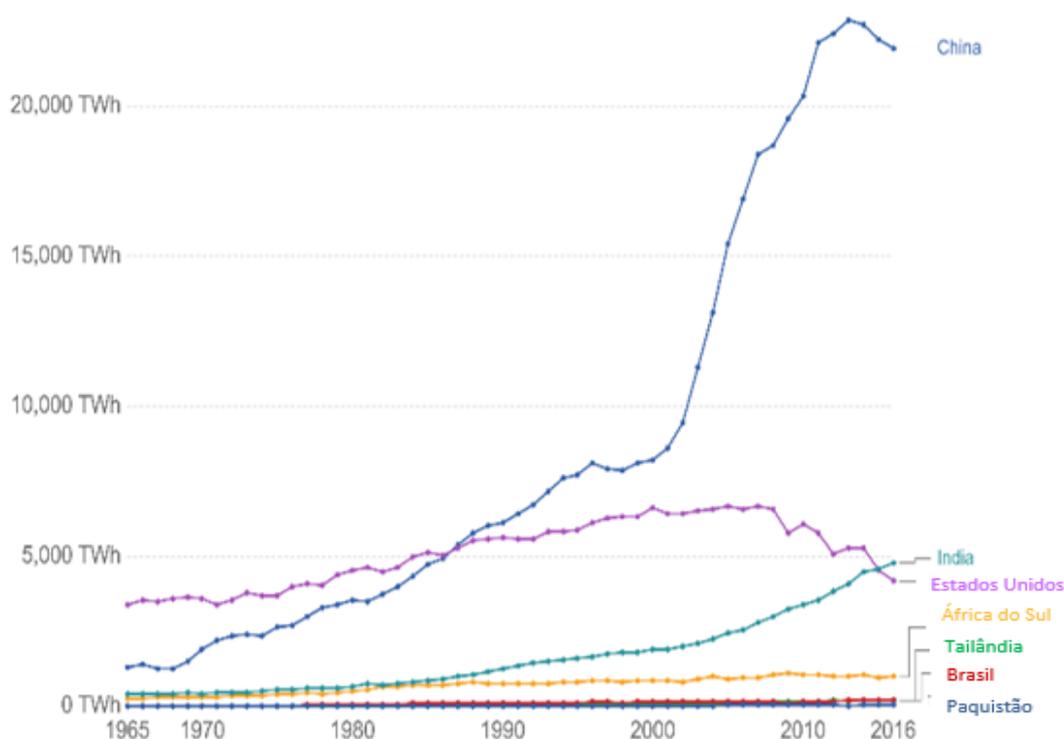
Neste segundo capítulo será apresentada uma base de conhecimento sobre o tema do trabalho, mostrando o que já existe sobre os temas na literatura e os avanços de pesquisas semelhantes existentes.

2.1. Combustíveis fósseis e fontes renováveis

Os combustíveis fósseis, como carvão, petróleo, gás, desempenham um papel fundamental nos sistemas energéticos globais há anos. A energia fóssil foi de extrema importância para a Revolução Industrial e ela permitiu o progresso em diversos setores, como a tecnologia, o social, o econômico e todo o desenvolvimento após essa fase. Ao mesmo passo que a energia fóssil teve grande impacto positivo na mudança global, também trouxe alguns impactos negativos, sendo uma fonte dominante de poluição do ar e um grande emissor de dióxido de carbono (CO₂) e outros gases de efeito estufa, acarretando diversas mudanças climáticas. Por isso, o mundo vem buscando formas alternativas de energia com menor emissão de carbono, como forma de equilibrar desenvolvimento e meio ambiente (RITCHIE; ROSER, 2019).

Na Figura 1 é possível ver as tendências no consumo de carvão para diversos países nos últimos 50 anos. A China é o maior consumidor de carvão do mundo, respondendo por quase metade do consumo global, e atingiu o pico de consumo em 2013, apresentando declínio após esse período. Outras nações industrializadas e ainda em desenvolvimento mostraram um forte crescimento no consumo de carvão devido ao crescimento populacional contínuo e ao desenvolvimento econômico, principalmente a Índia. Entretanto países como o Brasil, África do Sul, Tailândia e Paquistão também estão seguindo essa tendência comportamental. Ainda assim, os consumos desses países são extremamente inferiores ao da China (RITCHIE; ROSER, 2019).

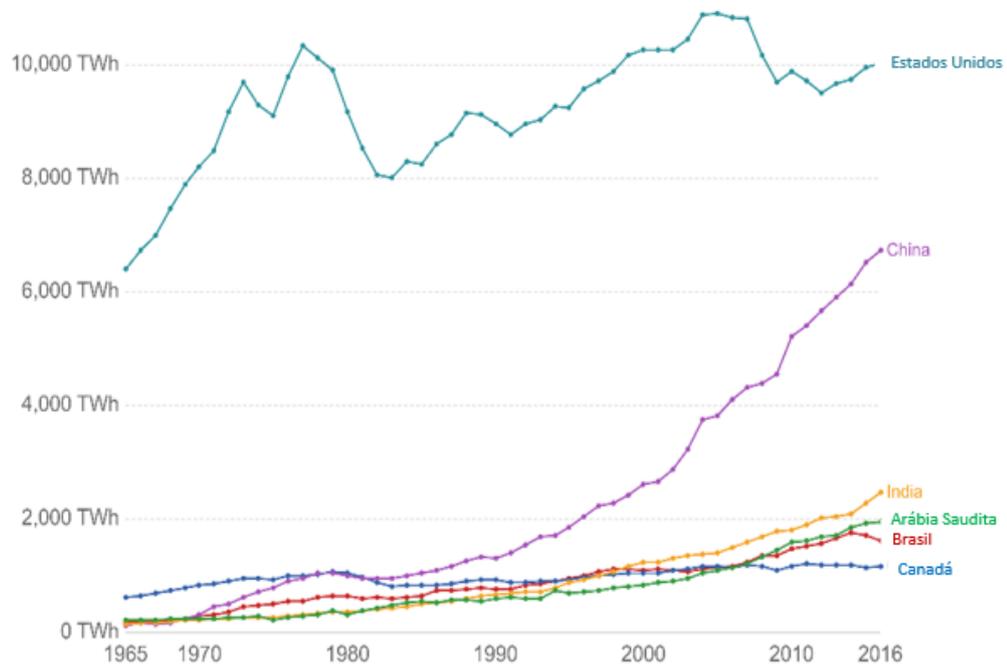
Figura 1 - Consumo de carvão por país entre 1965 e 2016



Fonte: Ritchie and Roser, 2019.

Na Figura 2 é possível ver que o maior consumidor de petróleo é os Estados Unidos, com mais de 10.000 TWh por ano. Ele é seguido pela China e a Índia. O Brasil, Canadá e Arábia Saudita também são grandes consumidores de petróleo, mas ainda assim bem inferiores aos EUA (RITCHIE; ROSER, 2019).

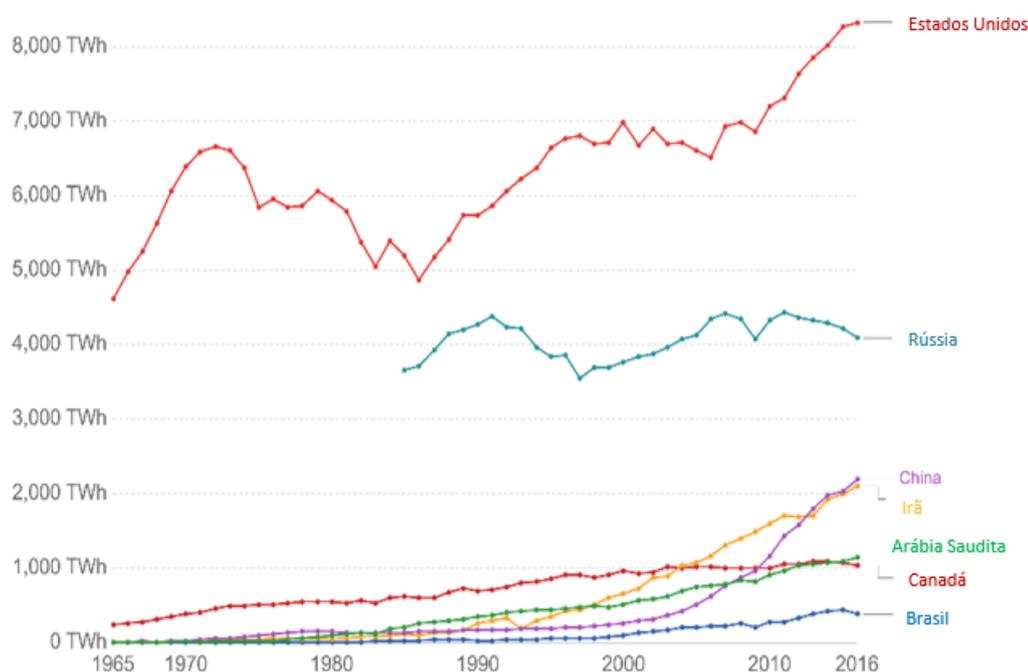
Figura 2 - Consumo de petróleo por país entre 1965 e 2016



Fonte: Ritchie and Roser, 2019.

Assim como maior produtor de gás, os Estados Unidos também são o maior consumidor do mundo, seguidos pela Rússia, Irã, Canadá, China e Arábia Saudita, como pode ser visto na Figura 3. O consumo de gás natural registrou um crescimento significativo em todas as regiões nas últimas décadas, inclusive o Brasil, visto que ele produz menor quantidade de CO₂ e alguns países adotaram essa substituição para diminuir a emissão de gás carbônico (RITCHIE; ROSER, 2019).

Figura 3 - Consumo de gás natural por país entre 1965 e 2016



Fonte: Ritchie and Roser, 2019.

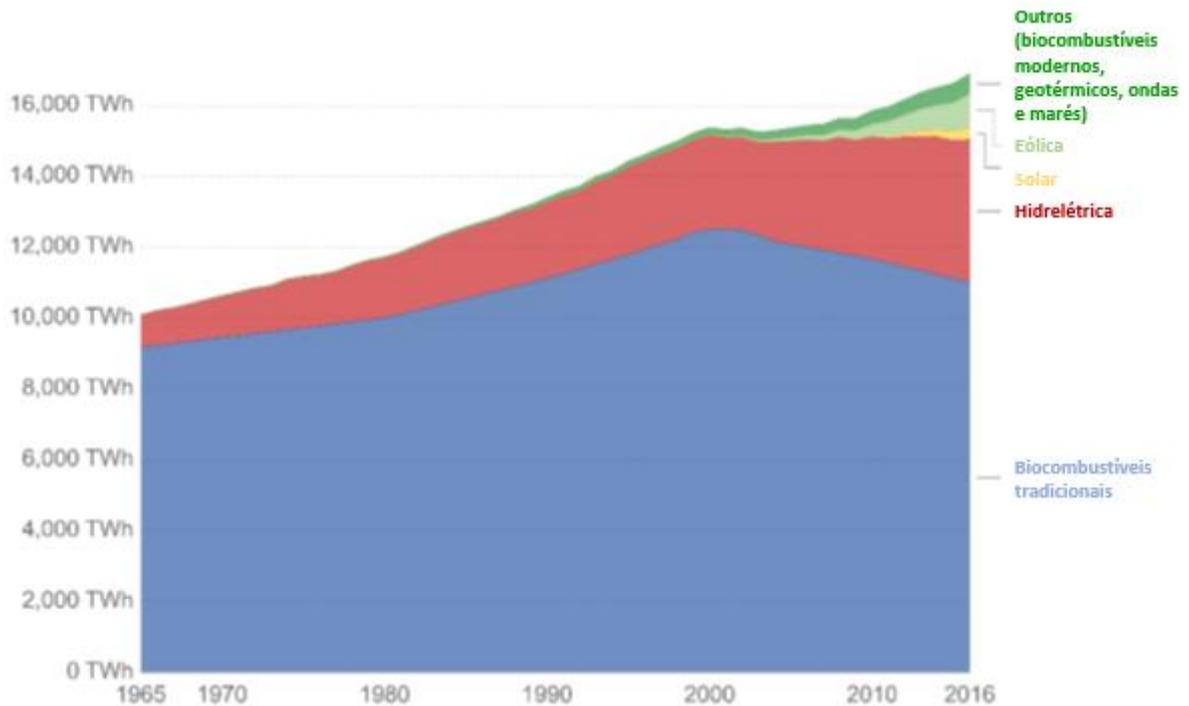
Com todos os pontos negativos advindos dos combustíveis fósseis, começou uma busca por fontes alternativas de energia renováveis, como a energia eólica, a energia solar, a energia hidrelétrica, a energia das marés, a energia geotérmica, os biocombustíveis e a parte renovável dos resíduos. Essas novas fontes de energia renováveis apresentam vantagens potenciais, entre elas, a diminuição das emissões de gases de efeito estufa, a diversificação das fontes energéticas e, com isso, uma menor dependência dos combustíveis fósseis. Além disso, há também a criação de empregos no domínio das novas tecnologias verdes, expandindo o mercado de trabalho (“Estatísticas das energias renováveis - Statistics Explained”, 2019).

Segundo o IRENA (*International Renewable Energy Agency*), o estudo gerado para obter as estatísticas anuais de capacidade de energia renovável em 2019, indica crescimento em todas as regiões do mundo, embora a velocidades variadas. A última década apresentou um crescimento forte da produção da energia renovável e 2018 seguiu o padrão com 7,9% de aumento, principalmente, de energia solar e eólica. E a partir disso, chegou-se ao ponto em que um terço da capacidade de energia global é renovável (“Renewable Energy Now Accounts for a Third of Global Power Capacity”, 2019).

Na Figura 4 é possível ver a produção global de energia renovável a longo prazo. Nota-se que a produção ao longo da história de energia renovável tem sido dominada pela

biomassa tradicional, como a queima de madeira, materiais florestais e resíduos agrícolas (RITCHIE; ROSER, 2017).

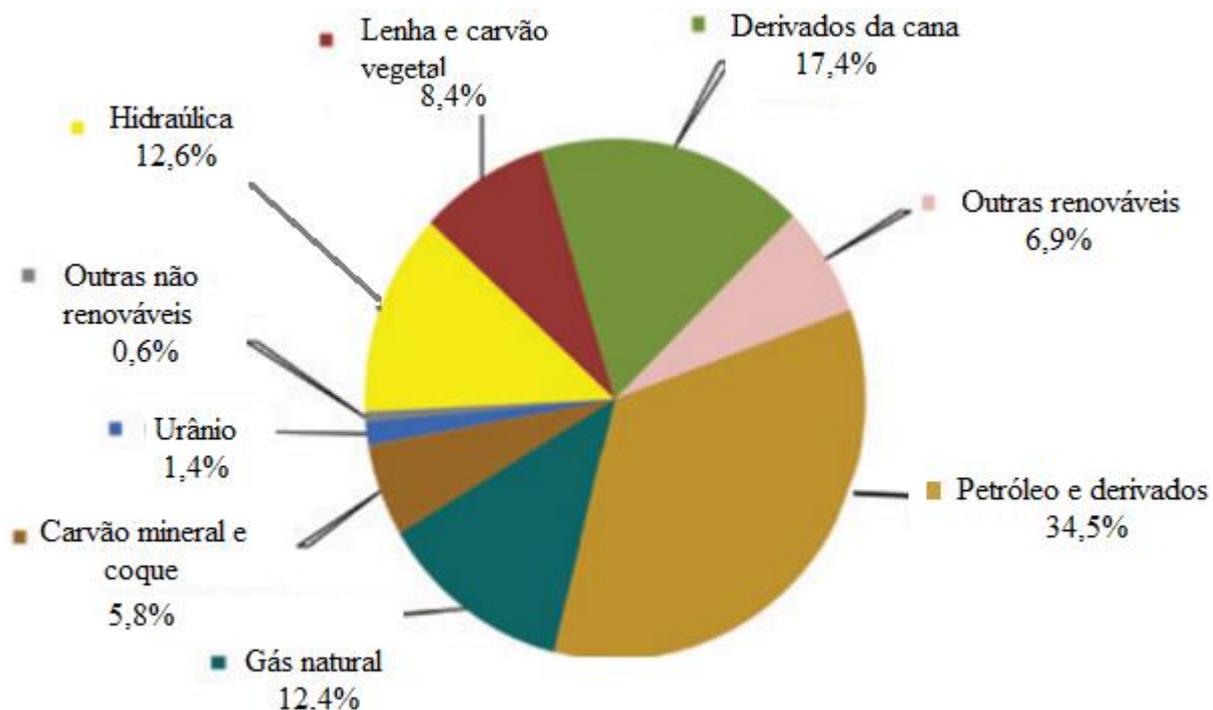
Figura 4 - Consumo global de energia renovável de 1965 a 2016



Fonte: Ritchie and Roser, 2017 (Adaptado).

Na Figura 5 é apresentada a oferta interna de energia no Brasil em 2018 para energias renováveis e não renováveis. Nota-se que após a produção de petróleo e derivados que é a maior do país, tem-se os derivados de cana em segundo lugar, com porcentagem superior à de energia hidráulica e gás natural. O que mostra um real aumento do uso de biomassas como fonte de energia (EPE, 2019).

Figura 5 - Gráfico de oferta interna de energia no Brasil em 2018



Fonte: BEN 2019

Hoje, as matérias primas para os biocombustíveis tradicionais, que são a lenha, produtos florestais, resíduos animais e agrícolas, continuam sendo a maior fonte de energia renovável, respondendo por 60 a 70% do total. Há menos de três anos, o Banco Mundial informava que apenas 7% das famílias de baixa renda do mundo tinham acesso a combustíveis limpos e tecnologias para cozinhar. Das restantes tecnologias renováveis, a energia hidráulica continua dominante, representando cerca de um quarto do consumo renovável (RITCHIE; ROSER, 2017).

2.2. Biomassa

A biomassa, como visto anteriormente, é o material orgânico que vem de plantas e animais e é uma fonte de energia renovável. Como um dos recursos renováveis mais importantes do planeta e o único recurso renovável a ser convertido em combustível líquido, a biomassa está recebendo bastante atenção como fonte alternativa de combustível fóssil (BU *et al.*, 2012).

A biomassa pode ser queimada diretamente ou convertida em biocombustíveis líquidos ou biogás que podem ser usados como combustíveis para geração de energia. São exemplos a madeira, o lixo, resíduos agrícolas, papéis, entre outros. Como exemplo dos biocombustíveis líquidos, tem-se o etanol e o biodiesel. O etanol é feito de culturas como milho e cana-de-açúcar que são fermentadas para produzir combustível para uso em veículos. Já o biodiesel é produzido a partir de óleos vegetais e gorduras (“Biomass - renewable energy from plants and animals”, 2018).

Até 2030, o uso de combustíveis fósseis ainda será dominante no mundo. O preço volátil do petróleo e a crescente preocupação com a proteção ambiental estão fazendo com que fontes de energia alternativa se destaquem. Com a necessidade de rápido crescimento para o uso de energias alternativas, a biomassa tem sido considerada uma das fontes mais promissoras devido a sua possível neutralidade na emissão de gases poluentes e à ampla disponibilidade de várias fontes da mesma. Nos últimos anos, a utilização de resíduos agrícolas para geração de energia tem recebido muita atenção, já que a biomassa não ameaça a oferta de alimentos (LIM *et al.*, 2012).

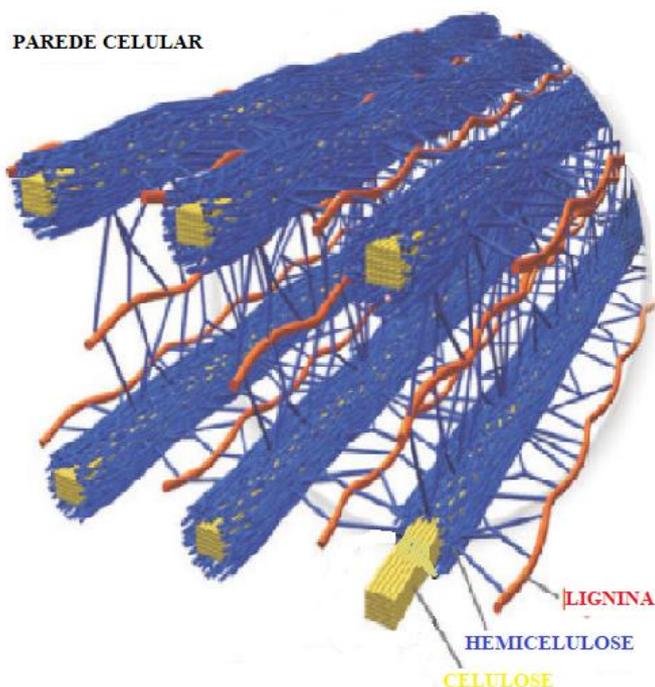
Ao contrário do combustível fóssil, a biomassa retira o carbono da atmosfera enquanto está crescendo e o retorna à medida que é queimado. Isso mantém um ciclo fechado de carbono, fazendo com que não haja aumento dos níveis atmosféricos de CO₂ (XIU; SHAHBAZI, 2012).

A celulose é o principal componente do material lignocelulósico, seguido por hemiceluloses e lignina. Celulose e hemicelulose são polissacarídeos que estão fortemente ligados à lignina, um polímero derivado de unidades fenilpropanóides, por ligações cruzadas covalentes e de hidrogênio. Além dos três compostos químicos básicos (celulose, hemicelulose e lignina), a biomassa lignocelulósica é composta também por água, proteínas, minerais e outros compostos. O componente orgânico da biomassa desempenha um papel

importante no processamento e produção de biocombustíveis (SINGH, YENGGHOM DISCO; SATAPATHY, 2018).

Na Figura 6 é possível ver a estrutura desse material lignocelulósico.

Figura 6 - Estrutura da parede celular de uma biomassa lignocelulósica



Fonte: (SANTOS *et al.*, 2012)

Na Tabela 1 abaixo é possível ver a composição de alguns tipos de biomassas lignocelulósicas bastante utilizadas para produção de etanol de segunda geração, um biocombustível feito a partir dos resíduos da cana, do milho, arroz, etc (SANTOS *et al.*, 2012).

Tabela 1 - Composição química de biomassas lignocelósicas com potencial para produção de etanol de segunda geração.

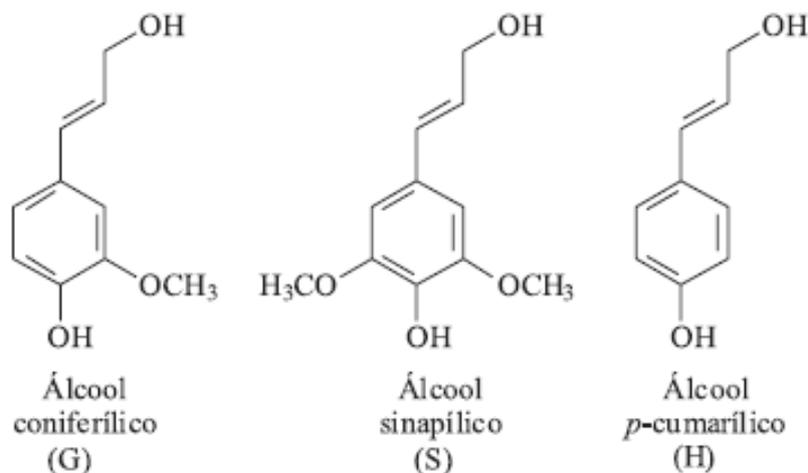
Biomassa	% Celulose	% Hemicelulose	% Lignina
Palha de cana	40-44	30-32	22-25
Bagaço de cana	32-48	19-24	23-32
Madeira dura	43-47	25-35	16-24
Madeira mole	40-44	25-29	25-31
Talo de milho	35	25	35
Espiga de milho	45	35	15
Algodão	95	2	0,3
Palha de trigo	30	50	15
Sisal	73,1	14,2	11
Palha de arroz	43,3	26,4	16,3
Ferragem de milho	38-40	28	7-21
Fibra de coco	36-43	0,15-0,25	41-45
Fibra de bananeira	60-65	6-8	5-10
Palha de cevada	31-45	27-38	14-19

Fonte: (SANTOS *et al.*, 2012)

2.2.1. Lignina

A lignina é um importante componente da biomassa lignocelulósica, o terceiro principal da madeira, que é cerca de 23-33% da massa de fibra longa e 16-25% da massa das madeiras de lei. A lignina é uma substância amorfa com estrutura tridimensional e composta de três precursores diferentes: álcool p-cumarílico, coniferol e álcool sinapílico (Mohan, Pittman and Steele, 2006). Os monômeros ou unidades fenilpropanóides, guaiacila (G), siringila (S) e p-hidroxifenila (H), são derivados, respectivamente, do coniferol, do álcool sinapílico e do p-cumarílico, conforme pode ser visto na Figura 7 (BARBOSA *et al.*, 2008).

Figura 7 - Álcoois precursores dos monômeros guaiacila (G), siringila (S) e p-hidroxifenila (H)



Fonte: (BARBOSA *et al.*, 2008)

Como exemplo, temos algumas dessas unidades ou misturas delas em tipos específicos de madeira. Na madeira proveniente do eucalipto, uma mistura das unidades siringila e guaiacila formam a lignina. Nas madeiras de espécies coníferas a lignina é formada pela mistura de guaiacila e p-hidroxifenila. Já nas gramíneas, a lignina é formada pela polimerização de todos os três monômeros (BARBOSA *et al.*, 2008). A estrutura da lignina faz com que ela seja uma possível fonte de produtos químicos com valor agregado, como os fenólicos (BU *et al.*, 2012).

Entre os três principais componentes da biomassa lignocelulósica, a lignina é o mais resistente ao calor e se decompõe entre 280–500°C. As indústrias de celulose e papel produzem uma grande quantidade de lignina e, geralmente, ela é usada como uma fonte de energia de baixa qualidade na combustão, já que pirólise da lignina gera bastante carvão residual (BU *et al.*, 2012). Além disso, as indústrias de produção de etanol também são responsáveis por uma parte considerável da produção de lignina (SOUSA-AGUIAR *et al.*, 2014).

Mas apesar do destino dado à lignina, a sua estrutura química e sua originalidade sugerem que seu uso como matéria-prima de valor agregado tem grande potencial, como os compostos fenólicos que podem ser aplicados na indústria química para sintetizar resina de fenol-formaldeído e plásticos (BU *et al.*, 2012). Essas resinas apresentam excelente comportamento térmico: são resistentes, fortes, estáveis e ainda podem agir como isolantes térmicos e elétricos (BORGES, 2004). Além disso, em meio a tantas discussões sobre aquecimento global e a crise global de energia, estudos com potencial de desenvolvimento cada vez maior estão sendo feitos para produzir combustíveis líquidos e químicos através do

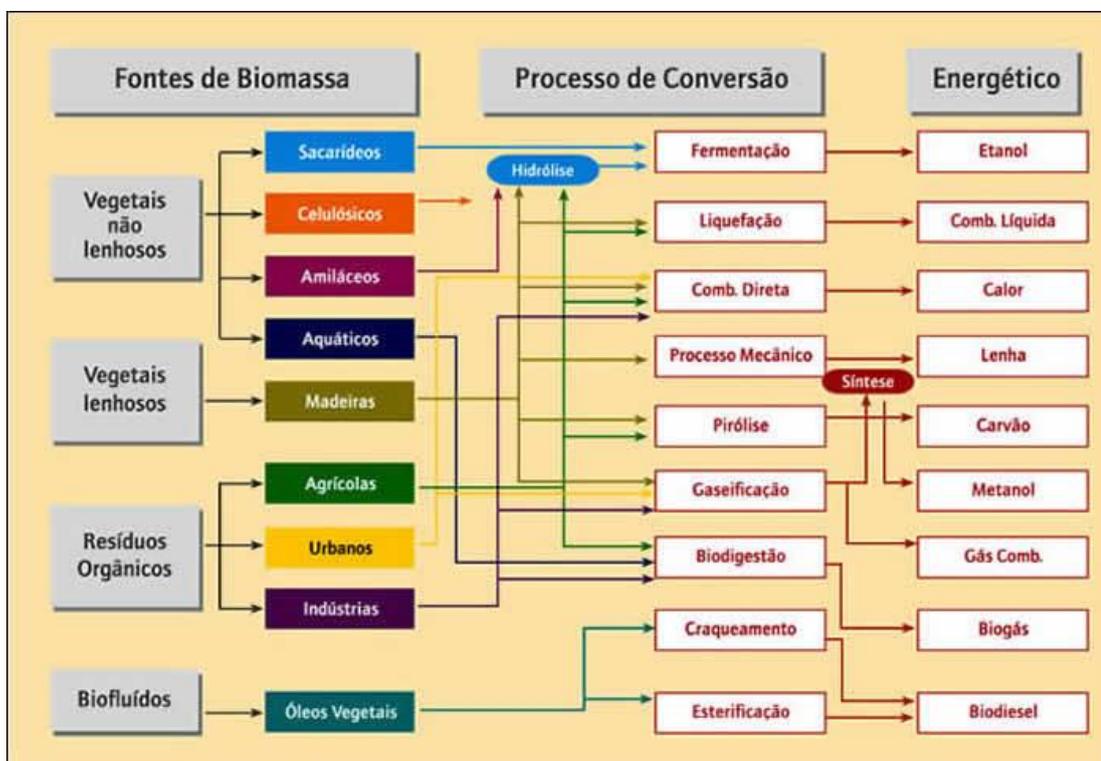
tratamento térmico da lignina por despolimerização e conversão em ambiente de hidrogênio (BU *et al.*, 2012).

Devido à complexidade dos bio-óleos e da própria lignina, a maioria dos estudos sobre a decomposição e conversão de lignina foi feito de modo mais simples utilizando compostos modelo de lignina (BU *et al.*, 2012). O guaiacol, composto por um anel fenílico e os grupos $-OH$ e $-OCH_3$, é o representante dos derivados fenólicos e oligômeros derivados de lignina e é bastante utilizado como composto modelo (XU *et al.*, 2016). O guaiacol é um composto modelo adequado, pois representa bem os produtos de decomposição da pirólise de lignina, uma vez que muitos desses produtos contêm os grupos hidroxila ($-OH$) e metóxi ($-OCH_3$) (JAHROMI; AGBLEVOR, 2018).

2.3. Processamento da biomassa

Os combustíveis e resíduos da biomassa podem ser convertidos em energia através de processos térmicos, como pirólise e combustão, biológicos, como a fermentação e biodigestão, e físicos, como extração e densificação. Existem três processos térmicos principais disponíveis para converter a biomassa em uma forma de energia mais útil - combustão, gaseificação e pirólise (BRIDGWATER, 2003; LUO; ZHOU, 2017). Na Figura 8 é possível ver alguns exemplos do processamento de diversos tipos de biomassa e seus respectivos produtos.

Figura 8 - Diagrama esquemático do processamento de diferentes tipos de biomassa



Fonte: Balanço Energético Nacional - BEN. Brasília: MME, 1982.

O esquema apresentado acima mostra os compostos gerados pela conversão da biomassa que irão gerar alguma forma de energia. No caso dos resíduos orgânicos agrícolas, podem ser usados diferentes processos como a hidrólise, a liquefação, a combustão direta, a pirólise e a biodigestão, para gerar compostos como combustível líquido, biogás, calor, carvão, entre outros.

A combustão de biomassa é amplamente praticada comercialmente para fornecer calor e energia por meio de reações com a presença de oxigênio. A tecnologia é comercialmente disponível e existem muitos exemplos de trabalhos bem-sucedidos em toda a América do

Norte e Europa frequentemente utilizando resíduos florestais, agrícolas e industriais. Emissões e manuseio de cinzas continuam sendo problemas técnicos (BRIDGWATER, 2003).

A gaseificação serve para converter combustíveis sólidos em gasosos e consiste em três etapas: na primeira deve-se secar a biomassa; na segunda é feita uma pirólise para gerar gás, compostos vaporizados e resíduo de carvão; e, na última, ocorre a gaseificação em si desses subprodutos, que nada mais é do que uma combustão e redução do resíduo do carvão gerado na etapa anterior. O gás resultante é, geralmente, uma mistura de monóxido de carbono (CO), hidrogênio (H₂), metano (CH₄), dióxido de carbono (CO₂) e resíduo, com proporções variadas de acordo com o processo (BRIDGWATER, 2003).

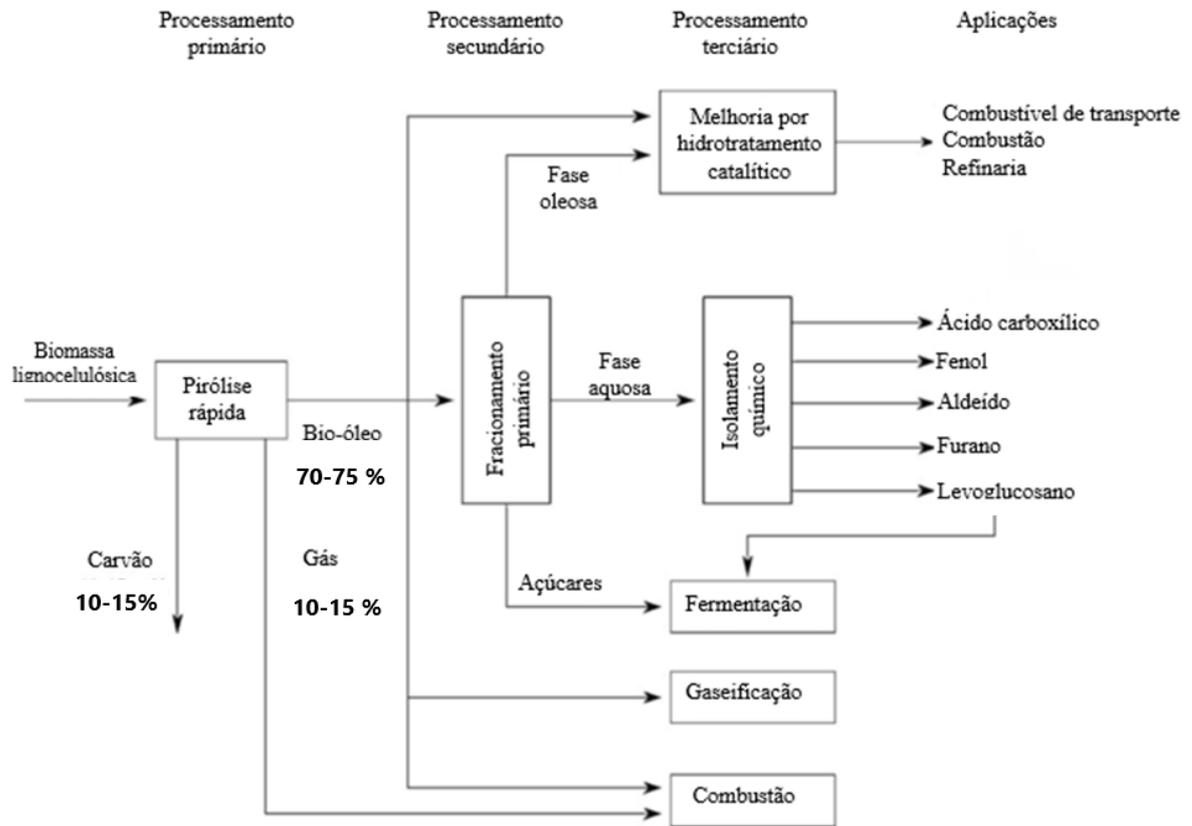
A pirólise é a decomposição térmica da biomassa na ausência de oxigênio. Também é o primeiro passo nos processos de combustão e gaseificação. Na pirólise uma menor temperatura do processo e maior tempo de residência do vapor favorecem a produção de carvão vegetal. Já a alta temperatura e o tempo de residência mais longo aumentam a conversão de biomassa em gás. E a temperatura moderada e o tempo de permanência de vapor curto são ótimos para a produção de líquidos, essa é chamada de pirólise rápida. Os vapores da pirólise rápida devem ser rapidamente resfriados para gerar o bio-óleo, principal produto da conversão de biomassa e grande potencial de estudo (BRIDGWATER, 2003).

Para obter-se a maior conversão de biomassa em bio-óleo por meio da pirólise deve-se atentar ao tamanho das partículas, que devem ser inferiores a 3 mm, pois a biomassa tem baixa condutividade térmica. A temperatura deve ser em torno de 500 °C evitando produção de gases em excesso e o tempo de residência máximo de 2 segundo. Também deve-se atentar aos cuidados com as cinzas e o coque, que podem alterar os demais produtos devido a atividade catalítica (BRIDGWATER, 2003).

As ligninas são muito mais estáveis termicamente do que a celulose e a hemicelulose durante a pirólise da biomassa. Os compostos obtidos a partir da decomposição da lignina tornaram-se um dos maiores desafios durante o aprimoramento dos bio-óleos (BU *et al.*, 2012).

Na Figura 9 tem-se um diagrama do processamento da biomassa lignocelulósica através da pirólise rápida, inclusive com as aplicações. É um exemplo de uma biorrefinaria de bio-óleo de pirólise rápida citado no artigo do Butler *et al.* (2011), mas é possível encontrar outros modelos equivalentes como o citado no artigo do Bridgwater e Peacocke (2000).

Figura 9 - Diagrama de processamento da biomassa por pirólise rápida adaptado



Fonte: Adaptado (BUTLER *et al.*, 2011)

O processo de pirólise rápida é complementado por processos de combustão, gaseificação, fermentação, fracionamentos e hidrotratamentos, de forma que sejam produzidos de forma isolada compostos economicamente favoráveis e até mesmo os combustíveis.

2.4. Bio-óleos

O óleo produzido na pirólise rápida, também chamado de bio-óleo, é um líquido de coloração marrom-escuro, com alta viscosidade e com aroma de fumaça proveniente da pirólise da biomassa. Os teores de água, oxigênio e cinzas do bio-óleo de pirólise são, consideravelmente, mais altos que os presentes no óleo proveniente do petróleo pesado. (BU *et al.*, 2012)

Os bio-óleos são uma mistura complexa de mais de 300 compostos derivados das reações de despolimerização e fragmentação da celulose, hemicelulose e lignina. Dentre os principais compostos presentes têm-se ácidos, álcool, éter, cetona, aldeído, fenol, éster, açúcar, furano e compostos nitrogenados. Os compostos fenólicos, como fenol e guaiacol, são formados pela decomposição da lignina, enquanto a despolimerização da celulose e da hemicelulose da biomassa formam oxigenados, como o açúcar e o furano. Por fim, essa complexidade de compostos traz algumas propriedades negativas ao bio-óleo, como a alta viscosidade, a instabilidade térmica e a corrosividade, o que dificulta a competição com os combustíveis fósseis. Essa instabilidade dos bio-óleos está diretamente ligada às misturas complexas de compostos químicos e ao alto teor de oxigênio (BU *et al.*, 2012).

Apesar das características negativas, o bio-óleo apresenta muitas vantagens ambientais ao ser comparado com o combustível fóssil. Ele é neutro em relação a emissão de dióxido de carbono (CO₂) e gases de efeito estufa e, portanto, pode gerar créditos de dióxido de carbono caso a emissão seja inferior ao limite. Além disso a biomassa vegetal contém quantidades insignificantes de enxofre, logo não há emissões de compostos sulfurosos. Apesar de emitir gases do tipo NO_x, os combustíveis provenientes do bio-óleo apresentam uma emissão 50% inferior do que o óleo diesel em uma turbina a gás. Conseqüentemente, a melhoria das características negativas do bio-óleo é necessária para fornecer um produto que possa ser usado como combustível líquido ou como matéria-prima química para as mais diversas aplicações (XIU; SHAHBAZI, 2012).

A fim de melhorar a qualidade dos bio-óleos diversos métodos de tratamento são estudados e testados atualmente, de forma a diminuir a quantidade de oxigênio, o peso molecular, a viscosidade, entre outros. O hidroprocessamento de bio-óleos difere do processamento de petróleo ou de combustíveis líquidos a partir do carvão devido à importância da desoxigenação, muito superior à remoção de nitrogênio ou enxofre (ELLIOTT, 2007).

O hidrotratamento (HDT) é um método de refino muito utilizado para remover compostos de enxofre (HDS), nitrogênio (HDN), oxigênio (HDO) e metais pesados. Este processo consegue tratar combustíveis com baixo teor de impurezas, o que é mais benéfico ao meio ambiente e gera produtos de melhor qualidade (TOLEDO; MEYER; FILHO, 2005). Do ponto de vista técnico-econômico e ambiental, as futuras bio-refinarias terão o desafio de eliminar o oxigênio dos compostos, reter carbono no produto e tudo isso com consumo mínimo de hidrogênio. O processo de hidrotratamento convencional (HDT) para tratar o bio-óleo até consegue os objetivos para o hidrogênio e para o oxigênio, mas ainda não consegue minimizar a perda de carbono, pois as pequenas moléculas oxigenadas ao passarem pelo HDT produzem gases C₂-C₃ indesejáveis (ASADIERAGHI; WAN DAUD; ABBAS, 2014).

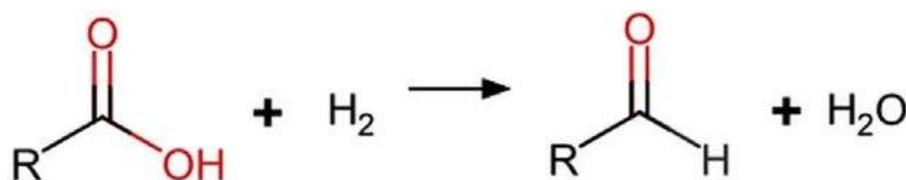
Assim, muitos métodos são utilizados para melhoramento do bio-óleo como o hidrotratamento (HDS, HDN, HDO), o hidrocrackeamento, esterificação, emulsificação, reforma a vapor, entre outros (XIU; SHAHBAZI, 2012). Dentro do hidrotratamento tem-se um método com grande potencial que vem sendo bastante empregado, a hidrodessoxigenação (HDO).

2.5. Hidrodesoxigenação (HDO)

2.5.1. HDO de bio-óleos

A hidrodesoxigenação é um processo para remoção do oxigênio dos compostos oxigenados em forma de água por meio de uma reação catalítica com o hidrogênio. Esse processo costuma ser realizado sob alta pressão (até 20 MPa), mas também pode ser feito em pressão ambiente, e temperatura moderada (até 400 °C) e é necessário uma fonte de hidrogênio (ADAMS *et al.*, 2017). Na Figura 10, o processo pode ser exemplificado pela seguinte equação química de uma reação de HDO em que um ácido carboxílico é convertido a um aldeído (VALENCIA *et al.*, 2018):

Figura 10 - Exemplo de uma equação da reação de HDO



Fonte: (VALENCIA *et al.*, 2018)

O ideal seria que a HDO fosse aplicada em uma refinaria convencional, de forma a aproveitar a tecnologia, o conhecimento e os processos existentes. Um ponto fundamental é a produção de hidrogênio, que deve ser renovável e sustentável, devido à grande quantidade necessária para que ocorra a reação. Algumas maneiras de fornecer hidrogênio às refinarias é a gaseificação da biomassa e a eletrólise da água, já que que o fornecimento de hidrogênio por meio de uma fonte externa tem um custo muito elevado de armazenamento e transporte (ADAMS *et al.*, 2017).

A hidrodesoxigenação (HDO) é bastante importante na transformação do bio-óleo para obter produtos químicos que são usados como aditivos de combustível ou o próprio combustível. A HDO em fase gasosa é considerada uma boa técnica alternativa devido à conveniência de não separar os solventes, por não precisar usar solvente e por não necessitar de equipamento que suportem alta pressão (XU *et al.*, 2016; XU; JIANG, 2017).

A HDO de bio-óleos pode ser dividida em algumas classes de reações como a descarboxilação, hidrogenação, hidrogenólise, hidrocraqueamento e desidratação, conforme Figura 11 (SAIDI *et al.*, 2014).

Figura 11 - Classes de reação da hidrodessoxigenação

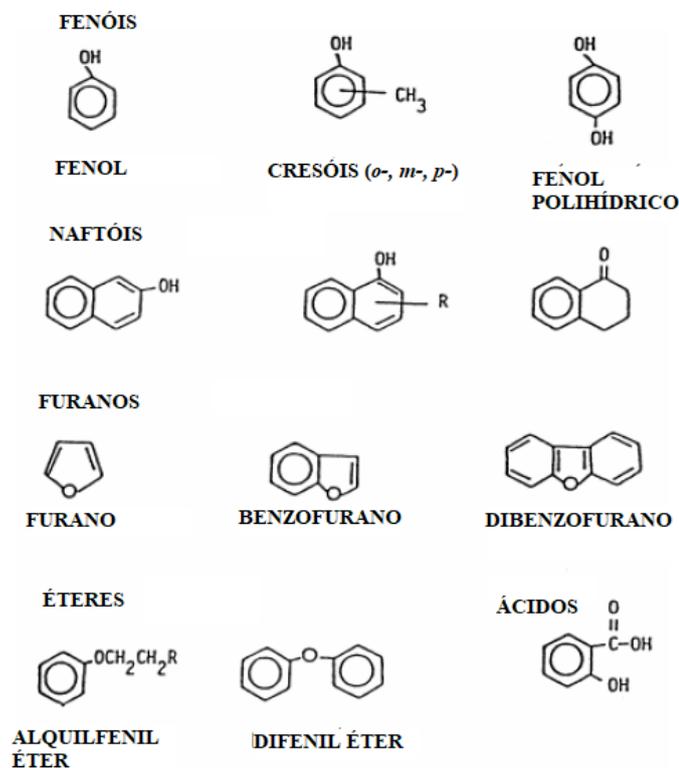


Fonte: Adaptada (SAIDI *et al.*, 2014)

Boa parte do bio-óleo é produzido a partir do hidrotratamento de derivados da biomassa e passa por um melhoramento através da hidrodessoxigenação (HDO) para obtenção de combustíveis de transporte que sejam úteis. A HDO, por sua vez, é empregada para aumentar a estabilidade térmica e a volatilidade do óleo e também para reduzir a viscosidade, pois ao remover o oxigênio, diminui-se as relações hidrogênio/carbono e, conseqüentemente, o peso molecular (SAIDI *et al.*, 2014).

Na Figura 12 estão os principais compostos oxigenados encontrados no petróleo e até mesmo em alguns bio-óleos. Como os bio-óleos apresentam muitos compostos oxigenados em sua composição, isso faz com que uma série de reações intermediárias aconteça, o que torna os resultados complexos. Assim, é necessário utilizar compostos modelos para entender o comportamento desses compostos (FURIMSKY, 2000).

Figura 12 - Compostos oxigenados presentes no petróleo



Fonte: Adaptada (FURIMSKY, 2000)

2.5.2. HDO de compostos modelo – Guaiacol

Grande parte dos estudos sobre HDO é baseada em compostos modelo de lignina e ocorre entre 150 e 320°C sendo utilizados catalisadores monometálicos ou bimetálicos (GILLET *et al.*, 2017). A pirólise da lignina proveniente da madeira mole produz principalmente derivados de guaiacol, enquanto a pirólise da lignina proveniente da madeira dura produz derivados de guaiacol e siringila (SAIDI *et al.*, 2014).

Guaiacol costuma ser a principal escolha de composto modelo para representar bio-óleos derivados de lignina, uma vez que incorpora dois tipos diferentes de ligação C-O que representam tanto a lignina quanto muitos de seus derivados, uma hidroxila (-OH) e uma metoxila (-OCH₃) ambas ligadas a carbonos com hibridização sp² (SAIDI *et al.*, 2014). Reações de HDO em bio-óleos derivados de lignina reais mostraram produtos de reação semelhantes aos testes que utilizaram o guaiacol para fazer a HDO. No geral, o guaiacol apresenta um compromisso entre a simplicidade analítica e a representatividade do modelo. (BROGLIA *et al.*, 2019).

Na reação de HDO podem ser formados vários produtos a partir da quebra da ligação C—O, como o fenol, o catecol e o anisol. Esses produtos ainda podem ser intermediários de

Tabela 2 - Reações e rotas para o processo de HDO de guaiacol

Identificação das reações	Reações	Rotas
R1	guaiacol + H ₂ ⇌ catecol + CH ₄	DME
R2	guaiacol + H ₂ ⇌ anisol + H ₂ O	DDO
R3	guaiacol + H ₂ ⇌ fenol + CH ₃ OH	DMO
R4	guaiacol + 2H ₂ ⇌ fenol + H ₂ O + CH ₄	DME+DDO
R5	guaiacol + H ₂ ⇌ o-cresol + H ₂ O	DDO
R6	guaiacol + 2H ₂ ⇌ tolueno + 2H ₂ O	DDO
R7	guaiacol + 2H ₂ ⇌ benzeno + H ₂ O + CH ₃ OH	DMO+DDO
R8	guaiacol + 12H ₂ ⇌ 7CH ₄ + 2H ₂ O	DDO
R9	guaiacol + fenol ⇌ catecol + o-cresol	TRA
R10	guaiacol + fenol ⇌ catecol + anisol	TRA
R11	fenol + H ₂ ⇌ benzeno + H ₂ O	DDO
R12	fenol + 2H ₂ ⇌ ciclohexanona	HYD
R13	fenol + 3H ₂ ⇌ ciclohexanol	HYD
R14	fenol + 4H ₂ ⇌ ciclohexano + H ₂ O	DDO
R15	anisol + H ₂ ⇌ fenol + CH ₄	DME
R16	anisol ⇌ o-cresol	TRA
R17	anisol + H ₂ ⇌ benzeno + CH ₃ OH	DMO
R18	anisol + 2H ₂ ⇌ benzeno + H ₂ O + CH ₄	DME+DDO
R19	catecol + H ₂ ⇌ fenol + H ₂ O	DDO
R20	catecol + 2H ₂ ⇌ benzeno + 2H ₂ O	DDO
R21	o-cresol + H ₂ ⇌ fenol + CH ₄	DME
R22	o-cresol + H ₂ ⇌ tolueno + H ₂ O	DDO
R23	ciclohexanona + H ₂ ⇌ ciclohexanol	HYD
R24	ciclohexanol + H ₂ ⇌ ciclohexano + H ₂ O	DDO
R25	ciclohexanol ⇌ ciclohexeno + H ₂ O	DHD
R26	benzeno + 3H ₂ ⇌ ciclohexano	HYD
R27	ciclohexeno + H ₂ ⇌ ciclohexano	HYD

Fonte: Adaptado (SILVA, 2018)

2.6. Catalisadores para HDO

O desenvolvimento de catalisadores eficientes para a hidroxidação do guaiacol e outros compostos modelo está sendo estudado por pesquisadores há alguns anos devido a necessidade de evitar catalisadores sulfetados, uma vez que sofrem de rápida desativação, de adotar metais mais baratos substituindo o uso de metais nobres, do uso de catalisadores bimetalicos e também de encontrar melhores suportes catalíticos (BROGLIA *et al.*, 2019).

Os sulfetos de metal, como MoS_2 e CoMoS , e os metais nobres suportados, como Ru, Pt e Pd, são comumente utilizados na hidrossulfurização e também são aplicados na hidroxidação, uma vez que são similares ao enxofre e ao oxigênio (JONGERIUS *et al.*, 2012). Porém, apesar dos sulfetos exibirem atividades catalíticas satisfatórias, eles desativam rapidamente, principalmente por formarem água como subproduto. Há uma forma de manter esses catalisadores ativos, que é adicionar enxofre continuamente à corrente do reagente, mas isso costuma causar sérios efeitos negativos nos processos (FANG *et al.*, 2016).

Na HDO em fase gasosa costuma-se utilizar metais nobres como Pt, Ga e Ru e metais de transição como Co, Ni e Fe suportados em zeólitas. Os metais de transição geralmente fornecem átomos de H para que ocorra a hidroxidação (XU; JIANG, 2017).

Atualmente, o níquel é amplamente reconhecido como um elemento ativo eficiente e de baixo custo na HDO do guaiacol, mas as características físico-químicas do suporte catalítico escolhido para impregnação do níquel também são de extrema importância para obter alta conversão de guaiacol e seletividade adequada (BROGLIA *et al.*, 2019). O uso de catalisadores metálicos suportados vem crescendo nos últimos anos, e algumas pesquisas já são encontradas hoje, como Zhao *et. al* (2011), Nimmanwudipong *et. al* (2012), Olcese *et. al* (2012) e Hensley *et. al* (2013). Catalisadores à base de níquel parecem ser promissores para serem utilizados na reação de HDO, uma vez que são metais de transição não-nobres, apresentando, assim, um baixo custo, natureza não sulfurada e alta atividade (JIN *et al.*, 2014).

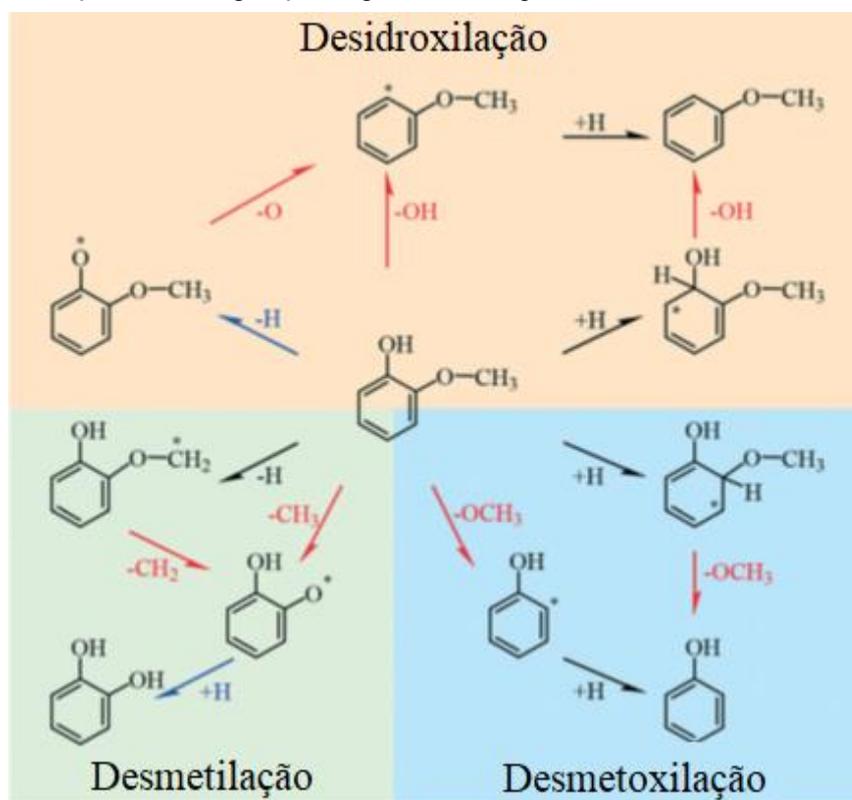
De acordo com Olcese (2012), um catalisador de ferro suportado em sílica é ativo e seletivo para conversão de guaiacol em benzeno e tolueno, mas um catalisador de cobalto comercial não é, pois as ligações C—C de guaiacol são hidrogenadas e acaba por produzir metano, segue uma outra rota. Por sua vez, o catalisador Fe/SiO_2 é seletivo por não catalisar a hidrogenação do anel aromático gerando os compostos desejados (OLCESE, R. *et al.*, 2013). O ferro é considerado um material em que há uma relação de perda e ganho entre atividade e

seletividade, escolhendo-se um em detrimento do outro. Esse é um dos motivos do ferro ser escolhido como fase ativa do catalisador na HDO do guaiacol, esperando que ocorra uma hidrogenação mínima do anel aromático (OLCESE, R. N. *et al.*, 2012).

Hoje também tem sido estudado o uso de catalisadores bimetálicos, pois permitem a quebra seletiva da ligação C—O por meio das suas propriedades químicas e físicas ajustáveis, como os efeitos geométricos, eletrônicos e bifuncionais. Esses efeitos que ocorrem nos catalisadores bimetálicos tem a capacidade de aumentar a atividade catalítica, modificar a seletividade e melhorar a estabilidade do catalisador quando submetidos a HDO (LIU *et al.*, 2018; NIE *et al.*, 2014).

Liu *et al.* (2018) em seu trabalho, investigou mecanismos da HDO do guaiacol em superfícies bimetálicas de Ni-Fe(111) e Pt-Fe(111), focando na cisão da ligação C—O do guaiacol. Eles propuseram um esquema de reação para a possível desoxigenação do guaiacol nessas superfícies dos catalisadores bimetálicos (Ni-Fe e Pt-Fe) considerando os distintos tipos de cisão da ligação conforme a Figura 12, a desidroxilação, a desmetilação e a desmetoxilação.

Figura 14 - Reações de desoxigenação do guaiacol em superfícies de catalisadores bimetálicos



Fonte: Adaptado (LIU *et al.*, 2018)

2.6.1. Suportes para catalisadores de HDO

Dentro da catálise heterogênea o estudo das partículas de metal em suportes óxidos é importante, uma vez que o tamanho e a natureza da interação de uma partícula de metal com o suporte são críticos para determinar a atividade e a seletividade catalíticas (HARUTA, 1997; VALDEN, 2012). Sabe-se que metais em óxidos redutíveis como TiO_2 exibem uma forte interação metal - suporte (SMSI) (TAUSTER *et al.*, 1981). Ao contrário dos óxidos redutíveis, presume-se que óxidos irredutíveis como o SiO_2 sejam relativamente inertes. Porém, percebeu-se que em alguns casos a sílica exibe uma interação metal-suporte após um tratamento a alta temperatura (KATRIB *et al.*, 1987).

Zeólitas como ZSM-5, HBeta, HY, MCM-41 e SBA-15 são amplamente investigados e usados para catalisar vários tipos de reações. Recentemente, alguns pesquisadores descobriram que as zeólitas desempenham um papel fundamental na transmetilação dos derivados fenólicos, que são os compostos típicos do bio-óleo.

Observe que a propriedade dos suportes tem um efeito significativo no HDO. Descobriu-se que os prótons da superfície OH- de um suporte de óxido levariam a reação com o metóxi e a hidroxila dentro do composto fenólico. Isso explicaria porque a atividade catalítica foi significativamente diferente para alguns catalisadores, mesmo com a mesma fase ativa. (XU; JIANG, 2017)

Ao utilizar a zircônia como suporte gerou-se uma conversão muito eficiente de guaiacol em hidrocarbonetos desoxigenados, conforme testado por Van Ngoc. Wu testou a HDO do guaiacol com catalisadores Ni_2P à pressão atmosférica utilizando suportes como alumina, zircônia e sílica. E Olcese descobriu que Fe/SiO_2 era um potencial catalisador para hidrodesoxigenação de guaiacol (HDO). (XU; JIANG, 2017)

Os tratamentos de oxidação e redução a temperaturas elevadas são etapas essenciais para a preparação de catalisadores suportados com alta área superficial, mas também podem causar alterações morfológicas das partículas metálicas dispersas que surgem através de sinterizações e interações metal-suporte. Sendo assim, é fundamental a escolha das condições para preparar, fazer o pré-tratamento e ativar o catalisador (CHANG; CHEN; YEH, 1985).

Segundo os estudos de Olcese, a sílica seria um bom portador de ferro devido à sua baixa acidez (OLCESE, R. N. *et al.*, 2012). A sílica é um suporte pouco ácido se comparado com a alumina e zeólitas e devido a isso reduz a deposição de coque devido a conversão de hidrocarbonetos aromáticos oxigenados. Utilizando como exemplo a molécula de guaiacol,

utilizada nesse trabalho, os elétrons dos átomos de oxigênio são mais básicos que os elétrons do anel aromático das ligações C—C. Dessa forma, é esperado que a adsorção ocorra nos sítios ácidos fracos da sílica por interação com os átomos de oxigênio, seja nos grupos hidroxila ou metóxi, e não com o anel aromático. (OLCESE, R. N. *et al.*, 2012).

Segundo o IBRAM (Instituto Brasileiro de Mineração), o Brasil é o maior produtor de nióbio do mundo através da Companhia Brasileira de Mineração e Metalurgia (CBMM), com cerca de 90% da produção mundial (“Nióbio”, [S.d.]). O pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), quando em estado de oxidação +5, se encontra no estado de oxidação termodinamicamente mais estável, sendo normalmente encontrado como um sólido branco insolúvel em água e com fases cristalinas variadas devido a temperatura de tratamento na presença de ar ou oxigênio, como T- Nb_2O_5 , TT- Nb_2O_5 , H- Nb_2O_5 (PINTO, 2018). A nióbia, quando combinada com um óxido de metal, tem a capacidade de formar estruturas defeituosas com vacâncias de oxigênio para aumentar a atividade catalítica, o que o torna um suporte bastante interessante (XIANG *et al.*, 2017).

Neste trabalho caracterizamos os catalisadores metálicos e bimetálicos de Ni e Fe suportados em nióbia e sílica e os testamos na reação de hidredesoxigenação de guaiacol.

3. Procedimento Experimental

No terceiro capítulo deste trabalho iremos apresentar os materiais e métodos utilizados para realizar o procedimento experimental e gerar os resultados.

3.1. Preparação dos catalisadores

3.1.1. Suporte

Para obter um dos suportes utilizados, o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), calcinou-se o ácido nióbico fornecido pela CBMM, $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, conhecido comercialmente como HY-340, a $500\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 h a uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. A sílica 50 (SiO_2) utilizada, material com área específica $50\text{ m}^2/\text{g}$, também foi calcinada nas mesmas condições, retirando assim a água e demais impurezas adsorvidas no material presente. Todas as calcinações foram realizadas em uma mufla Fornitec[®] com atmosfera de ar estático.

3.1.2. Catalisadores

Os catalisadores monometálicos foram preparados via impregnação de umidade incipiente dos suportes, tanto a nióbia quanto a sílica, com uma solução aquosa de metal precursor: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98%, Alfa Aesar) e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (98%, Sigma-Aldrich). A impregnação por umidade incipiente consiste no uso do excesso de solução aquosa, formada de sais solúveis dos componentes metálicos que deverão ser suportados, até a saturação de volume de poros do suporte.

Para a preparação do catalisador de $\text{Ni}_{5\%}/\text{Suporte}$ utilizou-se uma solução aquosa de nitrato de níquel (II) hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) como precursor da fase ativa, de forma que fosse fornecido 5% de níquel em porcentagem mássica. Essa solução foi preparada dissolvendo-se 2,0248 g deste precursor em um volume de água deionizada suficiente para a dissolução de todo o sal utilizado. Em um gral adicionou-se 9,50 g de suporte a ser impregnado e lentamente começou a adição da solução contendo o sal de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ utilizando uma pipeta Pasteur, gotejando-a de forma lenta de forma dispersa por todo o suporte. Após esse procedimento, o suporte impregnado foi seco em estufa a $110\text{ }^\circ\text{C}$ por uma

noite, seguido por uma calcinação a 450 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, durante 4 h em uma mufla Fornitec® com atmosfera de ar estático.

Por sua vez, para a preparação do catalisador de Fe_{5%}/Suporte utilizou-se uma solução aquosa de nitrato de ferro (III) nonahidratado (Fe(NO₃)₃·9H₂O) como precursor da fase ativa, de forma que fosse fornecido 5% de ferro em porcentagem massa/massa. Essa solução foi preparada dissolvendo 3,6172 g deste precursor em um volume de água deionizada suficiente para a dissolução de todo o sal utilizado. Assim, como para a solução do sal de níquel, em um gral adicionou-se 9,50 g de suporte a ser impregnado e lentamente começou a adição da solução contendo o sal de Fe(NO₃)₃·9H₂O utilizando uma pipeta Pasteur, gotejando-a de forma lenta de forma dispersa por todo o suporte. Após esse procedimento, o suporte impregnado também foi seco em estufa a 110 °C por 15 h, seguido por uma calcinação a 450 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, durante 4 h em uma mufla Fornitec® com atmosfera de ar estático.

Já para os catalisadores bimetálicos o mesmo processo foi realizado, porém ao preparar a solução de níquel adicionou-se 2,7524 g do Ni(NO₃)₂·6H₂O e na de ferro adicionou-se 4,0187 g do Fe(NO₃)₃·9H₂O. Ambas soluções foram gotejadas simultaneamente no suporte e seguiram-se os mesmos passos relatados para o catalisador monometálico.

Assim, foram produzidos 6 catalisadores com carga nominal dos metais em diferentes porcentagens em peso descritas na Tabela 3 abaixo.

Tabela 3 - Porcentagem em peso de metal impregnado nos suportes de sílica e nióbia.

Catalisador	%Ni em peso	%Fe em peso
Ni/Nb ₂ O ₅	5	0
Ni/SiO ₂	5	0
Fe/Nb ₂ O ₅	0	5
Fe/SiO ₂	0	5
Ni-Fe/Nb ₂ O ₅	5	5
Ni-Fe/SiO ₂	5	5

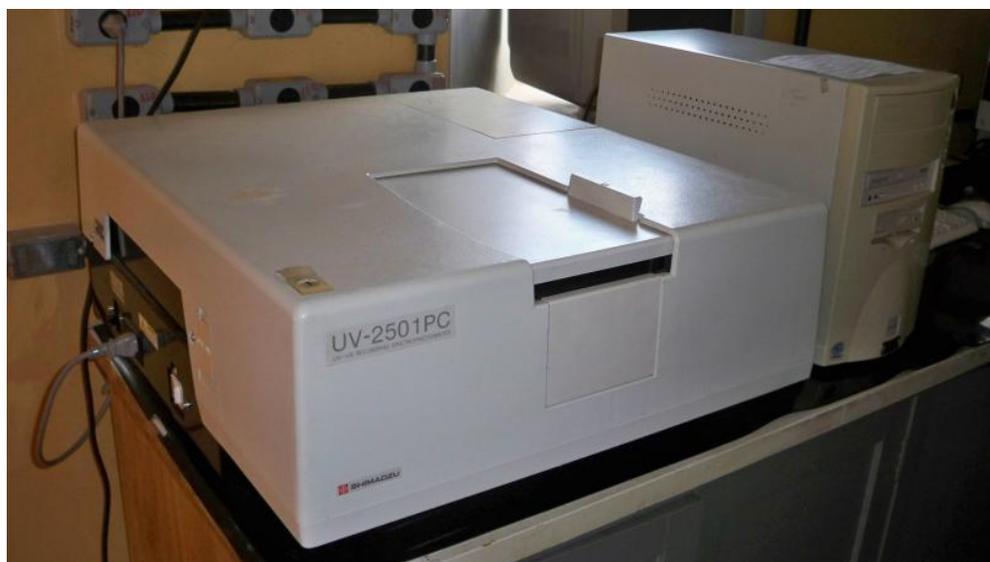
Fonte: Autor

3.2. Caracterização de catalisadores

3.2.1. Espectroscopia no ultravioleta visível (UV-Vis)

A análise foi realizada em um Espectrofotômetro Shimadzu® modelo UV 2501 PC equipado com esfera de integração ISR 240 A, conforme Figura 15, e utilizou-se o programa UVPC. As amostras foram compactadas em pastilhas e analisadas no comprimento de onda de 230 a 800 nm. Os dados foram alterados para absorbância por meio da função Kubelka-Munk.

Figura 15 - Espectrofotômetro Shimadzu modelo UV-2501 PC



Fonte: Autor

3.2.2. Difração de raios X (DRX)

A análise foi realizada em um Difratorômetro Shimadzu Lab X XRD 6000[®] operado a 40 kV e 45 mA com radiação CuK α ($\lambda = 0,154$ nm), como visto na Figura 16. As amostras, tanto de catalisador quanto de suporte, foram compactadas em pastilhas e analisadas a um passo (2θ) de $0,02^\circ$, com velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$ e em uma faixa de varredura de 10 a 80° , de forma a determinar a estrutura cristalina atômica e molecular do material.

Figura 16 - Difratorômetro Shimadzu Lab X XRD 6000



Fonte: Autor

3.2.3. Fisissorção de N₂

As medidas de fisissorção de N₂ como áreas de superfície específicas (BET), volumes e diâmetros de poros (BJH) foram determinados pelas isotermas de sorção de nitrogênio a -196,1°C em um equipamento Micromeritics® ASAP 2020, conforme Figura 17. Foi feito um pré-tratamento nas amostras de 0,5 g. Elas foram aquecidas a 90 °C por 4 h, a uma taxa de aquecimento de 1 °C/min, sob vácuo (10 µmHg). As áreas superficiais específicas foram determinadas pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET). Os volumes de poros e os diâmetros médios dos poros foram determinados pelo método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) utilizando a isoterma de dessorção.

Figura 17 - Micromeritics ASAP 2020



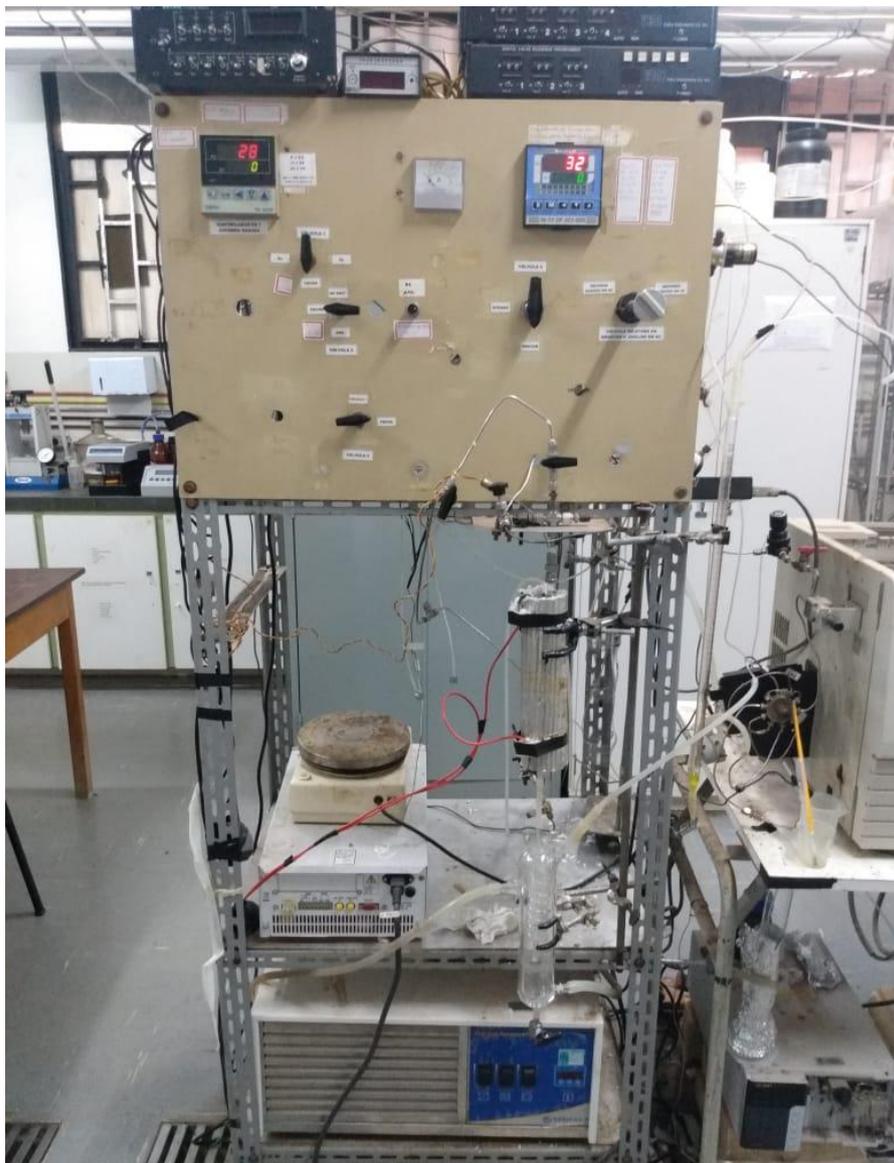
Fonte: Autor

3.3. Testes catalíticos: HDO de guaiacol

Os testes catalíticos foram realizados em um reator PFR contínuo de leito fixo com fluxo descendente e placa sinterizada à pressão atmosférica. Guaiacol líquido (Sigma Aldrich, $\geq 99\%$) foi bombeado (bomba de HPLC Shimadzu LC-20AT) e combinado dentro do reator com uma corrente de gás H_2 (White Martins, $\geq 99,999\%$), cuja vazão foi controlada por um MKS Tipo 247. A temperatura da reação foi medida por um termopar colocado na parede externa do reator, o qual foi aquecido por um forno elétrico. Após o reator, havia um condensador de vidro mantido a $5\text{ }^\circ\text{C}$. O produto líquido armazenado no condensador foi drenado periodicamente para análise imediata da composição.

Antes de cada corrida, todos os catalisadores foram reduzidos *in situ* desde a temperatura ambiente até $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 10 h, então foram mantidos a $500\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h em um fluxo de hidrogênio de $38,2\text{ mL/min}$. A massa do catalisador ($0,16 - 0,17\text{ g}$) e a vazão de guaiacol ($0,018-0,020\text{ mL/min}$) foram ajustadas a estas condições que resultaram em conversões de guaiacol abaixo de 40% no estado estacionário, o que evita limitações na transferência de massa. Na Figura 18 é possível ver a planta utilizada na realização dos testes catalíticos.

Figura 18 - Unidade de hidrodessoxigenação de guaiacol



Fonte: Autor

Os gases foram analisados em tempo real em um cromatógrafo a gás GC-17A da Shimadzu®, conforme o da Figura 19, equipado com um detector de condutividade térmica (TCD) seguido por um detector de ionização de chama (FID) e uma coluna empacotada HayeSep. O programa de aquecimento do cromatógrafo foi de 40 °C por 5 min, subiu de 40 °C, a 10 °C/min, para 270 °C e manteve a essa temperatura por 25 min, e uma taxa de fluxo de coluna de 20 mL/min de argônio.

Figura 19 - Cromatógrafo gasoso GC-17A Shimadzu



Fonte: Autor

A quantificação foi realizada pelo método padrão externo usando uma mistura de base de 10% CH₄ em argônio, que foi diluído num fluxo inerte (Ar) para originar composições diferentes e, portanto, uma curva de calibração. O mesmo procedimento foi realizado para CO₂, CO e C₃H₆.

O produto líquido foi inicialmente identificado em um curto espaço de tempo após ser drenado por meio de cromatografia gasosa utilizando um cromatógrafo GC - 2010 da Shimadzu[®] equipado com um detector FID - 2010 e acoplado a um injetor automático do tipo AOC-20i. O GC foi equipado com uma coluna capilar RTX-VMS de dimensões 30m×0,25mm×1,40µm. O regime de temperatura do forno foi o seguinte: de 70 °C a 170 °C a 6 °C/min, de 170 °C, a 1 °C/min, à 193 °C, de 193 °C, a 6 °C/min, à 230 °C e manteve a 230 °C por 15 min. A velocidade linear do gás de arraste (He) foi de 12 cm/s, a razão de divisão de 1/100 e o volume de injeção foi de 1 µL. Na Figura 20 é possível ver o equipamento em questão.

Figura 20 - Cromatógrafo gasoso GC-2010 Shimadzu



Fonte: Autor

O método padrão externo foi utilizado para quantificação, com etanol como solvente para preparar as misturas padrão. Os produtos líquidos analisados foram anisol (C_7H_8O), benzeno (C_6H_6), catecol ($C_6H_6O_2$), ciclohexano (C_6H_{12}), ciclohexanona ($C_6H_{10}O$), metanol (CH_4O), o-cresol (C_7H_8O), fenol (C_6H_6O), tolueno (C_7H_8) e veratrol ($C_8H_{10}O_2$).

3.4. Equações utilizadas

A fim de realizar a análise dos dados utilizaram-se equações de vazão volumétrica (Q), vazão mássica (W), vazão molar (F), conversão de guaiacol (X_{GUA}) e seletividade do produto i (S_i), definidas a seguir.

$$Q = \frac{\Delta V}{\Delta t}$$

$$W = Q \cdot \rho$$

$$F = \frac{W}{MM}$$

$$X_{GUA} = \frac{F_{GUA}^{ent} - F_{GUA}^{saída}}{F_{GUA}^{ent}}$$

$$S_i = \frac{n_C^i \cdot F_i}{n_C^{GUA} \cdot (F_{GUA}^{ent} - F_{GUA}^{saída})}$$

Onde V = volume, t = tempo, ρ = densidade, MM = massa molar e n_C^i = número de carbonos na molécula i.

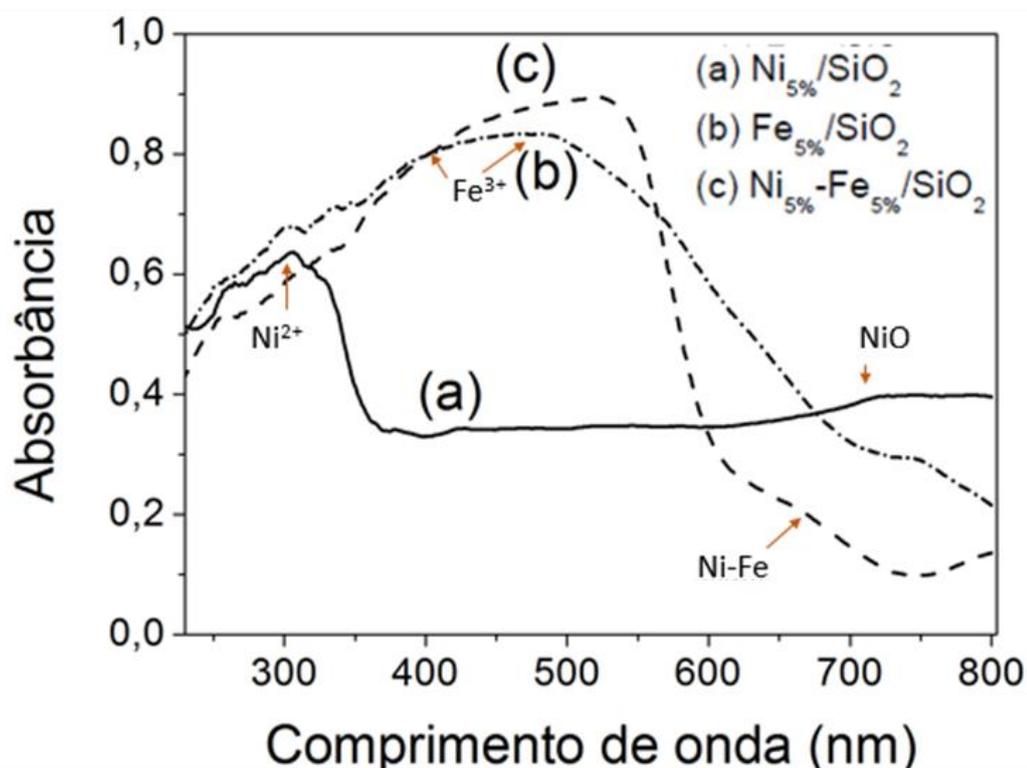
4. Resultados e discussão

No quarto capítulo serão apresentados os resultados obtidos a partir das caracterizações dos catalisadores e dos testes catalíticos, por meio da hidrodessoxigenação do guaiacol, apresentando a conversão e seletividade obtidas.

4.1. Espectroscopia no ultravioleta visível (UV-Vis)

A análise de espectroscopia no ultravioleta visível (UV-Vis) foi feita para ajudar entender melhor sobre o desempenho dos catalisadores ao identificarmos os estados de oxidação e geometria de coordenação das fases dos metais ali presentes. Para tal, analisaram-se amostras de Ni_{5%}, Fe_{5%} e Ni_{5%}-Fe_{5%} suportadas tanto em sílica quanto em nióbia. Esses suportes foram usados como linha de base para os catalisadores. A Figura 21 apresenta os espectros para os catalisadores suportados em sílica.

Figura 21 - Espectros de absorvância nas regiões UV-Vis dos catalisadores suportados em sílica.



Fonte: Elaborada pelo Autor

A análise de UV-Vis do catalisador Ni_{5%}/SiO₂ apresentou bandas em torno de 303 nm, 386 nm e 720 nm. As bandas em torno de 303 nm e 386 nm são características de transições d-d, quando um elétron em um orbital d no metal é excitado por um fóton para outro orbital d

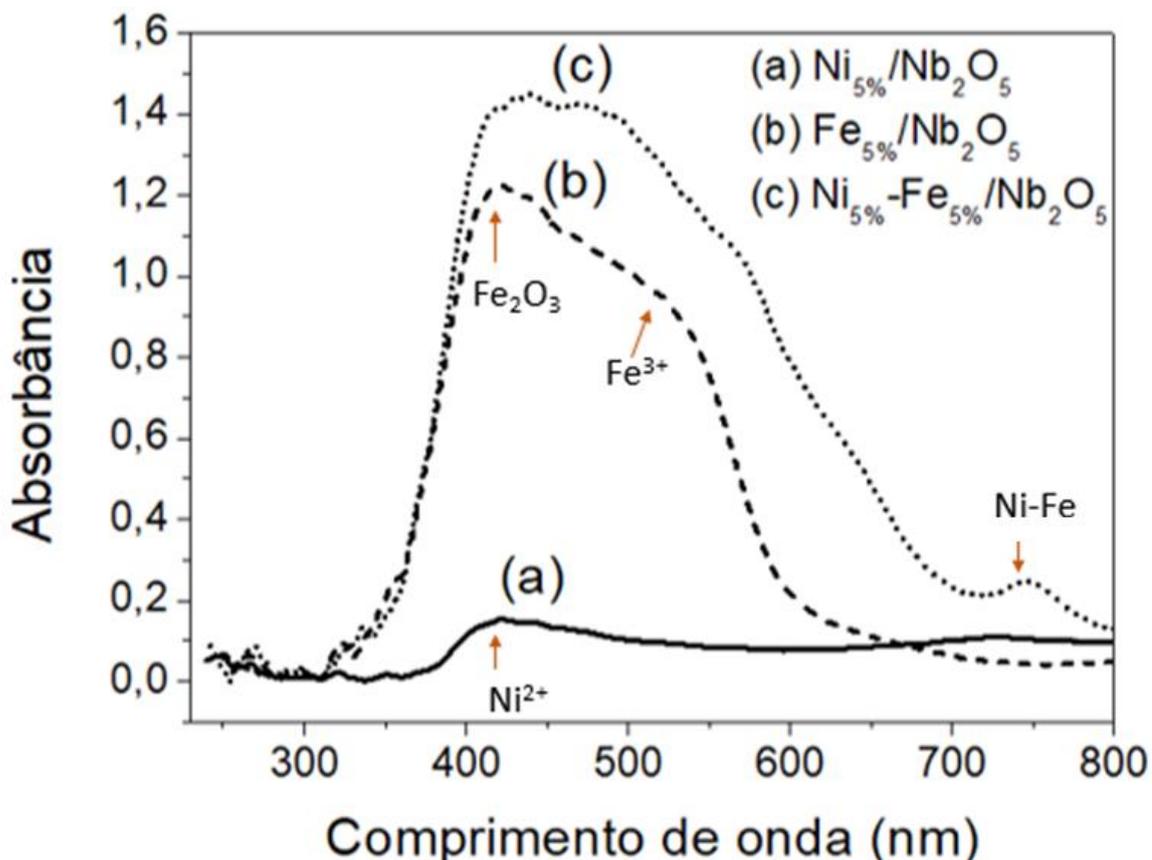
de energia mais alta, das espécies em coordenação octaédrica do Ni^{2+} (KUKOVECZ *et al.*, 2001). A banda a 720 nm pode ser atribuída aos cristais de NiO na superfície do catalisador (VALENCIA *et al.*, 2020).

O ombro referente à amostra $\text{Fe}_{5\%}/\text{SiO}_2$ é observado em 522 nm e nota-se também um ombro a 433 nm. De acordo com a literatura, o espectro ficou muito próximo ao espectro do $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (KUMAR *et al.*, 2004). O ombro em torno de 433 nm é proveniente de partículas de Fe^{3+} em coordenação octaédrica em pequenos grupos oligoméricos de Fe_xO_y . Já o ombro em torno de 500 nm é proveniente de partículas de Fe^{3+} em coordenação octaédrica de compostos com partículas maiores como o Fe_2O_3 . É sugerido ainda que tenha transição eletrônica para Fe^{3+} em espécies Fe_xO_y parecidos com aglomerados, o que nos permite identificar uma forte interação entre os íons de ferro e o suporte, gerando essas espécies de óxidos (KUMAR *et al.*, 2004).

O espectro referente ao $\text{Ni}_{5\%}\text{-Fe}_{2\%}/\text{SiO}_2$ apresentou um ombro a 303 nm semelhante ao da amostra de $\text{Ni}_{5\%}/\text{SiO}_2$ e um ombro em torno de 510 nm próximo ao ombro referenciado no espectro do $\text{Fe}_{5\%}/\text{SiO}_2$. Com isso, acredita-se que a banda larga presente nesse espectro seja proveniente de uma superposição de bandas das espécies de Ni e Fe (KUKOVECZ *et al.*, 2001; KUMAR *et al.*, 2004). Além disso, há uma banda característica em torno de 748 nm que, possivelmente, é de um óxido de Ni-Fe, surgindo da interação entre os bimetálicos (NIE *et al.*, 2014).

A Figura 22 apresenta os espectros para os catalisadores monometálicos e bimetálicos suportados em nióbia.

Figura 22 - Espectros de absorvância nas regiões UV-Vis dos catalisadores suportados em nióbia.



Fonte: Elaborada pelo Autor

A análise de UV-Vis do catalisador Ni_{5%}/Nb₂O₅ apresentou duas bandas em torno de 420 nm e 725 nm. A banda a 420 nm é característica de transições d-d, que se referem às espécies em coordenação octaédrica do Ni²⁺ com 6 átomos de oxigênio, o que, possivelmente, gera estruturas com octaedros distorcidos (FARO; GRANGE; SANTOS, 2002; TANDON, 1970). Já a banda a 725 nm pode ser atribuída aos íons Ni²⁺ em ambiente octaédrico onde há interação com o suporte (LEPETIT; CHE, 1996; SOUSA *et al.*, 2017; TANDON, 1970). No geral, o espectro se assemelha do UV-Vis gerado pelo NiO, apesar de haver alguns deslocamentos, que podem ocorrer devido a intensidade da interação metal-suporte (FARO; GRANGE; SANTOS, 2002).

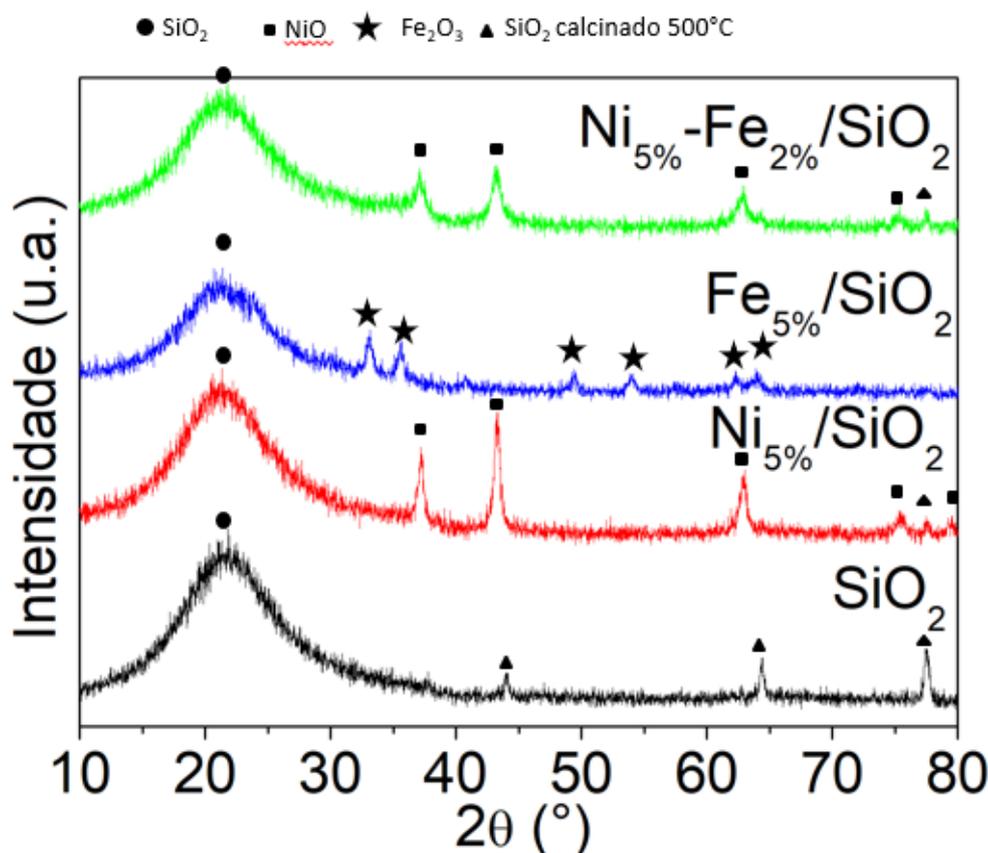
A análise da amostra de Fe_{5%}/Nb₂O₅ apresentou um ombro intenso na faixa de 420 nm e um ombro a 535 nm. De acordo com a literatura, bandas em torno de 450 nm são provenientes de partículas Fe₂O₃ bastante dispersas pela superfície do catalisador e o ombro existente a 535 nm pode ocorrer devido ao fato de haver uma considerável interação entre as espécies de Fe³⁺ e o suporte que acabam por formar esses óxidos de ferro (KUMAR *et al.*, 2004).

Os ombros referentes ao Ni_{5%}-Fe_{5%}/Nb₂O₅ foram observados em 439 nm, 510 nm e há uma banda característica em torno de 748 nm que, possivelmente, é de um óxido de Ni-Fe, surgindo da interação entre os bimetálicos (NIE *et al.*, 2014; SINGH, CHARANJIT; GOYAL; SINGHAL, 2014). Essa fase formada devido à interação bimetálica, possivelmente, é referente a uma interação forte entre os metais e o suporte. Analisando-se as outras bandas, notou-se, claramente, que há uma superposição das fases provenientes do Ni_{5%}/Nb₂O₅ e do Fe_{5%}/Nb₂O₅, onde os ombros vistos em cada uma das amostras se encontram aqui também, além do formato, mas em maior intensidade (KUKOVECZ *et al.*, 2001; KUMAR *et al.*, 2004).

4.2. Difração de raios X (DRX)

A análise de DRX foi realizada para determinar qualitativamente as fases cristalinas existentes nas amostras. As amostras dos suportes puros e dos catalisadores calcinados a 450 °C por 4 h, suportados em SiO₂ e Nb₂O₅, foram analisadas por difratometria de raios-X. Na Figura 23 é apresentando o difratograma dos catalisadores metálicos de Ni_{5%} e de Fe_{5%} e do catalisador bimetalico Ni_{5%}-Fe_{5%} suportados em SiO₂.

Figura 23 - Difratogramas de raios X dos catalisadores suportados em SiO₂.



Fonte: Elaborada pelo Autor

Utilizou-se o programa Search Match para comparar os dados experimentais dos difratogramas com os teóricos e encontrar os elementos e compostos presentes. Os picos referentes à amostra de SiO₂, na Figura 23, em $2\theta = 22, 44, 64$ e $77,5^\circ$ são característicos da amostra de SiO₂ calcinada a 500 °C (NANDANWAR; SINGH; HAQUE, 2015). A sílica pode ser um material tanto cristalino, quanto amorfo, dependendo, para tal, da forma como foi tratado. Notou-se que o primeiro pico em torno de 22° é característico de uma estrutura de sílica amorfa, sendo um pico largo e mais ruidoso, enquanto que os outros picos são mais bem definidos, característicos de estruturas cristalinas.

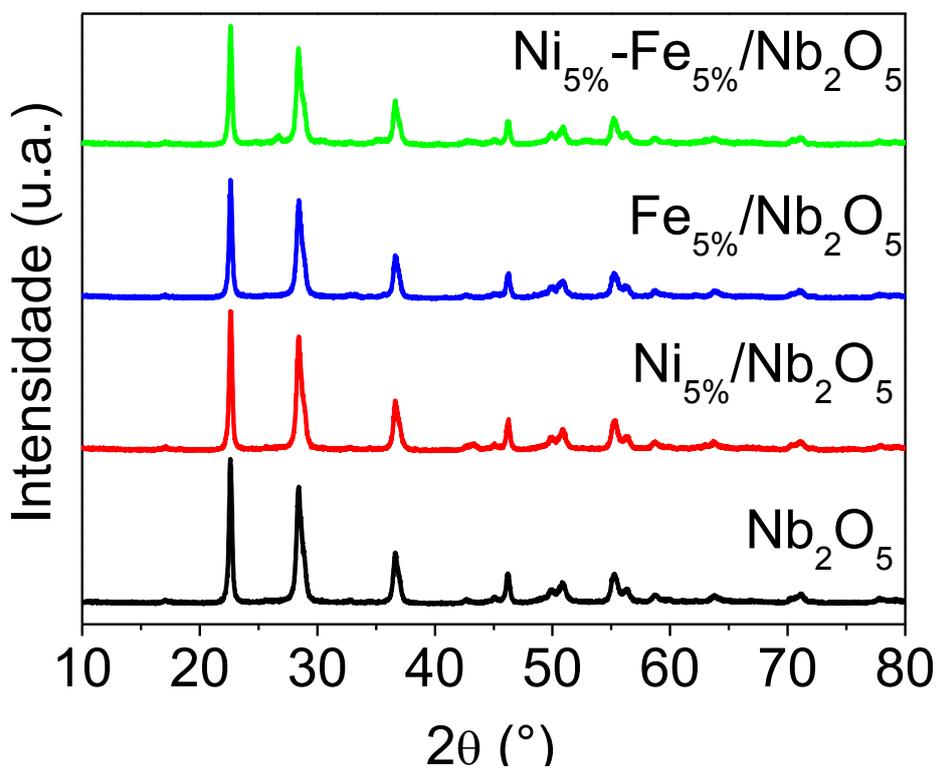
No difratograma referente ao Ni_{5%}/SiO₂ há uma fase de NiO de grupo espacial R-3m, descrição da sua simetria, que gera os picos em $2\theta = 37; 43; 63; 75,5$ e $79,5^\circ$. Esses picos correspondem aos planos de NiO = (111), (200), (220), (222) e (311) (LOVELL; SCOTT; AMAL, 2015), sendo o pico principal do NiO é em 43° . E assim como na amostra de sílica pura, foi possível observar o pico em 22° referente à sílica amorfa do suporte (HE *et al.*, 2017).

No difratograma referente ao Fe_{5%}/SiO₂ há uma fase de hematita (Fe₂O₃) de grupo espacial R-3, predominante, que gera os picos em $2\theta = 33; 35,5; 41; 49; 54; 57,5; 62; 64^\circ$ (COQUAY *et al.*, 2002). Possivelmente, também há uma fase de magnetita em quantidade não considerável. E assim como na amostra de SiO₂ puro, também foi possível observar o pico em 22° referente a sílica amorfa do suporte (HE *et al.*, 2017).

No diagrama Ni_{5%}-Fe_{5%}/SiO₂ há picos em $2\theta = 22, 35, 37, 43, 63, 77, 79^\circ$. Como já esperado, o pico em 22° é referente a sílica pura (HE *et al.*, 2017). Com os outros picos, percebeu-se que há uma fase predominantemente de NiO, mas há também um pico em 35° que é referente ao Fe. Possivelmente, uma fase de Fe₃O₄ em quantidade pouco considerável, já que esse é o principal pico da magnetita.

Na Figura 24 é apresentando o difratograma dos catalisadores monometálicos de Ni_{5%} e de Fe_{5%} e do catalisador bimetálico Ni_{5%}-Fe_{5%} suportados em Nb₂O₅.

Figura 24 - Difratomogramas de raios X dos catalisadores suportados em Nb₂O₅.



Fonte: Elaborada pelo Autor

Notou-se que para todas amostras basicamente não houve variação do difratograma característico do Nb₂O₅. Como essas quantidades dos metais são praticamente imperceptíveis nas curvas, acredita-se que há uma forte interação metal-suporte ocorrendo nesses catalisadores ou até mesmo pela formação de fases amorfas aos raios X.

4.3. Fisissorção de N₂

Os dados obtidos para os catalisadores suportados em sílica e nióbia e dos próprios suportes puros estão na Tabela 4.

Tabela 4 - Dados de área superficial, diâmetro e volume de poros dos catalisadores e suportes.

ANÁLISE	SiO ₂				Nb ₂ O ₅			
	Suporte	Ni _{5%}	Fe _{5%}	Ni _{5%} -Fe _{5%}	Suporte	Ni _{5%}	Fe _{5%}	Ni _{5%} -Fe _{5%}
BET (m ² /g)	45	37	42	45	21	15	21	18
Volume de poros (cm ³ /g)	0,08	0,09	0,13	0,11	0,07	0,08	0,09	0,07
Diâmetro médio de poro (nm)	7	9	12	8	12	13	10	11

Fonte: Elaborada pelo Autor

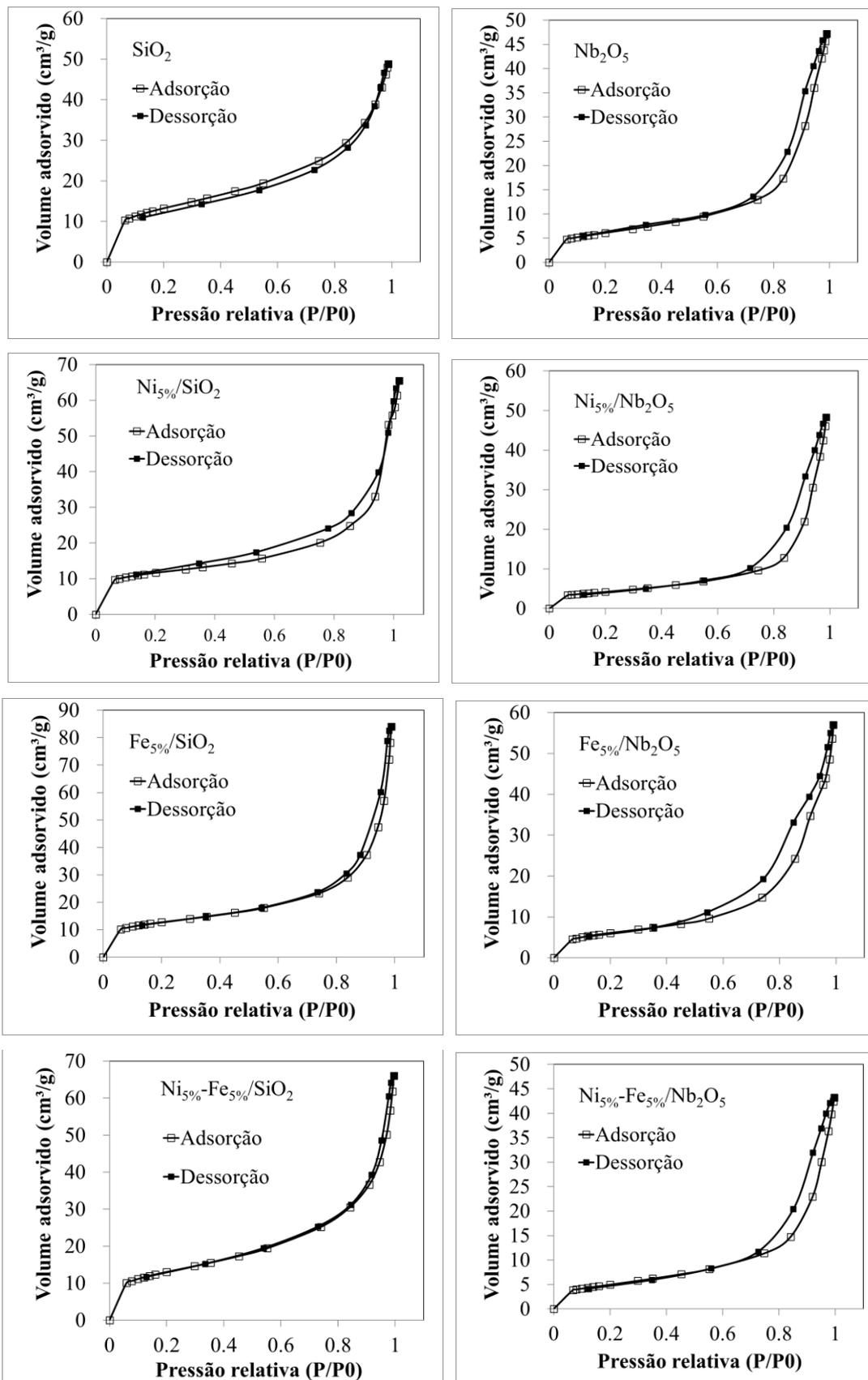
Ao comparar os dados das áreas específicas dos catalisadores com aqueles obtidos para os suportes, notaram-se valores bem próximos, sendo os catalisadores monometálicos de níquel os que tiveram área específica mais baixa para ambos suportes. É possível ver que a sílica apresentou valor bem próximo do que foi medido para o material comercializado, sem alterações, que seria 50 m²/g, e essa variação pode ser devido ao tempo de fabricação e condição ambiente que o material foi exposto.

Enquanto que para os materiais de sílica o volume de poros foi menor para o próprio suporte, para os materiais de nióbia, o catalisador bimetálico apresentou o menor volume de poros. No geral o catalisador impregnado com 5% de ferro obteve os maiores volumes para ambos os suportes. Comparando-se a medida do suporte Nb₂O₅ com a medida realizada pela Dra. Natacha, integrante do grupo anteriormente, que trabalhou com catalisadores a base de platina, obtiveram-se valores próximos. Sendo que anteriormente foi encontrado um BET de 16 m²/g, um volume de poro de 0,07 cm³/g e um diâmetro médio de poro de 11,16 nm.

Analisando-se o diâmetro médio de poros para a sílica, em ordem crescente, obteve-se SiO₂ < Ni_{5%}-Fe_{5%} < Ni_{5%} < Fe_{5%} e já para a nióbia obteve-se Fe_{5%} < Ni_{5%}-Fe_{5%} < Nb₂O₅ < Ni_{5%}. De acordo com a IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada) os poros devem ser classificados de acordo com o tamanho do diâmetro médio de poros, sendo considerado microporos as partículas com diâmetros menores que 20 Å, mesoporos entre 20 Å e 500 Å e macroporos acima de 500 Å (CIESLA; SCHUTH, 1999). Sendo assim, todos os catalisadores usados foram mesoporosos.

A Figura 25 apresenta as isotermas de sorção de N₂ obtidas a partir da análise dos catalisadores, as quais exibiram histerese, ou seja, as curvas de adsorção e dessorção não coincidem, exibindo uma diferença entre elas que é determinada pela geometria dos poros.

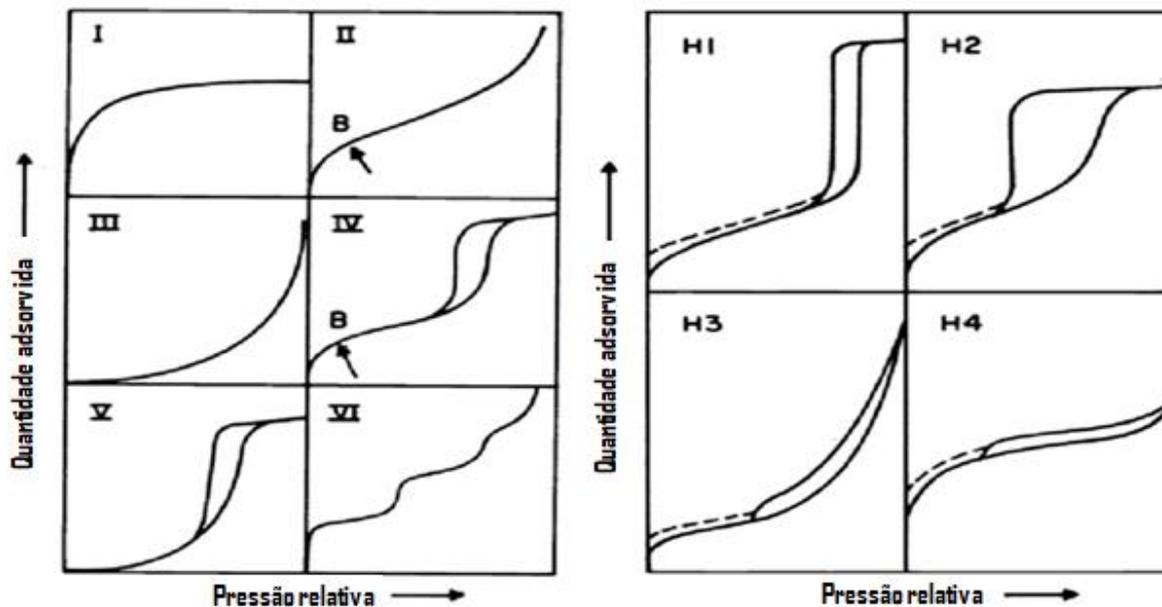
Figura 25 - Isotermas de sorção de N₂ da sílica, nióbia e seus respectivos catalisadores.



Fonte: Elaborada pelo Autor

A IUPAC criou um sistema de classificação para as isotermas de adsorção/dessorção e histereses apresentados na Figura 26 (IUPAC COMMISSION ON COLLOID AND SURFACE CHEMISTRY INCLUDING CATALYSIS, 1985).

Figura 26 - Tipos de isotermas de adsorção e histereses segundo a IUPAC.



Fonte: IUPAC (1985)

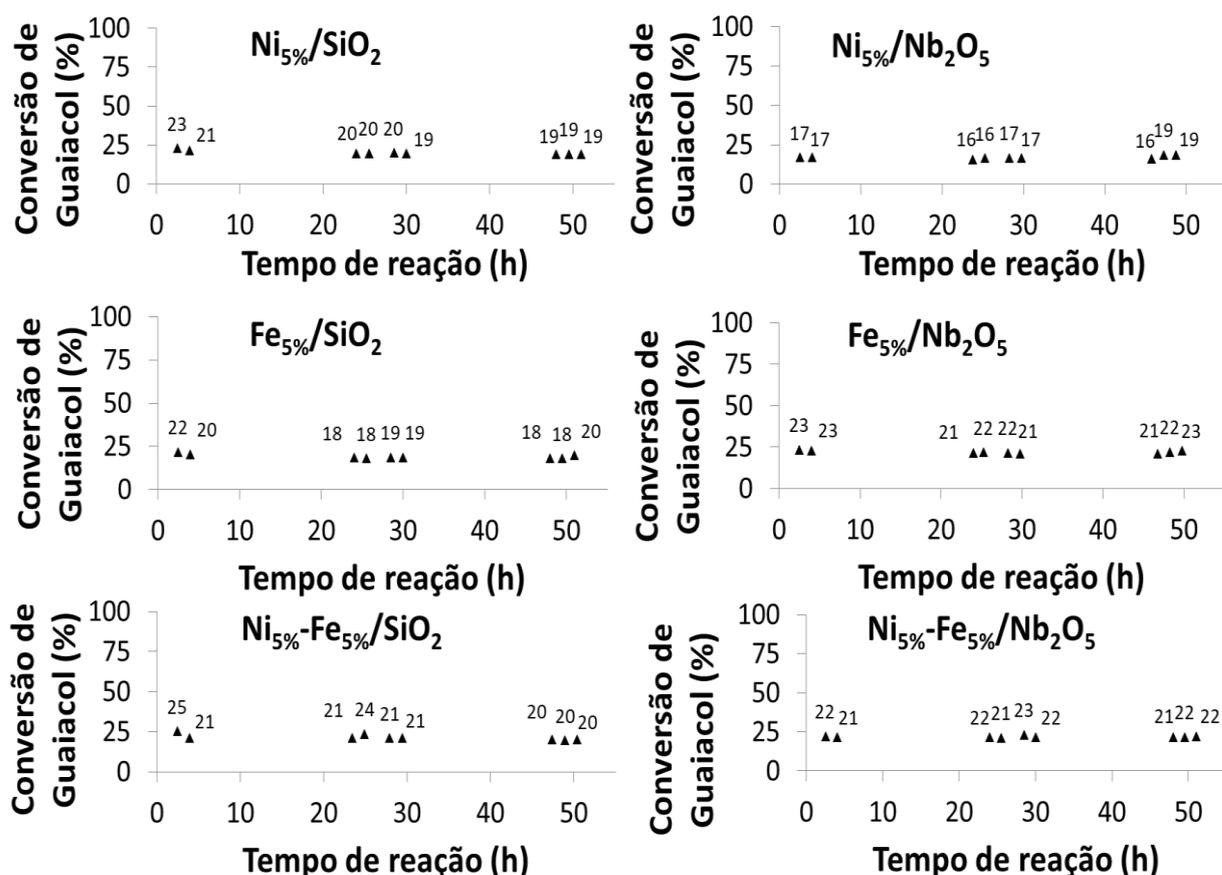
Comparando-se os dados obtidos com a classificação, percebe-se que as isotermas do Nb_2O_5 , $\text{Ni}_{5\%}/\text{Nb}_2\text{O}_5$, $\text{Fe}_{5\%}/\text{Nb}_2\text{O}_5$, $\text{Ni}_{5\%}\text{-Fe}_{5\%}/\text{Nb}_2\text{O}_5$, SiO_2 , $\text{Ni}_{5\%}/\text{SiO}_2$ e $\text{Fe}_{5\%}/\text{SiO}_2$ são características do tipo IV com histerese do tipo H3. Essas isotermas são típicas de amostras mesoporosas e está associada à condensação capilar nos mesoporos. A histerese do tipo H3 está associada a partículas em forma de placa que dão origem a poros em forma de fenda (IUPAC COMMISSION ON COLLOID AND SURFACE CHEMISTRY INCLUDING CATALYSIS, 1985).

Por sua vez, a isoterma de $\text{Ni}_{5\%}\text{-Fe}_{5\%}/\text{SiO}_2$ é característica do tipo II e costuma ser obtida com um adsorvente não poroso ou macroporoso. Esse tipo de isoterma representa adsorção irrestrita de monocamada e multicamada e o ponto B, conforme visto na Figura 26, representa o início da seção intermediária quase linear, indicando o estágio em que a cobertura de monocamada está completa e a adsorção de multicamadas está prestes a começar (IUPAC commission on colloid and surface chemistry including catalysis, 1985).

4.4. Testes catalíticos: HDO de guaiacol

As reações de hidrodessoxigenação do guaiacol foram realizadas para determinar a conversão e seletividade dos catalisadores. O guaiacol foi escolhido como composto modelo, uma vez que apresenta duas ligações químicas oxigenadas, a hidroxila (-OH) e a metoxila (-OCH₃), contidas em grande parte dos compostos oxigenados dos bio-óleos de lignina. O catalisador foi reduzido a 500°C e a reação foi realizada a 300°C. Na Figura 27 são apresentados os gráficos de conversão para todos os catalisadores.

Figura 27 - Gráficos de conversão de guaiacol versus tempo de reação para todos os catalisadores.



Fonte: Elaborada pelo Autor

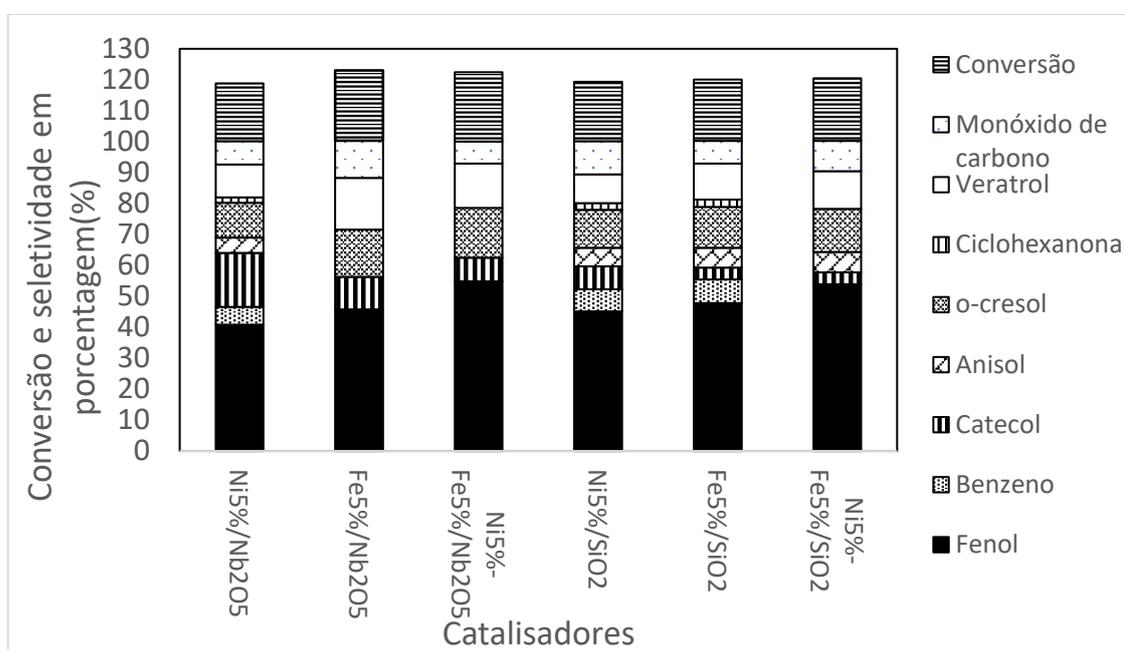
Nota-se que as conversões obtidas foram bem próximas para os catalisadores em sílica e em nióbia, sejam os monometálicos ou os bimetálicos, ficando entre 19% e 23%. Mas, entre todos esses, mesmo com valores próximos, o catalisador Fe_{5%}/Nb₂O₅ apresentou maior conversão. O catalisador de Pt/Nb₂O₅, testado anteriormente nesse mesmo grupo de pesquisa pela Dra. Natacha, apresentou uma conversão de 35,5%, mesmo sendo utilizado um metal nobre, o que mostra que as condições utilizadas no experimento têm grande influência no

desempenho do catalisador. Para um maior WHSV, houve uma menor conversão (SILVA, 2018).

Comparando-se a conversão de guaiacol do Ni_{5%}/Nb₂O₅ com o valor encontrado por SONG na literatura percebe-se uma proximidade dos valores. Enquanto obtivemos em torno de 19%, no outro trabalho foi obtido 23,1%. Como as condições de reação não foram idênticas, isso pode ter influenciado nessa diferença (SONG *et al.*, 2020).

Na Figura 28 estão apresentadas as conversões e seletividades em forma de gráfico de coluna diferenciando os compostos produzidos por tipo de catalisador.

Figura 28 - Gráfico de conversões e seletividades por tipo de catalisador.

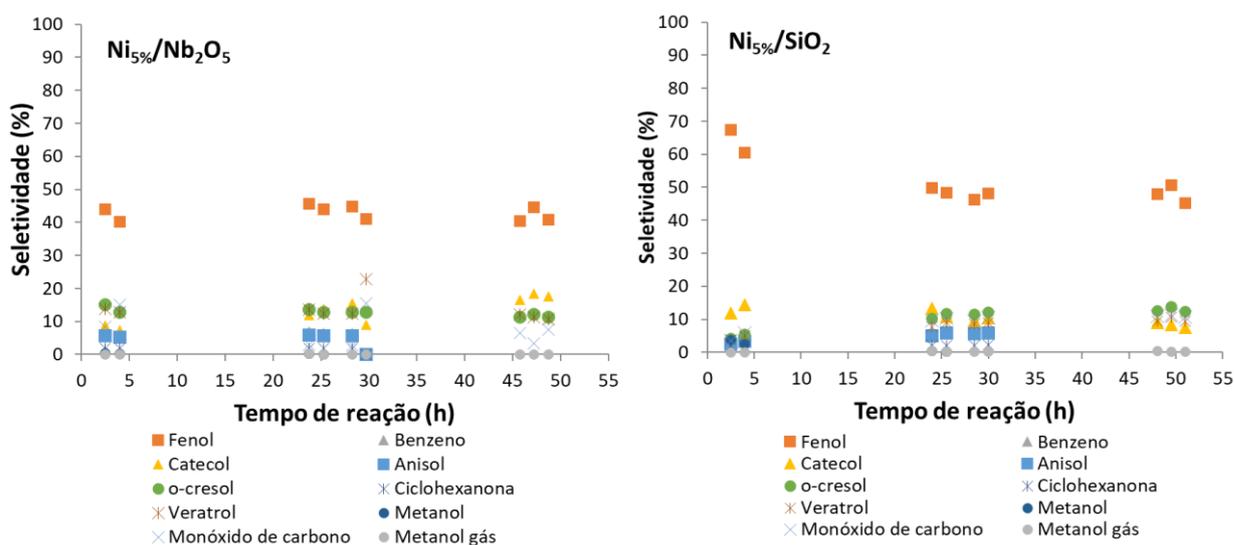


Fonte: Elaborada pelo Autor

Para todos os catalisadores o fenol foi o produto com maior seletividade, sendo que o Ni_{5%}-Fe_{5%}/Nb₂O₅ foi o catalisador com maior seletividade para esse produto, com 54,8%. Depois do fenol, os catalisadores se mostraram mais seletivos para o-cresol, veratrol e catecol. Analisando-se também os materiais gasosos obtidos é possível notar que todas as reações de HDO, independente do catalisador, produziram monóxido de carbono, o que não é favorável, uma vez que é um gás poluente. Como será visto nos próximos gráficos de seletividade, também foi produzido metanol, porém em quantidades ínfimas. Ao analisar os resultados obtidos para o catalisador Pt/Nb₂O₅ obtidos anteriormente nesse mesmo grupo de trabalho, obteve-se também uma boa seletividade para fenol, catecol, benzeno, anisol, o-cresol e veratrol, mesmos produtos obtidos para os catalisadores de Ni e Fe.

Na Figura 29 são apresentados gráficos de seletividade (%) versus tempo de reação (h) comparando os catalisadores de Ni_{5%} tanto no suporte de sílica quanto no de nióbia.

Figura 29 - Gráficos de seletividade comparativos entre catalisadores de Ni_{5%} suportados em SiO₂ e Nb₂O₅.



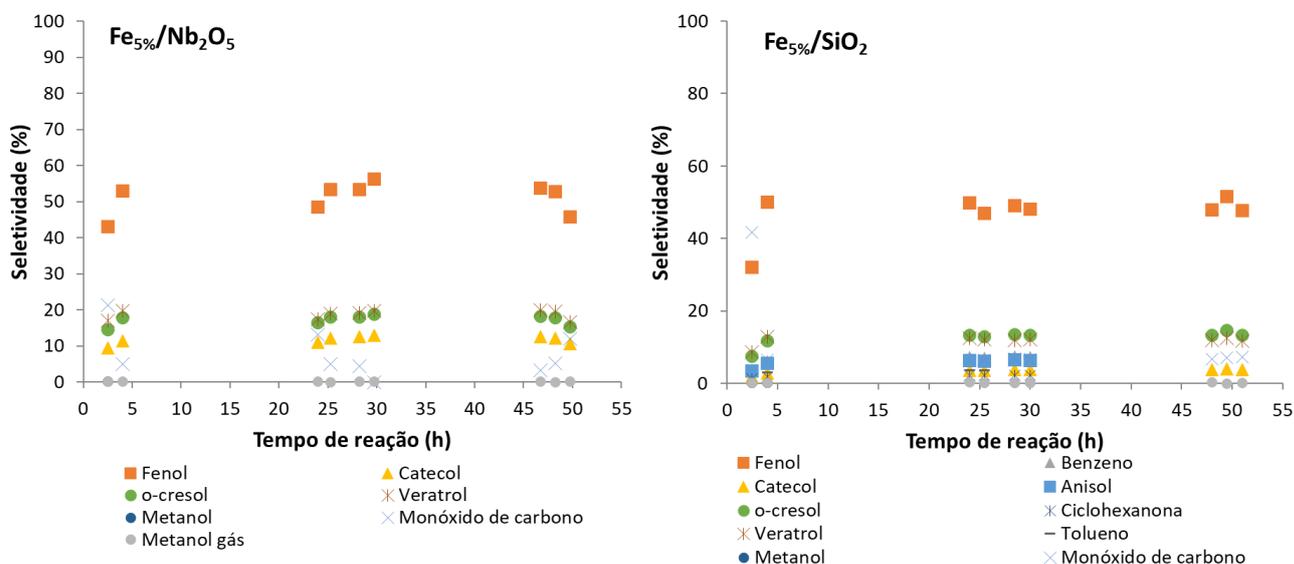
Fonte: Elaborada pelo Autor

Ao comparar-se os gráficos obtidos para os catalisadores impregnados com níquel, tem-se a maior seletividade para fenol em ambas amostras, entre 40% e 60%. O catalisador suportado em Nb₂O₅ também se mostrou seletivo para catecol, o-cresol e veratrol, nessa ordem. Já o catalisador suportado em SiO₂ se mostrou seletivo para o-cresol, monóxido de carbono e catecol, nessa ordem.

De acordo com SONG, na literatura, o Ni_{5%}/Nb₂O₅ apresentou boas seletividades para fenol e ciclohexano. Como já esperado, esses catalisadores suportados em nióbia são bem seletivos para fenol, a diferença nos outros compostos, pode se dar devido as diferenças de condições em que os experimentos foram realizados (SONG *et al.*, 2020). Dados para o Ni_{5%}/SiO₂ não foram encontrados na literatura para HDO de guaiacol.

Na Figura 30 são apresentados gráficos de seletividade (%) versus tempo de reação (h) comparando os catalisadores de Fe_{5%} tanto no suporte de sílica quanto no de nióbia.

Figura 30 - Gráficos de seletividade comparativos entre catalisadores de Fe_{5%} suportados em SiO₂ e Nb₂O₅.



Fonte: Elaborada pelo Autor

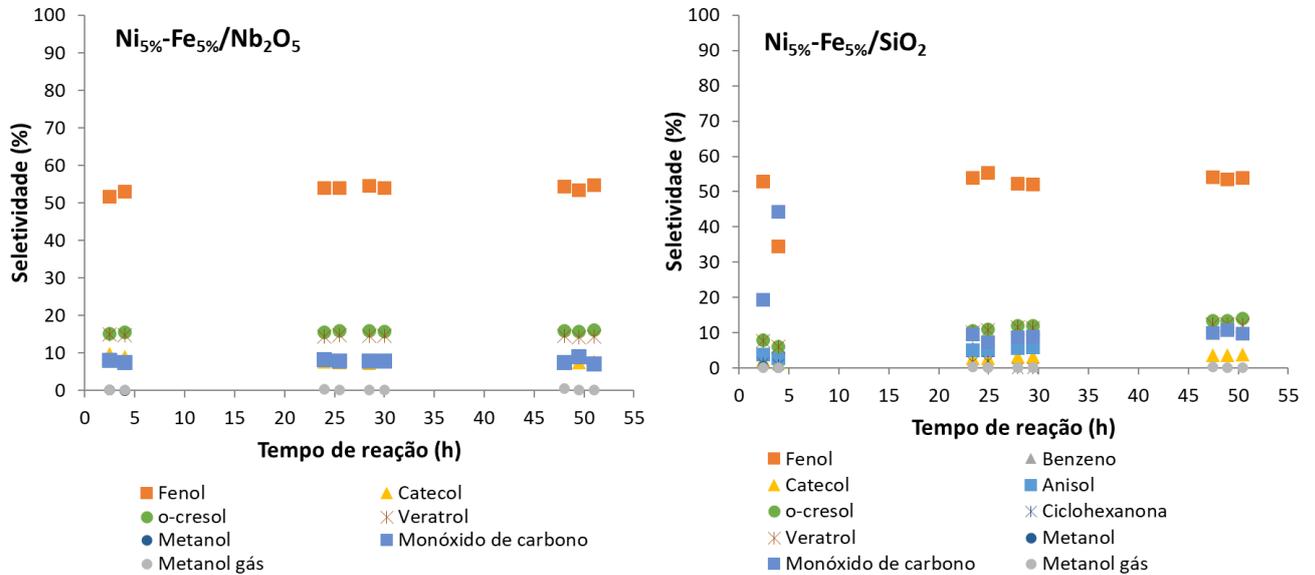
Ao comparar-se os gráficos obtidos para os catalisadores impregnados com Fe, tem-se uma seletividade muito próxima para fenol, entre 50% e 60%. O catalisador suportado em Nb₂O₅ também se mostrou seletivo para veratrol, o-cresol e catecol, nessa ordem. Já o catalisador suportado em SiO₂ se mostrou seletivo para o-cresol, veratrol e monóxido de carbono, nessa ordem.

Ao compararmos com resultados obtidos por Olcese na literatura para o Fe/SiO₂, com algumas modificações nas condições, percebe-se uma seletividade para benzeno, fenol, anisol, cresol, tolueno e CH₄, muitos produtos semelhantes aos encontrados. Porém foi obtida uma conversão de 74% (OLCESE, R. N. *et al.*, 2012). Isso pode ser explicado pelo WHSV utilizado, uma vez que nesse mesmo trabalho de Olcese foi apresentado um estudo com WHSV semelhante ao utilizado aqui e as conversões já deram mais baixas, em torno de 13%, sendo que em ambos os casos foi utilizada uma temperatura de 300 °C. A questão do WHSV também foi observada no trabalho da ex-integrante do grupo, Natacha Silva, em sua tese (SILVA, 2018).

Já para o catalisador suportado em nióbia não foram encontrados dados na literatura.

Na Figura 31 são apresentados gráficos de seletividade (%) versus tempo de reação (h) comparando os catalisadores de Ni_{5%}-Fe_{5%} tanto no suporte de sílica quanto no de nióbia.

Figura 31 - Gráficos de seletividade comparativos entre catalisadores de Ni_{5%}-Fe_{5%} suportados em SiO₂ e Nb₂O₅.



Fonte: Elaborada pelo Autor

Ao analisar-se os gráficos obtidos para os catalisadores bimetálicos impregnados com níquel e com ferro, tem-se uma seletividade muito próxima para fenol, entre 50% e 60%. Ambos os catalisadores também se mostraram seletivos para o-cresol, veratrol e monóxido de carbono, nessa ordem.

Ao compararmos com os resultados obtidos para os outros catalisadores monometálicos produzidos, obtivemos dados muito próximos. Assim, vemos que para essas condições, utilizando essa combinação de metais, não foi relevante o uso de bimetálicos.

No geral, obteve-se como produto principal da hidrodesoxigenação de guaiacol, o fenol, o que mostra que a principal rota de reação foi uma desmetoxilação, havendo produção de metanol também. Em paralelo, teve-se uma produção razoável de o-cresol, composto advindo, principalmente, de uma rota de desoxigenação.

5. Conclusão

Neste trabalho foi apresentado o estudo da influência de catalisadores mono e bimetalicos de níquel e ferro em diferentes suportes como a nióbia e sílica nas reações de hidredesoxigenação de guaiacol. Além das reações químicas, caracterizou-se esses catalisadores com diferentes tipos de análises físico-químicas.

Nas análises de UV-Vis e DRX encontraram-se bandas condizentes para o catalisador de Ni_{5%}/SiO₂, referentes à coordenação octaédrica do Ni²⁺ e NiO. Para o catalisador de Fe_{5%}/SiO₂ encontraram-se bandas referentes a partículas de Fe³⁺ em coordenação octaédrica de compostos com partículas maiores como o Fe₂O₃. E no catalisador bimetalico Ni_{5%}-Fe_{5%}/SiO₂, além de notar as bandas mais intensas de cada uma das principais fases nos catalisadores monometalicos, possivelmente advindas da convolução de ambos as fases presentes nos catalisadores monometalicos de Ni e Fe, notou-se a presença de uma banda referente a forte interação entre os metais e o suporte.

Nas análises de UV-Vis de Ni_{5%}/Nb₂O₅ encontraram-se bandas referentes ao NiO, para o Fe_{5%}/Nb₂O₅ encontraram-se bandas referentes a fase do Fe₂O₃ e devido a uma forte interação entre o Fe³⁺ e o suporte. E para o catalisador bimetalico Ni_{5%}-Fe_{5%}/Nb₂O₅, também foi possível observar as bandas mais intensas de cada uma das principais fases nos catalisadores monometalicos, possivelmente advindas da convolução, além da presença de uma banda referente a forte interação entre os metais e o suporte. Porém, nos catalisadores suportados em nióbia, não conseguimos comparar o UV-Vis ao DRX, devido a alta cristalinidade do suporte.

Na análise de fisissorção de N₂ obtiveram-se áreas superficiais maiores para os catalisadores de sílica do que os de nióbia. Analisando-se a histerese das isotermas obtidas, percebeu-se que em sua grande maioria as amostras são características de catalisadores mesoporosos com poros em forma de fenda. Exceto para a isoterma de Ni_{5%}-Fe_{5%}/SiO₂, que é característica do tipo II e costuma ser obtida com um material não poroso ou macroporoso.

Com esses resultados, conseguimos atingir o objetivo relacionado a síntese e caracterização dos catalisadores, assim como estudo das evoluções das fases óxidas após calcinação dos catalisadores.

As reações de HDO do guaiacol foram realizadas a fim de determinar a conversão e seletividade dos catalisadores. Os testes catalíticos destas reações de HDO, com os catalisadores reduzidos em H₂ a 500°C, apresentaram resultados bastante semelhantes quanto

a conversão. Porém observamos que os principais produtos e suas quantidades variaram, o que mostra que o catalisador influencia diretamente na rota de reação.

As conversões obtidas foram bem próximas para os catalisadores em sílica e em nióbia, sejam os monometálicos ou os bimetálicos, ficando entre 19% e 23%. Porém, entre todos os catalisadores testados, mesmo com valores de conversão semelhantes, o catalisador $\text{Fe}_{5\%}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ apresentou maior conversão. Todos catalisadores se mostraram bastantes seletivos para fenol. Mas também apresentaram uma seletividade satisfatória para catecol e o-cresol.

Observando-se a alta seletividade para fenol, constatou-se que a rota principal de reação foi uma desmetoxilação. Mas devido ao o-cresol e ao catecol, respectivamente, também foram processadas rotas de desoxigenação e desmetilação.

Por fim, os catalisadores se apresentaram estáveis e apresentaram produtos desejados economicamente nas indústrias, mas com essas características de reações testadas, não apresentaram uma conversão tão eficiente e não foi possível estabelecer um bom paralelo de comparação ao utilizar diferentes suportes.

Sendo assim, para futuros trabalhos, seria interessante mudar as condições de reações, testando-se os mesmos catalisadores, a fim de melhorar a conversão, já que a seletividade obtida trouxe resultados interessantes.

6. Referência Bibliográfica

ADAMS, P. et al. Biomass Conversion Technologies. [S.l.]: Elsevier Inc., 2017.

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

<https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.04.050>

BARBOSA, L. C. A. et al. Determinação da relação siringila/guaiacila da lignina em madeiras de eucalipto por pirólise acoplada à cromatografia gasosa e espectrometria de massas (Pi-Cg/EM). Química Nova, v. 31, n. 8, p. 2035-2041, 2008.

<https://doi.org/10.1590/S0100-40422008000800023>

Biomass - renewable energy from plants and animals. Disponível em: <https://www.eia.gov/energyexplained/?page=biomass_home>. Acesso em: 20 maio 2019.

Biomassa - 5.3 - Tecnologias de Aproveitamento. Disponível em: <http://www2.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/biomassa/5_3.htm>. Acesso em: 30 maio 2019.

BORGES, S. G. Síntese e Caracterização de Resinas Fenólicas Líquidas do Tipo Novolaca Aplicáveis no Processo de Pultrusão Síntese e Caracterização de Resinas Fenólicas Líquidas do Tipo Novolaca Aplicáveis no Processo de Pultrusão. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2004.

BRIDGWATER, A. V. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. Chemical Engineering Journal, v. 91, n. 2-3, p. 87-102, 2003.

[https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(02\)00142-0](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(02)00142-0)

BROGLIA, F. et al. Guaiacol hydrodeoxygenation as a model for lignin upgrading. Role of the support surface features on Ni-based alumina-silica catalysts. Fuel, v. 243, n. January 2018, p. 501-508, 2019.

<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.01.157>

BU, Q. et al. A review of catalytic hydrodeoxygenation of lignin-derived phenols from biomass pyrolysis. *Bioresource Technology*, v. 124, p. 470-477, 2012.

<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.08.089>

BUTLER, E. et al. A review of recent laboratory research and commercial developments in fast pyrolysis and upgrading. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 15, n. 8, p. 4171-4186, 2011.

<https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.07.035>

CHANG, T.-C.; CHEN, J.-J.; YEH, C.-T. Temperature-programmed reduction and temperature-resolved sorption studies of strong metal-support interaction in supported palladium catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 57, p. 51-57, 1985.

[https://doi.org/10.1016/0021-9517\(85\)90359-8](https://doi.org/10.1016/0021-9517(85)90359-8)

CIESLA, U.; SCHUTH, F. Ordered Mesoporous Materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 27, p. 131-149, 1999.

[https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(98\)00249-2](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(98)00249-2)

COQUAY, P. et al. X-ray diffraction and Mössbauer characterization of an Fe/SiO₂ catalyst for the synthesis of carbon nanotubes. *Journal of Applied Physics*, v. 92, n. 3, p. 1286-1291, 2002.

<https://doi.org/10.1063/1.1491589>

ELLIOTT, D. C. Historical Developments in Hydroprocessing Bio-oils. *Energy & Fuels*, v. 21, n. 7, p. 1792-1815, 2007.

<https://doi.org/10.1021/ef070044u>

EPE. Balanço energético nacional: Ano base 2019. EPE - Empresa de Pesquisa Energética, p. 67, 2019.

Estatísticas das energias renováveis - Statistics Explained. Disponível em: <https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Renewable_energy_statistics/pt>. Acesso em: 29 maio 2019.

FANG, H. et al. Product tunable behavior of carbon nanotubes-supported Ni-Fe catalysts for guaiacol hydrodeoxygenation. *Applied Catalysis A: General*, v. 529, p. 20-31, 2016.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.10.011>

FARO, A. C.; GRANGE, P.; SANTOS, A. C. B. Niobia-supported nickel-molybdenum catalysts: Characterisation of the oxide form. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 4, n. 16, p. 3997-4007, 2002.
<https://doi.org/10.1039/B202517E>

FURIMSKY, E. Catalytic hydrodeoxygenation. *Applied Catalysis A: General*, v. 199, n. 2, p. 147-190, 2000.
[https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00555-4](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00555-4)

GILLET, S. et al. Lignin transformations for high value applications: Towards targeted modifications using green chemistry. *Green Chemistry*, v. 19, n. 18, p. 4200-4233, 2017.
<https://doi.org/10.1039/C7GC01479A>

GUTIERREZ, A. et al. Hydrodeoxygenation of guaiacol on noble metal catalysts. *Catalysis Today*, v. 147, p. 239-246, 2009.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.10.037>

HARUTA, M. Size- and support-dependency in the catalysis of gold. v. 861, n. 96, 1997.
[https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(96\)00208-8](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(96)00208-8)

HE, J. et al. Highly selective hydrogenation of phenol to cyclohexanol over nano silica supported Ni catalysts in aqueous medium. *Molecular Catalysis*, v. 440, p. 87-95, 2017.
<https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.07.016>

IUPAC commission on colloid and surface chemistry including catalysis. Reporting physisorption data for gas/solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity (Recommendations 1984). *Pure & Appl. Chem.*, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

<https://doi.org/10.1351/pac198557040603>

JAHROMI, H.; AGBLEVOR, F. A. Hydrotreating of guaiacol: A comparative study of Red mud-supported nickel and commercial Ni/SiO₂-Al₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 558, n. January, p. 109-121, 2018.

<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.03.016>

JIN, S. et al. Catalytic hydrodeoxygenation of anisole as lignin model compound over supported nickel catalysts. *Catalysis Today*, v. 234, p. 125-132, 2014.

<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.02.014>

JONGERIUS, A. L. et al. CoMo sulfide-catalyzed hydrodeoxygenation of lignin model compounds: An extended reaction network for the conversion of monomeric and dimeric substrates. *Journal of Catalysis*, v. 285, n. 1, p. 315-323, 2012.

<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.10.006>

KATRIB, A et al. An investigation of metal - support interaction in bimetallic Pt - Mo catalysts deposited on silica and alumina. v. 190, p. 886-893, 1987.

[https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(87\)80525-3](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(87)80525-3)

KUKOVECZ, Á et al. UV-VIS investigations on Co, Fe and Ni incorporated into sol-gel SiO₂-TiO₂ matrices. *Journal of Molecular Structure*, v. 564, p. 403-407, 2001.

[https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(00\)00797-3](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(00)00797-3)

KUMAR, M. S. et al. On the nature of different iron sites and their catalytic role in Fe-ZSM-5 DeNO_x catalysts: New insights by a combined EPR and UV/VIS spectroscopic approach. *Journal of Catalysis*, v. 227, n. 2, p. 384-397, 2004.

<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.08.003>

LEPETIT, C.; CHE, M. Discussion on the coordination of Ni²⁺ ions to lattice oxygens in calcined Faujasite-type zeolites followed by diffuse reflectance spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry*, v. 100, n. 8, p. 3137-3143, 1996.

<https://doi.org/10.1021/jp951718h>

LIM, J. S. et al. A review on utilisation of biomass from rice industry as a source of renewable energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, n. 5, p. 3084-3094, 2012.

<https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.02.051>

LIU, X. et al. Hydrodeoxygenation of guaiacol over bimetallic Fe-alloyed (Ni, Pt) surfaces: Reaction mechanism, transition-state scaling relations and descriptor for predicting C-O bond scission reactivity. *Catalysis Science and Technology*, v. 8, n. 8, p. 2146-2158, 2018.

<https://doi.org/10.1039/C8CY00282G>

LOVELL, E. C.; SCOTT, J.; AMAL, R. Ni-SiO₂ catalysts for the carbon dioxide reforming of methane: Varying support properties by flame spray pyrolysis. *Molecules*, v. 20, n. 3, p. 4594-4609, 2015.

<https://doi.org/10.3390/molecules20034594>

LUO, Z.; ZHOU, J. Thermal Conversion of Biomass. *Handbook of Climate Change Mitigation and Adaptation, Second Edition*. [S.l: s.n.], 2017. v. 1-4. p. 1813-1854.

https://doi.org/10.1007/978-3-319-14409-2_27

MOHAN, D.; PITTMAN, C. U.; STEELE, P. H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review. *Energy and Fuels*, v. 20, n. 3, p. 848-889, 2006.

<https://doi.org/10.1021/ef0502397>

NANDANWAR, R.; SINGH, P.; HAQUE, F. Z. Synthesis and characterization of SiO₂ nanoparticles by sol-gel process and Its Degradation of Methylene Blue. *American Chemical Science Journal*, v. 5, n. 1, p. 1-10, 2015.

<https://doi.org/10.9734/ACSJ/2015/10875>

NIE, L. et al. Selective conversion of m-cresol to toluene over bimetallic Ni-Fe catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 388-389, p. 47-55, 2014.

<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2013.09.029>

NIMMANWUDIPONG, T. et al. Catalytic reactions of guaiacol: Reaction network and evidence of oxygen removal in reactions with hydrogen. *Catalysis Letters*, v. 141, n. 6, p. 779-783, 2011.

<https://doi.org/10.1007/s10562-011-0576-4>

Nióbio. Disponível em: <<http://www.ibram.org.br/sites/1300/1382/00000042.pdf>>. Acesso em: 4 mar. 2020.

OLCESE, R. et al. Gas-phase hydrodeoxygenation of guaiacol over iron-based catalysts. Effect of gases composition, iron load and supports (silica and activated carbon). *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 129, p. 528-538, 2013.

<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.09.043>

OLCESE, R. N. et al. Gas-phase hydrodeoxygenation of guaiacol over Fe/SiO₂ catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 115-116, p. 63-73, 2012.

<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.12.005>

PINTO, M. B. Propriedades químicas das fases T e B da nióbia: uma investigação in silico. Universidade Federal de Minas Gerais, 2018.

Renewable Energy Now Accounts for a Third of Global Power Capacity. Disponível em: <<https://www.irena.org/newsroom/pressreleases/2019/Apr/Renewable-Energy-Now-Accounts-for-a-Third-of-Global-Power-Capacity>>. Acesso em: 29 maio 2019.

RITCHIE, H.; ROSER, M. Fossil Fuels. Disponível em: <<https://ourworldindata.org/fossil-fuels>>. Acesso em: 28 maio 2019.

RITCHIE, H.; ROSER, M. Renewable Energy. *Our World in Data*, 17 dez. 2017.

SAIDI, M. et al. Upgrading of lignin-derived bio-oils by catalytic hydrodeoxygenation. *Energy and Environmental Science*, v. 7, n. 1, p. 103-129, 2014.

<https://doi.org/10.1039/C3EE43081B>

SANTOS, F. A. et al. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. *Quimica Nova*, v. 35, n. 5, p. 1004-1010, 2012.

<https://doi.org/10.1590/S0100-40422012000500025>

SI, Z. et al. An Overview on Catalytic Hydrodeoxygenation of Pyrolysis Oil and Its Model Compounds. *Catalysts*, v. 7, n. 6, p. 1-22, 2017.

<https://doi.org/10.3390/catal7060169>

SILVA, N. K. G. et al. Gas-phase hydrodeoxygenation (HDO) of guaiacol over Pt/Al₂O₃ catalyst promoted by Nb₂O₅. *Fuel*, n. October, 2020.

<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119509>

SILVA, N. K. G. Hidrodesoxigenação de guaiacol à pressão atmosférica com catalisadores à base de nióbio. 2018. 111 f. 2018.

SINGH, C.; GOYAL, A.; SINGHAL, S. Nickel-doped cobalt ferrite nanoparticles: Efficient catalysts for the reduction of nitroaromatic compounds and photo-oxidative degradation of toxic dyes. *Nanoscale*, v. 6, n. 14, p. 7959-7970, 2014.

<https://doi.org/10.1039/C4NR01730G>

SINGH, Y. D.; SATAPATHY, K. Bi. Conversion of Lignocellulosic Biomass to Bioethanol: An Overview with a Focus on Pretreatment. *International Journal of Engineering and Technologies*, v. 15, p. 17-43, 2018.

<https://doi.org/10.18052/www.scipress.com/IJET.15.17>

SONG, W. et al. Selective hydrodeoxygenation of lignin phenols to alcohols in the aqueous phase over a hierarchical Nb₂O₅-supported Ni catalyst. *Green Chemistry*, v. 22, n. 5, p. 1662-1670, 2020.

<https://doi.org/10.1039/C9GC03842F>

SOUSA-AGUIAR, E. F. et al. Some important catalytic challenges in the bioethanol integrated biorefinery. *Catalysis Today*, v. 234, p. 13-23, 2014.

<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.02.016>

SOUSA, L. F. et al. Investigation of structures and metallic environment of the Ni/Nb₂O₅ by different in situ treatments - Effect on the partial oxidation of methane. *Applied Catalysis A: General*, v. 537, n. May 2019, p. 100-110, 2017.

<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.03.015>

TANDON, S. P. Diffuse reflectance spectrum of nickel monoxide. p. 283-284, 1970.

[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(70\)90081-2](https://doi.org/10.1016/0022-4596(70)90081-2)

TAUSTER, S. J. et al. Strong Interactions in Supported-Metal Catalysts. v. 211, n. 4487, p. 1121-1125, 1981.

<https://doi.org/10.1126/science.211.4487.1121>

TOLEDO, E. C. V.; MEYER, J. F. C.A.; FILHO, R. M. Modelagem dinâmica de um reator de hidrotratamento. 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 2005.

VALDEN, M. Onset of Catalytic Activity of Gold Clusters on Titania with the Appearance of Nonmetallic Properties. v. 1647, n. 1998, 2012.

<https://doi.org/10.1126/science.281.5383.1647>

VALENCIA, D. et al. Ultra-low loading of Ni in catalysts supported on mesoporous SiO₂ and their performance in hydrodeoxygenation of palmitic acid. *New Journal of Chemistry*, v. 44, n. 6, p. 2435-2441, 2020.

<https://doi.org/10.1039/C9NJ05450B>

VALENCIA, D. et al. Unravelling the chemical reactions of fatty acids and triacylglycerides under hydrodeoxygenation conditions based on a comprehensive thermodynamic analysis. *Biomass and Bioenergy*, v. 112, n. December 2017, p. 37-44, 2018.

<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2018.02.014>

XIANG, W. et al. Catalysts promoted with niobium oxide for air pollution abatement. *Catalysts*, v. 7, n. 5, p. 1-13, 2017.

<https://doi.org/10.3390/catal7050144>

XIU, S.; SHAHBAZI, A. Bio-oil production and upgrading research: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, n. 7, p. 4406-4414, 2012.

<https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.04.028>

XU, X. et al. BTX from the gas-phase hydrodeoxygenation and transmethylation of guaiacol at room pressure. *Renewable Energy*, v. 96, p. 458-468, 2016.

<https://doi.org/10.1016/j.renene.2016.04.094>

XU, X.; JIANG, Enchen. "BTX" from Guaiacol HDO under Atmospheric Pressure: Effect of Support and Carbon Deposition. *Energy and Fuels*, v. 31, n. 3, p. 2855-2864, 2017.

<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b02700>