



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**

**FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA – UFU**



**CASSIANO CUNHA OLIVEIRA**

**ESTUDO DE CATALISADORES DE NÍQUEL SUPORTADO NA REAÇÃO DE  
HIDRODESOXIGENAÇÃO (HDO) DE GUAICOL**

**Uberlândia  
2019**

**CASSIANO CUNHA OLIVEIRA**

**ESTUDO DE CATALISADORES DE NÍQUEL SUPORTADO NA REAÇÃO DE  
HIDRODESOXIGENAÇÃO (HDO) DE GUAIACOL**

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado ao Curso de Engenharia  
Química, como parte dos requisitos  
necessários à obtenção do título de  
Bacharel em Engenharia Química.

Uberlândia, 10 de julho de 2019.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Reis Soares  
Universidade Federal de Uberlândia – UFU

---

Banca: Prof. Dr. Cícero Naves de Ávila Neto  
Universidade Federal de Uberlândia – UFU

---

Banca: Dr. Vinicius Rossa  
Universidade Federal de Uberlândia – UFU

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente, agradeço a Deus pela dádiva da vida e por me proporcionar forças para que eu pudesse enfrentar todos os empecilhos que se mostraram presentes ao longo da minha caminhada.

Aos meus pais, Gilson e Lenicia, pelo carinho e apesar de estarmos em cidades diferentes, sempre me apoiaram nos momentos difíceis e pela compreensão da minha ausência nesses últimos anos.

Aos meus irmãos, Guilherme e Luana, por serem responsáveis pela minha motivação a continuar seguindo em frente mesmo quando tudo parece perdido.

Aos meus amigos, Adrielle, Felipe e Raquel, pela amizade e por toda a ajuda nos estudos durante a graduação.

Ao grupo GPCATT, em especial à Nina, Ocínéria e Vinicius, pelos ensinamentos e pela paciência de me ajudarem nos procedimentos experimentais.

Ao meu orientador, Ricardo, pelo acolhimento em seu laboratório, permitindo a realização desse trabalho.

Ao Laboratório LABPEMOL (Laboratório de Peneiras Moleculares), pelas análises de Difração de Raios-X.

A todos os professores, por serem o alicerce da minha formação ao repassarem seus conhecimentos ao longo desses anos.

À Universidade Federal de Uberlândia, pelo fornecimento dos reagentes utilizados nesse trabalho.

Por fim, agradeço a todos, que de alguma forma contribuíram para a conclusão deste ciclo.

## RESUMO

A preocupação ambiental está fazendo com que as indústrias intensifiquem as buscas por processos químicos alternativos mais eficientes e econômicos. Uma solução para o problema ambiental é a utilização de energia renovável, a qual está cada vez mais presente no âmbito industrial. Os combustíveis renováveis, como o bio-óleo, são produzidos a partir do processo de pirólise rápida da biomassa lignocelulósica. O bio-óleo é formado por diversos compostos oxigenados e apresenta limitada aplicação como combustível devido às suas propriedades químicas e físico-químicas, as quais são conferidas pelo alto teor de oxigênio em sua composição. Para que os motores de combustão possam utilizar o bio-óleo como combustível é necessário realizar o processo de hidroxigenação catalítica, onde a remoção do oxigênio é feita sob uma atmosfera de hidrogênio na presença de um catalisador. Nesse trabalho, antes de realizar as reações, foi feita a caracterização dos catalisadores (5% Ni/SiO<sub>2</sub>, 5% Ni/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e 5% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) por meio da Difração de Raios-X (DRX), fez-se a curva de calibração da molécula modelo (guaiacol) e em seguida foram feitos os testes catalíticos. Ao fazer a análise do DRX, verificou-se que o difratograma do catalisador 5% Ni/SiO<sub>2</sub> apresentou picos referentes à fase amorfa da sílica, bem como picos que representam Ni<sup>0</sup> e NiO. Para o catalisador 5% Ni/ Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foi obtido apenas os picos referentes à fase do suporte e o mesmo ocorreu para o catalisador 5% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Foi realizado o teste catalítico com os três catalisadores e aquele suportado em sílica (SiO<sub>2</sub>) apresentou maior desativação, provavelmente devido a sinterização ou formação de coque. Em contrapartida o catalisador suportado em alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) mostrou-se com melhor desempenho comparado com os demais.

**Palavras-chave:** Difração de Raios-X (DRX); sílica (SiO<sub>2</sub>); pentóxido de nióbio (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>); alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>); biomassa lignocelulósica; bio-óleo.

## ABSTRACT

Environmental concern is causing industries to intensify their search for more efficient and economical alternative chemical processes. One solution to the environmental problem is to use renewable energy, which is increasingly present in the industrial atmosphere. Renewable fuels, such as bio-oil, are produced from the fast pyrolysis process of lignocellulosic biomass. The bio-oil is formed by several oxygenated compounds and presents limited application as fuel due to its chemical and physicochemical properties, which are conferred by the high oxygen content in its composition. In order to use the bio-oil as fuel in the combustion engines, it is necessary to carry out the catalytic hydrodeoxygenation process, where the removal of the oxygen is achieved under an atmosphere of hydrogen in the presence of a catalyst. In this work, before performing the reactions, the characterization of the catalysts (5% Ni/SiO<sub>2</sub>, 5% Ni/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and 5% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) was carried out by using the X-Ray Diffraction (XRD), the calibration curve of the model molecule (guaiacol) was made and then the catalytic tests were accomplished. In the XRD analysis, it was verified that the diffractogram of the 5% Ni/SiO<sub>2</sub> catalyst showed peaks related to the amorphous phase of silica, as well as peaks representing Ni<sup>0</sup> and NiO. For the 5% Ni/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalyst only the peaks related to the support phase were obtained and the same occurred for the 5% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. The catalytic test was carried out with the three catalysts and the supported one on silica (SiO<sub>2</sub>) presented higher deactivation, probably due to sintering or coke formation. In contrast, the alumina-supported catalyst (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) was shown to perform better compared to the others.

**Keywords:** X-Ray Diffraction (XRD); silica (SiO<sub>2</sub>); niobium pentoxide (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>); alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>); lignocellulosic biomass; bio-oil.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Consumo de energia no Brasil por setor em 2018 .....	10
Figura 2: Formas de obtenção de energia no Brasil em 2018.....	10
Figura 3: Estrutura esquemática da celulose .....	12
Figura 4: Arquitetura da parede celular da planta, juntamente com a forma estrutural dos precursores da lignina: (1) p-hidroxifenil, (2) siringil e (3) guaiacil.....	14
Figura 5: Principais componentes da biomassa lignocelulósica e suas transformações mediante tratamento térmico.....	15
Figura 6: Aplicações potenciais do bio-óleo .....	20
Figura 7: (a) Estrutura cristalina do suporte SiO <sub>2</sub> ; (b) Estrutura amorfa do suporte SiO <sub>2</sub> ; (c) Estrutura cristalina do suporte Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; (d) Estrutura cristalina do suporte Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . .	23
Figura 8: (A) Controlador de Temperatura; (B) Reator usado na passivação dos catalisadores. ....	30
Figura 9: (A) Difratorômetro usado no DRX; (B) Bomba usada no bombeamento de guaiacol no reator.....	30
Figura 10: (A) MKS usado no controle do fluxo de H <sub>2</sub> ; (B) Reator de quartzo usado na reação. ....	30
Figura 11: (A) Forno preenchido por lã de vidro; (B) Condensador.....	31
Figura 12: Cromatógrafo usado para injetar os drenos; (B) Cromatógrafo usado na injeção dos gases da reação.....	31
Figura 13: Análise de DRX de SiO <sub>2</sub> e Ni/SiO <sub>2</sub> calcinados e Ni/SiO <sub>2</sub> passivado.....	32
Figura 14: Análise de DRX de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> e Ni/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> calcinados e Ni/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> passivado.	32
Figura 15: Análise de DRX de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> calcinados. ....	33
Figura 16: Conversão do guaiacol em função do tempo da reação para os catalisadores 5% Ni/SiO <sub>2</sub> , 5% Ni/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , 5% Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	34
Figura 17: Representação gráfica da curva de calibração do guaiacol. ....	35
Figura 18: Esquema da unidade de HDO utilizando o <i>Software</i> UniSim.....	45

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição química das biomassas lignocelulósicas .....	12
Tabela 2: Variantes do processo de pirólise.....	16
Tabela 3: Composição do bio-óleo.....	19
Tabela 4: Determinação da vazão mássica ao longo do tempo de reação .....	46
Tabela 5: Fração molar de guaiacol ao longo do tempo de reação.....	47
Tabela 6: Vazão molar do guaiacol ao longo do tempo de reação.....	47
Tabela 7: Conversão das reações com catalisadores de Ni em função do tempo ....	48
Tabela 8: Volume de guaiacol e etanol com suas respectivas frações em base molar, mássica e volumétrica .....	49
Tabela 9: Área cromatográfica em relação à fração molar utilizada na curva de calibração .....	50

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	7
2. OBJETIVOS .....	9
2.1. Objetivos gerais .....	9
2.2. Objetivos específicos .....	9
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	10
3.1. Energia no Brasil.....	10
3.2. Biomassa .....	11
3.2.1. Celulose.....	12
3.2.2. Lignina.....	13
3.2.3. Hemicelulose .....	14
3.3. Tratamento Térmico.....	15
3.3.1. Pirólise.....	16
3.3.1.1. Pirólise lenta ou carbonização.....	17
3.3.1.2. Pirólise rápida.....	17
3.3.1.3. Pirólise instantânea (pirólise de “flash”).....	17
3.3.1.4. Pirólise analítica.....	17
3.3.2. Torrefação .....	18
3.4. Guaiacol.....	18
3.5. Bio-óleo.....	19
3.5.1. Aplicações do bio-óleo.....	20
3.6. Hidrodesoxigenação.....	21
3.7. Suportes utilizados no trabalho .....	21
3.7.1. Sílica (SiO <sub>2</sub> ) .....	21
3.7.2. Alumina (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	22
3.7.3. Pentóxido de nióbio (Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ).....	22
3.8. Testes catalíticos encontrados na literatura .....	23

4. MATERIAIS E MÉTODOS .....	26
4.1. Preparo dos suportes .....	26
4.2. Síntese dos catalisadores .....	26
4.3. Ativação-Passivação dos catalisadores .....	27
4.4. Difração de raios-X (DRX).....	27
4.5. Teste catalítico .....	27
4.6. Curva de calibração do guaiacol .....	29
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	32
5.1. Difração de raios-X (DRX).....	32
5.2. Teste catalítico .....	34
5.3. Curva de calibração do guaiacol .....	35
6. CONCLUSÃO .....	36
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	37
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	38
APÊNDICE .....	45
A – Representação Esquemática da Unidade de Hidrodesoxigenação.....	45
B – Cálculos utilizados no teste catalítico.....	46
C – Cálculos utilizados na curva de calibração.....	49

## 1. INTRODUÇÃO

A economia global é altamente dependente do consumo de combustíveis fósseis para a produção de produtos químicos, energia e combustível de transporte. Tal dependência, acompanhada de uma crescente preocupação com o meio ambiente, impulsionou a busca por processos alternativos, economicamente viáveis, ecológicos e energeticamente eficientes para a produção de combustíveis renováveis.

A energia renovável, também conhecida como energia limpa não apresenta grandes impactos ambientais negativos, uma vez que se regeneram espontaneamente ou através da influência adequada do homem. As principais fontes de energia renovável são eólica, solar e biomassa (a qual é de grande interesse, já que muitas vezes é adquirida a partir de resíduos de indústrias alimentícias e de papel, por exemplo).

Uma forma de converter resíduos é através do pré-tratamento e tratamentos termoquímicos (gaseificação, pirólise, torrefação).

O biodiesel, produzido a partir de óleos vegetais ou gorduras animais, tem natureza renovável e menor contribuição para o aquecimento global devido ao seu ciclo de carbono quase fechado. Esse biocombustível é convencionalmente produzido através da transesterificação descontínua ou contínua de óleos vegetais altamente refinados com metanol usando catalisadores homogêneos ou heterogêneos (KHAN et al., 2014). Esse biocombustível tem muitos benefícios, no entanto, é necessário que sejam construídas novas usinas de biodiesel, exigindo um grande investimento de capital (HUBER et al., 2006; KNOTHE, 2010). A economia da produção de biodiesel depende da venda de glicerol, e o aumento da produção de biodiesel faria com que o preço do glicerol diminuísse (LOTERO et al., 2005). Além disso, apesar dos ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME) representarem a primeira geração de biodiesel, o uso de FAME pode causar problemas nos veículos devido ao seu alto teor de oxigênio, obtendo um rendimento menor que o combustível ideal para motores convencionais (MCCOY, 2005).

A conversão da biomassa lignocelulósica aparece como uma maneira muito promissora e atraente de suprimir as demandas de energia, mantendo as

emissões sob controle (LAM et al., 2017). Atualmente, uma das tecnologias mais bem desenvolvidas para o processamento desse tipo de biomassa é a pirólise rápida, tratamento termoquímico na ausência total ou parcial de agente oxidante durante poucos segundos e elevada temperatura. Apesar do alto rendimento e qualidade em comparação com os óleos biológicos fornecidos pelas tecnologias alternativas de conversão (BRIDGWATER, 2012; MELERO et al., 2012; CARPENTER et al., 2017), o óleo de pirólise rápida ainda não pode ser usado diretamente como combustível de transporte devido à sua acidez, viscosidade, densidade energética limitada e questões com estabilidade a longo prazo (SERRANO-RUIZ; DUMESIC, 2011; PHAN et al., 2014). Desafios na utilização direta da pirólise rápida estão associados ao alto teor de compostos orgânicos oxigenados com alto grau de funcionalização. Entre as numerosas tecnologias propostas para remoção de oxigênio do óleo de pirólise rápida, o hidrotreatamento catalítico, comumente referido como hidrodessoxigenação (HDO), é o mais amplamente estudado (KOBAYASHI et al., 2012; FURIMSKY, 2013a; WANG et al., 2013).

Muitas biomassas apresentam guaiacil em sua composição, com isso o guaiacol passa a ser uma molécula padrão para o estudo das reações de hidrodessoxigenação, já que ele é uma das moléculas que pode representar os compostos fenólicos oriundos da pirólise da lignina.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivos gerais**

Estudar a influência dos suportes na hidrodessoxigenação (HDO) do guaiacol, molécula modelo representativa da porção de lignina da biomassa.

### **2.2. Objetivos específicos**

- Preparar e caracterizar utilizando Difração de Raios-X os catalisadores monometálicos de níquel (5% em peso) nos suportes  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  analisando a fase oxidada e metálica após passivação;
- Realizar testes catalíticos com os catalisadores sintetizados;
- Avaliar os catalisadores sintetizados na reação de hidrodessoxigenação do guaiacol.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Energia no Brasil

O Brasil é um país de grande extensão territorial e apresenta condições favoráveis à produção de energia limpa devido à diversidade climática, intensa radiação solar, grande quantidade de água, ventos constantes e grande disponibilidade de biomassas provenientes da produção agrícola (MENDES, 2013). Além disso, o Brasil consome energia em diversos setores e em 2018 a produção industrial e transporte de carga/passageiros corresponde a cerca de 64% do consumo do país. O consumo de energia por setor está sendo mostrado na Figura 1:

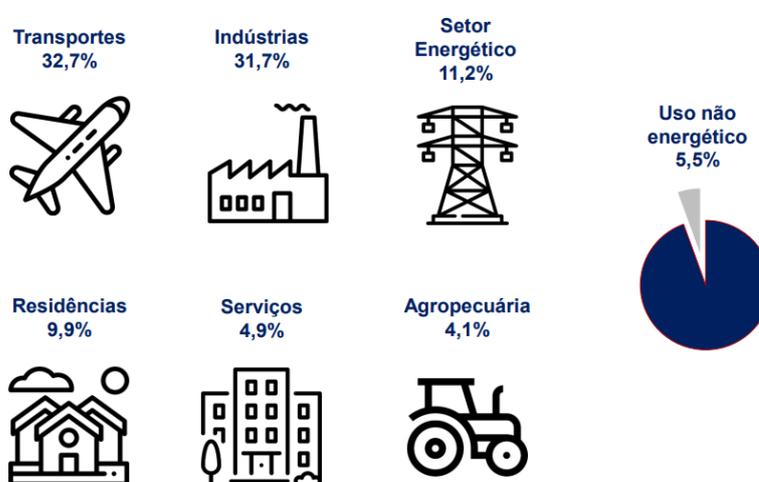


Figura 1: Consumo de energia no Brasil por setor em 2018 (BRASIL, 2019).

Para atender à demanda de energia do país, diversas maneiras de obtenção de energia, tanto renovável quanto não-renovável, são utilizadas. No ano de 2018 a maior parte da energia produzida no Brasil foi devido às fontes de energia não-renovável, conforme pode ser visto na Figura 2.



Figura 2: Formas de obtenção de energia no Brasil em 2018 (BRASIL, 2019).

### 3.2. Biomassa

A biomassa é um material de origem biológica, derivada de plantas e animais. Diversas indústrias, de papel e alimentos, por exemplo, produzem biomassa como resíduo e geralmente é utilizada para fins energéticos, mas é parcialmente desperdiçada. As diferentes biomassas usadas para conversão e produção de energia em todo o mundo são (VAKKILAINEN, 2017):

- madeira e resíduos de madeira
- milho
- palha
- estrume
- lixo orgânico
- microalgas.

As biomassas derivadas da madeira representam atualmente cerca de 80% de matérias-primas de biomassa que são usadas para energia (CHUM et al., 2011). O restante é do setor agrícola e de várias correntes de resíduos e subprodutos. Nos países industrializados as florestas são usadas principalmente de forma sustentável. Em muitas partes o uso tradicional de biomassa no mundo, especialmente a extração de lenha, excede a capacidade de regeneração das florestas. Isto se deve principalmente pelo fato de a biomassa ser considerada livre e sem valor monetário. A produção de matéria-prima de bioenergia frequentemente compete com outros usos da terra e da água. Uso eficiente da terra, especialmente em desenvolvimento de áreas, assegura a oferta de alimentos, rações e locais de trabalho através do aumento da produção de biomassa (IEA, 2014).

A biomassa lignocelulósica é composta geralmente por 35-50% de celulose, 20-35% de hemicelulose e 10-25% de lignina e uma pequena quantidade de extrativos e cinzas, variando dependendo do tipo de biomassa utilizada, como podemos ver na Tabela 1.

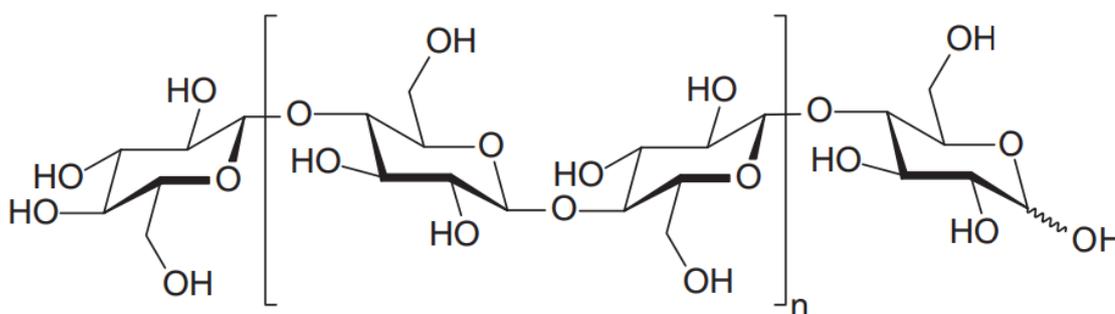
Tabela 1: Composição química das biomassas lignocelulósicas (SANTOS et al., 2012).

Biomassa Lignocelulósica	% Celulose	% Hemicelulose	% Lignina
Palha de cana	40 - 44	30 - 32	22 - 25
Bagaço de cana	32 - 48	19 - 24	23 - 32
Talo de milho	35	25	35
Espiga de milho	45	35	15
Algodão	95	2	0,3
Palha de trigo	30	50	15
Palha de arroz	43,3	26,4	16,3
Ferragem de milho	38 - 40	28	7 - 21
Fibra de bananeira	60 - 65	6 - 8	5 - 10

### 3.2.1. Celulose

A celulose, o composto orgânico mais abundante na terra, é o principal componente estrutural da parede celular das plantas superiores (ROBYT et al., 1998). É um componente importante do algodão (95%), linho (80%), juta (60-70%) e madeira (40-50%). Polpas de celulose podem ser obtidas de muitos subprodutos agrícolas, como cana-de-açúcar, bagaço de sorgo, caules de milho e palhas de centeio, trigo, aveia e arroz.

A celulose é um polissacarídeo linear polidisperso que consiste de ligações  $\beta$ -1,4-glicosídicas unidas com unidades D-glucose (chamada de unidade de anidrogucose), conforme Figura 3:



Cadeia de celulose, onde  $n = 2000$  a  $10000$

Figura 3: Estrutura esquemática da celulose (RUDNIK, 2013).

### 3.2.2. Lignina

A lignina, conforme mostrado na Figura 4, é um constituinte de todas as plantas vasculares presente principalmente entre as estruturas celulares, mas também dentro das células e nas paredes celulares (FELDMAN et al., 1986). Ela desempenha um papel crucial para modular o transporte de líquido na planta e permite que a planta cresça e concorra à luz do sol. Lignina é um polímero tridimensional amorfo que possui uma estrutura baseada em fenil propano. Na forma natural não refinada, a estrutura molecular da lignina se desvia de acordo com a fonte e é tão complexa que nunca foi completamente descrita. A lignina é feita principalmente de álcool coniferílico, álcool p-cumarílico e álcool sinapílico. As ligninas preenchem o lugar entre as membranas celulares de plantas lenhosas e as convertem em madeira, resultando assim em um corpo, misto composto de lignina resistente à pressão e celulose resistente à tração. A lignina é a segunda substância orgânica mais comum na terra, cerca de  $20 \times 10^9$  toneladas de lignina são produzidas anualmente pela fotossíntese (VANHOLME et al., 2010). Isso faz uma reserva quase indefinida de lignina como matéria-prima sem disputar com produtos alimentícios.

A lignina aumenta substancialmente as propriedades do material em comparação com outros polímeros, e é marcado por uma alta resistência e rigidez em relação à luz ultravioleta (CAMPBELL; SEDEROFF, 1996). A lignina é também uma substância valiosa para o isolamento térmico e acústico. As formulações contendo lignina podem ser usadas em compósitos de fibra de carbono, aglutinantes, aditivos para alimentos e bebidas, resinas e revestimentos, suplementos nutricionais, bem como espumas, filmes, tintas e plásticos à base de poliuretano (SJÖSTRÖM, 1993). Os polímeros de lignina podem ser criados a baixa custo, e podem ser usados como substitutos para matérias-primas desenvolvidas a partir de combustíveis fósseis ou recursos petroquímicos na fabricação de vários produtos.

Uma importante fonte de lignina são os licores de polpa usados, conhecidos como licor negro, onde materiais lignocelulósicos, como madeira, caules de milho, palha, bagaço e similares, são processados utilizando o pré-tratamento para isolar as fibras de celulose ou polpa da lignina. A lignina envolve tanto a lignina alcalina do processo de polpação de sulfato como a lignina obtida de outros processos alcalinos, como os processos de soda ou de soda refinada, e lignina sulfonada semelhante às ligninas de sulfito de processos ácidos e neutros, ou lignina alcalina sulfonada

(BOERJAN et al., 2003). A lignina alcalina é normalmente recuperada de licor negro como produtos insolúveis em água por processos de acidificação e precipitação.

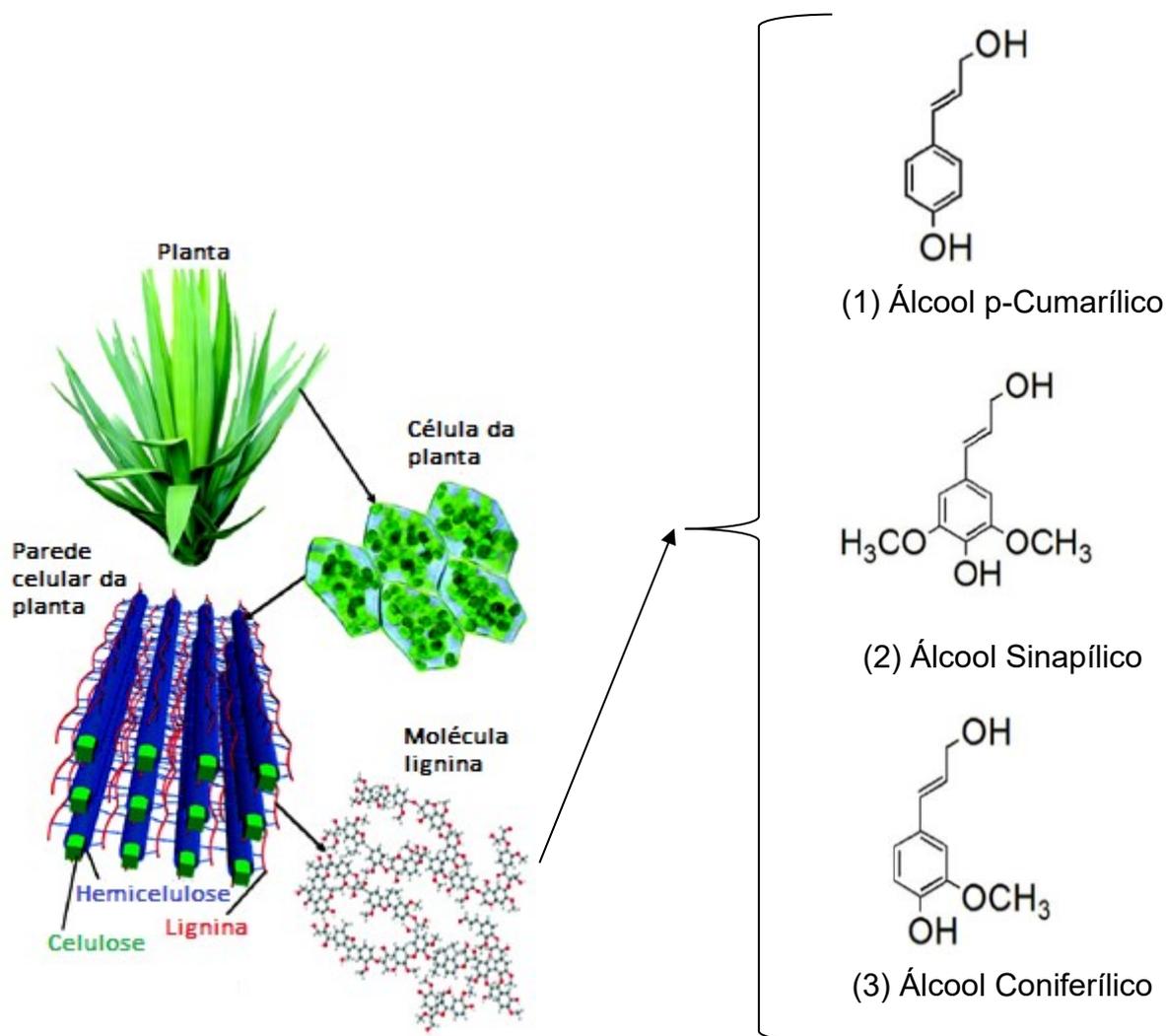


Figura 4: Arquitetura da parede celular da planta, juntamente com a forma estrutural dos precursores da lignina: (1) p-hidroxifenil, (2) siringil e (3) guaiacil (ZAKZESKI et al., 2010).

### 3.2.3. Hemicelulose

A hemicelulose, segundo constituinte importante da madeira, é também polímero de açúcar. Ao contrário da celulose, que é feita apenas a partir de glicose, a hemicelulose consiste em glicose e vários outros açúcares solúveis em água produzidos durante a fotossíntese. Na hemicelulose, o grau de polimerização é menor - elas são compostas de moléculas mais curtas do que a celulose. Ela compõe 20-35% do peso seco da madeira. Existem muitas variedades de hemiceluloses e

diferem acentuadamente na composição em madeiras moles e folhosas. Geralmente, a hemicelulose está em uma proporção relativamente maior em madeiras duras do que em madeiras moles (ASIF, 2009).

### 3.3. Tratamento Térmico

Em sua forma natural, a biomassa não é utilizada diretamente tanto em processos de combustão quanto em processos de gaseificação. Isso ocorre uma vez que esta apresenta algumas características limitantes, como baixo poder calorífico, baixa densidade, alto teor de umidade, alto teor de materiais voláteis e baixo teor de carbono fixo, o que causa uma heterogeneidade e por isso é necessário que seja realizado um tratamento térmico previamente (VILAS BOAS, 2011). Dentre esses processos, é possível destacar a pirólise e a torrefação, as quais convertem os componentes da biomassa lignocelulósica em algum produto de interesse, como mostrado na Figura 5.

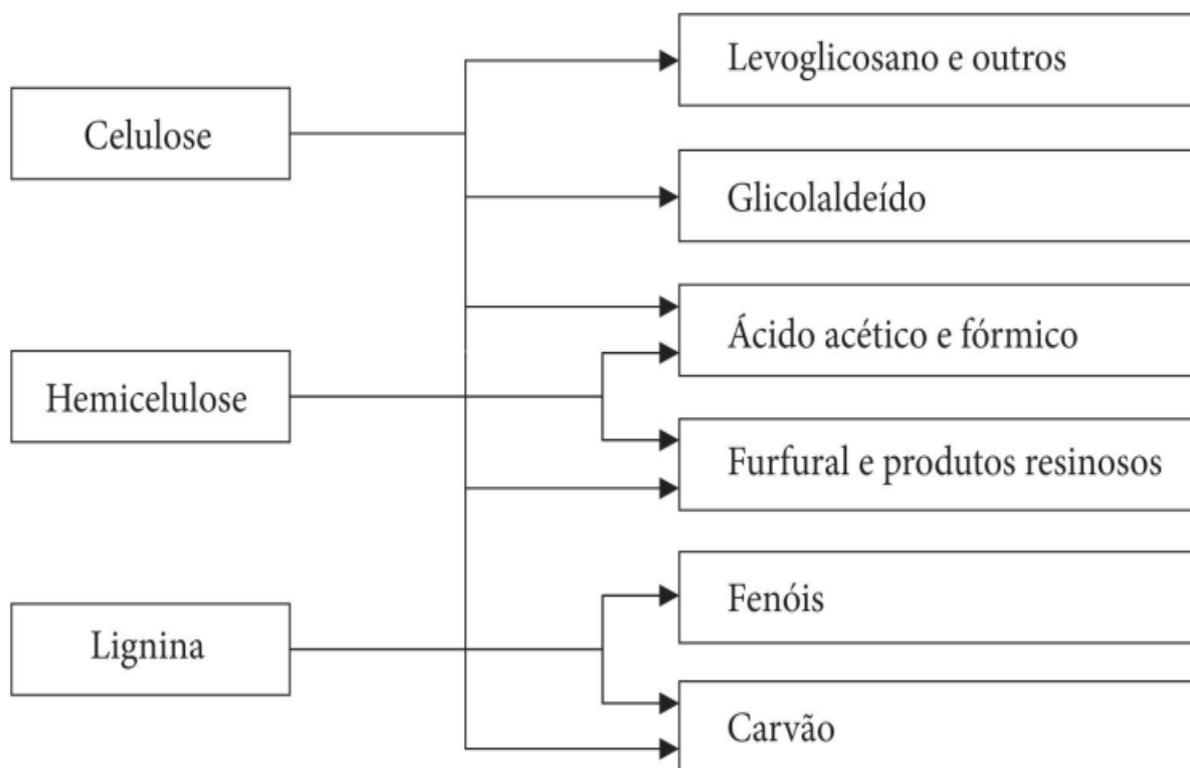


Figura 5: Principais componentes da biomassa lignocelulósica e suas transformações mediante tratamento térmico (DINIZ, 2005).

### 3.3.1. Pirólise

Pirólise é uma decomposição termoquímica da biomassa numa gama de produtos úteis, tanto na ausência total ou parcial de agentes oxidantes, quanto no fornecimento limitado que não permite a gaseificação numa extensão apreciável. Esta técnica é baseada no rápido aquecimento sob condições controladas e na identificação em linha dos produtos de decomposição, utilizando um cromatógrafo gasoso, por exemplo. Durante a pirólise, moléculas grandes de hidrocarbonetos complexos se decompõem em moléculas relativamente menores e mais simples de gás, líquido e sólido. A pirólise envolve o aquecimento de biomassa ou outra alimentação na ausência de ar ou oxigênio a uma taxa especificada da temperatura ambiente até a temperatura máxima, conhecida como a temperatura de pirólise, permanecendo por um tempo especificado. A natureza do seu produto depende de vários fatores, incluindo a temperatura de pirólise e a taxa de aquecimento (BASU, 2010). A Tabela 2 detalha algumas variantes do processo de pirólise.

Tabela 2: Variantes do processo de pirólise (GÓMEZ, 2002).

<b>Variantes do processo</b>	<b>Tempo de residência</b>	<b>Temperatura do processo, °C</b>	<b>Produtos obtidos</b>
Carbonização	Horas/dia	400 – 450	Carvão vegetal
Convencional	5-30 min	até 600	Bio-óleo, carvão e gás
Rápida	0,5 – 5 s	500 – 550	Bio-óleo
Flash-líquido	< 1 s	< 650	Bio-óleo
Flash-gás	< 1 s	> 650	Gás combustível
Vácuo	2 – 30 s	400	Bio-óleo
Metano-pirólise	< 10 s	> 700	Produtos químicos
Hidro-pirólise	< 10 s	> 500	Bio-óleo e produtos químicos

### **3.3.1.1. Pirólise lenta ou carbonização**

Na pirólise lenta, são utilizadas baixas taxas de aquecimento (menos de 2 °C/segundo), baixa temperatura (inferior a 500 °C) e elevados tempos de residência dos produtos (sólido: pode ser minutos, horas ou dias; gás: mais que 5 segundos). Nesse tipo de tratamento ocorre a maximização do resíduo carbonáceo (sólidos) como, por exemplo, na produção clássica de carvão, a partir da biomassa, devido à volatilização lenta do combustível, bem como as reações secundárias de polimerização e de coque dos produtos mais voláteis (PARADELA, 2012).

### **3.3.1.2. Pirólise rápida**

O bio-óleo é o principal produto utilizado na pirólise rápida e este é formado basicamente por alcatrões solúveis e insolúveis. Também é composto por ácido pirolenhoso, o qual apresenta produtos de alto valor agregado como metanol, acetona e ácido acético. Nesse tipo de sistema há a formação de carvão e gás, os quais são considerados co-produtos e estes apresentam um melhor rendimento na recuperação, baixo impacto ambiental e aplicabilidade do bio-óleo em escala industrial (PANNIRSELVAM et al., 2005).

### **3.3.1.3. Pirólise instantânea (pirólise de “flash”)**

A pirólise instantânea apresenta taxas de aquecimento bastante elevadas (superiores a 1000 °C/segundo) e os tempos de residência são menores (sólidos: inferior a 1 segundo), utilizando partículas bem pequenas do material, com o intuito de promover a maximização da transferência de calor (PARADELA, 2012).

### **3.3.1.4. Pirólise analítica**

A pirólise analítica é uma técnica capaz de realizar a caracterização de determinado material através das reações de degradação química utilizando energia térmica sem a presença de oxigênio. Tal método resulta em um conjunto de pequenas espécies moleculares que são relacionadas à composição da amostra original. A cromatografia gasosa é um método que pode ser usado com o objetivo de separar produtos provenientes da pirólise. Já a espectrometria de massas identifica os produtos e faz uma associação entre tais técnicas para realizar a caracterização de diversos materiais poliméricos não voláteis (NUNES, 2011).

### 3.3.2. Torrefação

Torrefação, diferente da carbonização, é um processo brando de pirólise realizado em uma faixa de temperatura de 230 a 300 °C na ausência de oxigênio para melhorar sua utilidade como combustível. O interesse pela torrefação está aumentando devido às suas diversas vantagens, tais como: a madeira torrificada absorve menos umidade quando estocada; oferece um combustível mais limpo com pouca emissão de ácido na fumaça; pode-se produzir pellets de biomassa de qualidade superior com maior densidade de energia volumétrica (BASU, 2010).

Na biomassa bruta, o alto teor de oxigênio provoca sua oxidação excessiva durante a gaseificação, aumentando as perdas termodinâmicas do processo. A torrefação poderia diminuir essa perda reduzindo o oxigênio na biomassa e ao mesmo tempo aumentando o teor relativo de carbono da biomassa. As propriedades de uma madeira torrificada dependem da temperatura da torrefação, do tempo e do tipo de alimentação da madeira. Um exemplo popular de torrefação é o processo de torrar grãos de café: à medida que os grãos verdes são aquecidos a 200 a 300 °C, sua superfície escurece (BASU, 2010).

### 3.4. Guaiacol

O guaiacol é um composto do grupo guaiacila cuja nomenclatura na IUPAC é 2-metoxifenol. É facilmente oxidado pelo ferro heme das peroxidases, incluindo a peroxidase das enzimas ciclooxygenase (COX). Portanto, serve como um co-substrato redutor para reações de COX. O guaiacol é um produto natural fenólico isolado pela primeira vez da resina guaiaco e pela oxidação da lignina. É um óleo aromático amarelado comumente derivado de guáiacó ou creosoto de madeira. É usado medicinalmente como expectorante, anti-séptico e anestésico local. O guaiacol é utilizado na sedação pulpar ductal tradicional e tem a propriedade de induzir a proliferação celular. Também é um potente eliminador de radicais reativos de oxigênio e sua atividade sequestradora de radicais pode estar associada ao seu efeito na proliferação celular. Guaiacol é usado na preparação de vanilina sintética e também está presente na fumaça de madeira, como um produto da pirólise da lignina (MIMURAI et al., 2005).

### 3.5. Bio-óleo

O bio-óleo é a fração líquida do produto da pirólise da biomassa. Por exemplo, um pirolisador rápido normalmente produz 75% de bio-óleo, 12% de carvão e 13% de gás. O bio-óleo é um líquido orgânico altamente oxigenado, que contém uma grande quantidade de água (~ 25%) que é parcialmente a umidade original da biomassa e parcialmente o produto da reação. A composição do bio-óleo depende da biomassa da qual é feita, bem como do processo utilizado (BASU, 2013).

A Tabela 3 apresenta a composição de um bio-óleo típico. Isso mostra que água, fragmentos de lignina e ácidos carboxílicos constituem seus principais componentes.

Tabela 3: Composição do bio-óleo (BASU, 2013).

<b>Grupo Principal</b>	<b>Compostos</b>	<b>Massa (%)</b>
Água		20–30
Fragmentos de lignina	Lignina pirolítica insolúvel	15–30
Aldeídos	Formaldeído, acetaldeído, hidroxiacetaldeído, glioxal, metilglioxal	10–20
Ácidos carboxílicos	Fórmico, acético, propiônico, butírico, pentanoico, hexanoico, glicólico	10–15
Fenóis	Fenol, cresóis, guaiacóis, siringóis	2–5
Furfurais		1–4
Álcoois	Metanol, etanol	2–5
Cetonas	Acetol (1-hidroxi-2-propanona), ciclopentanona	1–5

### 3.5.1. Aplicações do bio-óleo

Os bio-óleos podem ser usados como bio-óleo integral, bio-óleo fracionado ou produtos químicos específicos extraídos. As aplicações potenciais dos bio-óleos incluem combustíveis em caldeiras, motores e turbinas para geração de calor e energia. Os bio-óleos foram previamente testados para produção de eletricidade e calor em caldeiras, fornos e combustores, motores a diesel e turbinas a gás. O bio-óleo pode ser convertido em biocombustível para transporte através do processo de refino. Como o bio-óleo contém vários compostos químicos, alguns deles são valiosos. Portanto, é possível produzir produtos químicos especiais por extração química ou reações de bio-óleo, como conservantes, precursores de resinas, aditivos nas indústrias farmacêuticas e fertilizantes, agentes aromatizantes (como o glicolaldeído) em indústrias alimentícias, ácido acético, hidroxiacetaldeído, levoglucosano, levoglucosenone e maltol. A Figura 6 resume a visão geral das aplicações potenciais de bio-óleo (PATTIYA, 2018).

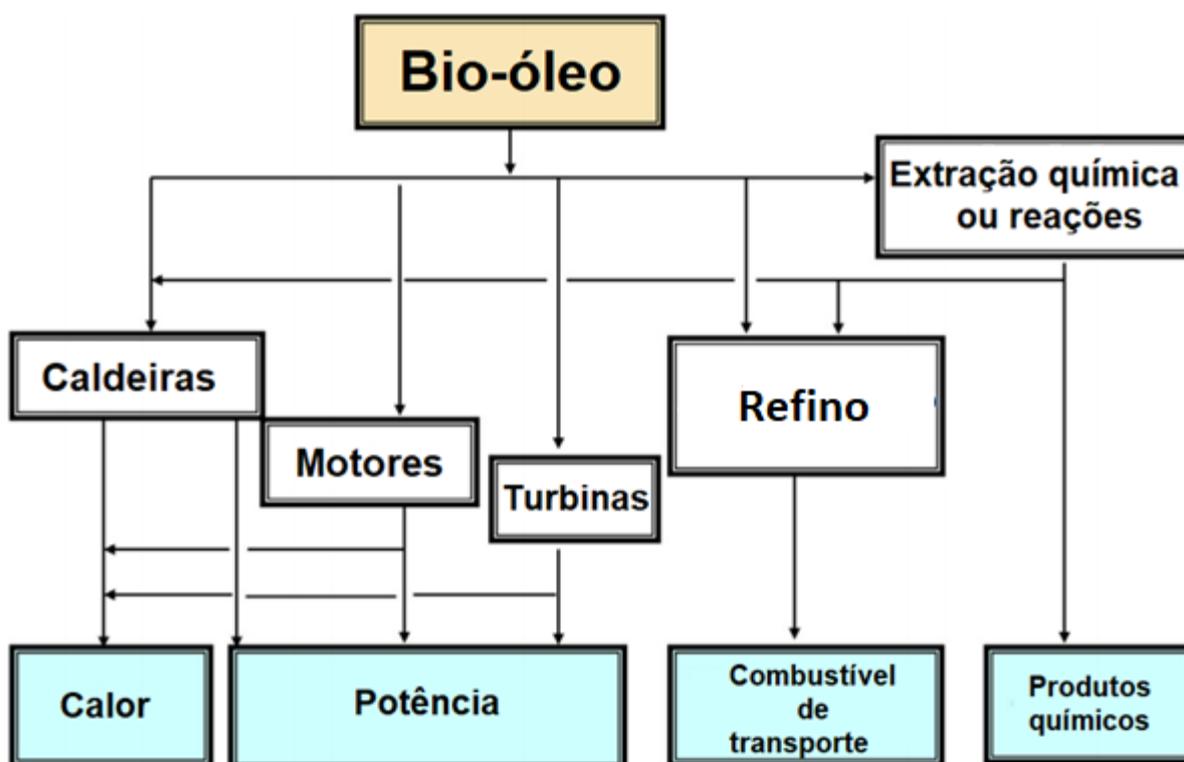


Figura 6: Aplicações potenciais do bio-óleo (BRIDGWATER; MEIER; RADLEIN, 1999).

### **3.6. Hidrodesoxigenação**

As reações de hidrodesoxigenação são uma alternativa eficaz para a remoção dos átomos de oxigênio de compostos derivados da biomassa selecionados para a obtenção de biocombustíveis utilizando hidrogênio (CHAUDHARI et al., 2013; FURIMSKY, 2013b; NAKAGAWA et al., 2015). Este é um processo separado e distinto para a pirólise rápida que pode, portanto, ser realizada remotamente. O processo é tipicamente de alta pressão (até 20 MPa) e temperatura moderada (até 400 °C) e requer um suprimento ou fonte de hidrogênio (ELLIOTT, 1983). Esta alternativa é bastante cara por várias razões: o consumo de hidrogênio e as condições de reação geralmente são severas, em termos de pressão de hidrogênio e condições de temperatura, necessárias para atingir as conversões químicas desejadas. O desenvolvimento de catalisadores heterogêneos altamente eficientes e seletivos permite que a promoção dessas transformações supere parcialmente esses últimos inconvenientes (DE et al., 2015). Em contraste, o consumo de hidrogênio ainda é uma preocupação, devido ao alto custo associado à produção e purificação deste produto químico.

A presença de fenóis no bio-óleo torna a desoxigenação completa muito difícil, mas a hidrodesoxigenação completa fornece um produto semelhante à nafta que requer refino para derivar combustíveis de transporte convencionais. Espera-se que isso ocorra em uma refinaria convencional para aproveitar o know-how e os processos existentes. Um rendimento típico projetado de equivalente de nafta a partir da biomassa é cerca de 25% em peso ou 55% em termos de energia, excluindo o fornecimento de hidrogênio (BRIDGWATER, 1994).

### **3.7. Suportes utilizados no trabalho**

#### **3.7.1. Sílica (SiO<sub>2</sub>)**

A sílica compreende uma grande classe de compostos no qual cada átomo de silício é coordenado tetraedricamente por quatro átomos de oxigênio podendo apresentar tanto uma estrutura cristalina como amorfa. O fato de ser termicamente, mecanicamente e quimicamente estável, mantendo sua estrutura mesmo quando submetida a altas condições de temperatura e pressão torna a sílica gel um polímero inorgânico amplamente aplicável à química de superfície. A sílica é considerada um

sólido menos ácido quando comparado com a alumina e a principal característica que concede à sílica largo emprego é a extensa área superficial dessa matriz inorgânica, sendo fundamental nos processos catalíticos (PRADO et al., 2005; DELLA et al., 2006).

### 3.7.2. Alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

A alumina é considerada um óxido de extrema importância em inúmeras reações catalíticas como, craqueamento e desidratação de álcoois, podendo atuar como catalisador ou como suporte catalítico para metais. Ela é muito utilizada na catálise pois possui alta área superficial, proferindo boa dispersão do metal impregnado, além de ser um suporte relativamente barato e estável a temperaturas elevadas. É um suporte amorfo e apresentando-se sob diferentes graus de hidratação, as aluminas podem ser obtidas com diferentes propriedades morfológicas e texturais. Os materiais mais utilizados na catálise são a  $\alpha$  e  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (AUROUX e GERVASINI, 2003; LODZIANA et al., 2003; GLEITHER, 2000).

### 3.7.3. Pentóxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ )

O pentóxido de nióbio é muito utilizado devido à extensa gama de variações da ligação Nb–O, conduzindo à formação de materiais com diferentes estruturas e propriedades, exibindo características únicas como atividade, seletividade e estabilidade para diversas reações. O pentóxido de nióbio pode ser encontrado na sua forma hidratada ( $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  – ácido nióbico) ou como  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . O  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  possui, dentre outras aplicações, efeito promotor e de suporte para diversos catalisadores. Seu efeito promotor é observado ao se adicionar pequenas quantidades de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  a catalisadores conhecidos, aumentando notavelmente a atividade catalítica e prolongando o tempo de uso do catalisador (NORONHA et al., 2000; GUERRERO et al., 2009). Esta melhora pode ser atribuída à presença das espécies  $\text{NbO}_x$  em íntimo contato com a fase metálica (NORONHA et al., 2000) ou à alteração da morfologia das partículas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  na superfície do catalisador (LI et al., 2004), as quais previnem a reoxidação de partículas metálicas, favorecendo reações em que a fase metálica é a fase ativa do catalisador.

A Figura 7 representa as estruturas dos suportes  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

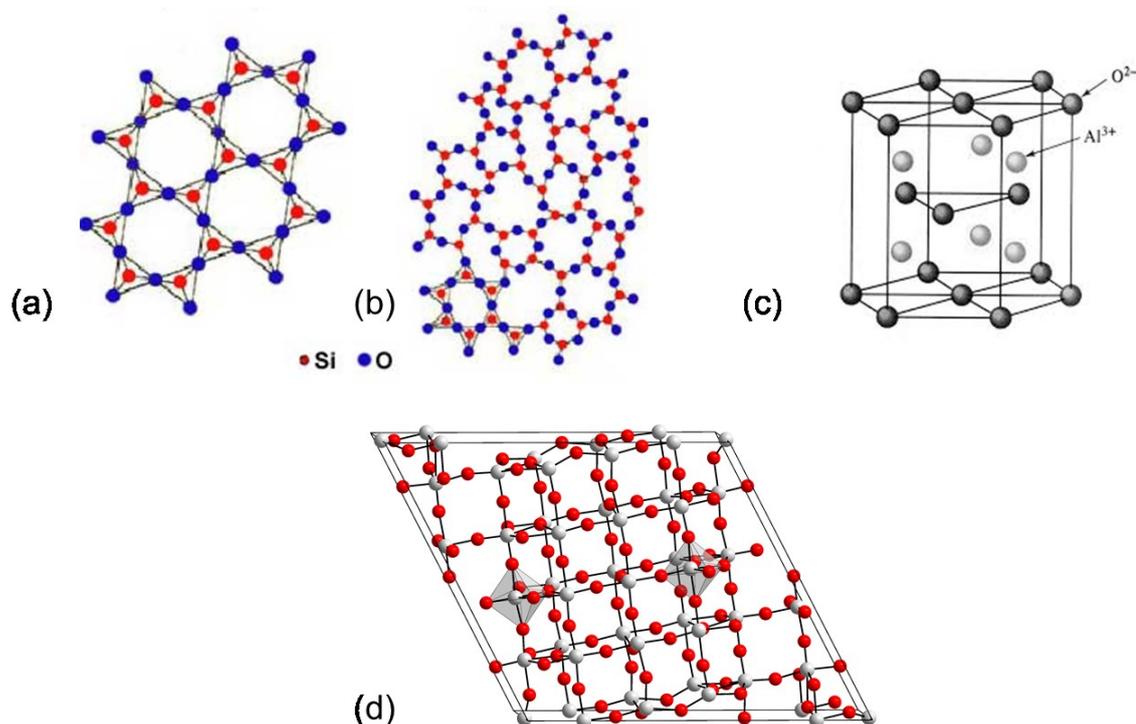


Figura 7: (a) Estrutura cristalina do suporte SiO<sub>2</sub>; (b) Estrutura amorfa do suporte SiO<sub>2</sub>; (c) Estrutura cristalina do suporte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (d) Estrutura cristalina do suporte Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

### 3.8. Testes catalíticos encontrados na literatura

Catalisadores sulfetados, tais como NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, têm sido muito usados na reação de hidrodessoxigenação (HDO) do guaiacol. Entretanto esses catalisadores geram uma variedade de produtos metil substituídos juntamente com compostos de alto peso molecular (muitos carbonos em sua estrutura), os quais fazem com que ocorra a desativação do catalisador devido a formação de coque. Industrialmente o uso desses catalisadores sulfetados também é questionável por razões ambientais, uma vez que o fluxo de produto pode estar contaminado por enxofre. Apesar disso, os catalisadores baseados em Ni e Mo sempre foram uma escolha preferida para a HDO de compostos oxigenados (HE; HU; WANG, 2018; RAIKWAR et al., 2018).

Para a reação de HDO do guaiacol muitos sistemas catalíticos se mostram ativos. Uma comparação feita na fase gasosa da HDO para o guaiacol dos catalisadores de Fe e Co suportados em SiO<sub>2</sub> mostram que para o catalisador Fe/SiO<sub>2</sub>

obtém-se uma alta seletividade para produtos desoxigenados, como benzeno e tolueno (OLCESE et al., 2012).

A utilização de catalisadores bimetálicos é uma estratégia que visa aumentar sua eficiência para a reação de HDO, de que maneira a interação entre os metais pode modificar a geometria e as estruturas eletrônicas da superfície metálica resultando na melhoria da atividade catalítica e seletividade. Segundo Do et al. (2012), ao adicionar Ni ou Co a Pt além de aumentar a formação de metilcicloexano também aumenta a atividade de meta-cresol. González-Borja e Resasco (2011), reportaram que catalisadores bimetálicos Pt-Sn usados para a reação de HDO com guaiacol à altas temperaturas (400 °C) tiveram maior reatividade (80% de conversão após 3 horas de reação) e melhor estabilidade que os monometálicos. O bimetálico Ni-Cu mostrou uma maior atividade que o monometálico de níquel, o que pode ser atribuído à maior formação de níquel metálico ativo quando o cobre está presente. De acordo com Sun et al. (2013), o catalisador bimetálico Pd-Fe/C exibe uma atividade melhor da HDO do guaiacol, com mais de 80% de rendimento de benzeno/tolueno/trimetilbenzeno à 450 °C. Os estudos monocristalinos do sistema Ni/Pt de Khan et al. (2002) mostraram que a superfície bimetálica de Ni/Pt se liga a adsorventes de hidrogênio e de hidrocarbonetos insaturados mais fracamente que superfícies monometálicas correspondentes e, portanto, aumentou a atividade para a produção de buteno em hidrodessulfurização de tiofeno.

Dongil et al. (2016) mostraram que partículas de níquel suportadas em nanotubos de carbono apresentaram uma conversão de 100% depois de 2 horas de reação e o rendimento da HDO encontrado de 25%. Ao adicionar Ni dentro do suporte de nanotubos de carbono a conversão específica inicial do guaiacol não se alterou. Entretanto, ao realizar essa inserção nos nanotubos ocorre a formação favorável de cicloexeno ao invés de cicloexano.

Um estudo feito por He e Wang (2014) mostrou que Pt suportada em TiO<sub>2</sub> apresenta um desempenho melhor na HDO de guaiacol comparado a outros suportes, tais como ZrO<sub>2</sub> ou carbono ativado. Outro trabalho realizado por Gao et al. (2014) indicou que Pt é mais estável para a HDO do guaiacol. He et al. (2018) ao adicionar um metal alcalino terroso (Mg) e um metal de transição (Mo) em Pt/TiO<sub>2</sub> mostraram

que em ambos os catalisadores há uma melhoria na conversão do guaiacol (de 70% para 94%) sem a desativação dos mesmos.

Na literatura é possível notar maior ênfase em trabalhos que utilizam metais nobres suportados como catalisadores efetivos na reação de hidrodessoxigenação. Tais catalisadores de metais nobres geralmente são altamente ativos para hidrogenação e hidrogenólise, e requer menor temperatura e pressão que os catalisadores de hidrotratamento convencionais. No entanto, esses catalisadores por serem compostos por metais nobres apresentam um preço elevado e ao mesmo tempo são altamente ativos para hidrogenação de anéis aromáticos, gerando um alto consumo de  $H_2$  (LAI; ZHANG; HOLLES, 2016).

Como pode ser observado, existem diversos catalisadores capazes de realizar a reação de hidrodessoxigenação, como os fosforetos metálicos e os carbonetos, metais nobres, como Pt, Ru ou Pd, e também metais não nobres como o Ni. Todos esses componentes ativos podem ser combinados com uma variedade de suportes, principalmente óxidos metálicos ( $SiO_2$ ,  $CeO_2$ ,  $ZrO_2$  etc.) ou carbono. Um sistema de catalisador potencialmente adequado que já sugeriu sua adequação para a reação de HDO é o Ni em  $ZrO_2$ . Além da atividade catalítica atraente, o sistema Ni/ $ZrO_2$  possui também uma vantagem econômica, especialmente em comparação com catalisadores contendo metais nobres. Uma desvantagem desse catalisador é a área superficial disponível relativamente baixa de suportes  $ZrO_2$ , especialmente quando o mecanismo de reação da HDO é levado em consideração (PICHLER et al., 2018).

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Preparo dos suportes

Os suportes sílica (Degussa, Aerosil OX 50), alumina G-250 (Boehmita – Basf), ácido nióbbico HY-340/CBMM foram pesados e calcinados na mufla a 500 °C durante 4 horas com uma rampa de aquecimento de 10 °C/min.

### 4.2. Síntese dos catalisadores

As Equações 1 e 2 mostram os cálculos feitos para a síntese dos catalisadores.

$$\frac{m_{Ni}}{m_{Ni} + m_{sup}} = w_{Ni} \quad (1)$$

$$m_{sal} = \frac{m_{Ni} \cdot MM_{sal}}{MM_{Ni}} \quad (2)$$

onde  $m_{Ni}$  = massa de níquel no catalisador,  $m_{sup}$  = massa do suporte,  $w_{Ni}$  = fração mássica de níquel no catalisador ( $w_{Ni} = 0,05$ ),  $m_{sal}$  = massa a ser pesada do sal precursor,  $MM_{Ni}$  e  $MM_{sal}$  = massa molar de níquel e do sal precursor, respectivamente.

A preparação dos catalisadores foi feita através da técnica de impregnação úmida com a utilização do sal precursor nitrato de níquel (II) hexahidratado Sigma-Aldrich ( $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) na forma de pó. O procedimento para a impregnação úmida foi feito pesando 5g de suporte, colocando-o em um balão volumétrico e utilizando 10 g de água por cada grama de suporte. Em um béquer adicionou-se 40 mL de água destilada aos 1,3 g do sal precursor de níquel. Em seguida a solução foi misturada no balão e os 10 mL restantes de água foram utilizados para lavar o béquer. O balão foi levado ao rotaevaporador agitando a uma baixa velocidade a 60 °C durante 4 horas. Depois desse período a mangueira de água do condensador e a bomba a vácuo foram conectadas ao equipamento. O banho foi ligado a 5 °C, a temperatura do rotaevaporador foi setada para 90 °C e a bomba a vácuo foi ligada para remover a água da solução. Após a impregnação do metal ao suporte, os materiais foram secos em estufa a 110 °C, durante a noite e no dia seguinte foi feita a raspagem do mesmo para retirar o catalisador do balão. O mesmo procedimento foi feito no preparo dos demais catalisadores. Após isso, foi feita a calcinação sem fluxo de ar por mais 4 horas, 450 °C e rampa de aquecimento de 10 °C/min.

### 4.3. Ativação-Passivação dos catalisadores

Inicialmente foi feita a redução do catalisador fazendo a programação do controlador (Figura 8-A) da temperatura ambiente até 300 °C durante 10 h com fluxo de H<sub>2</sub> sob vazão de 30 ml/min. Ao se atingir a temperatura de redução (300 °C), esta foi permanecida por mais 2 h sob fluxo de H<sub>2</sub> e por 1 hora sob fluxo de He com vazão de 50 ml/min. Em seguida o reator (Figura 8-B) foi resfriado até a temperatura ambiente sob fluxo de He para iniciar o processo de passivação.

Após o resfriamento a temperatura ambiente, o sistema foi resfriado a 0 °C com o auxílio de um banho composto por gelo e álcool isopropílico. Ao atingir 0 °C, foi mantido um fluxo gasoso de ar sintético a 30 ml/min por mais 20 minutos. Posteriormente, foi cessado o banho de gelo e passou-se fluxo de He no reator até que fosse atingida a temperatura ambiente.

### 4.4. Difração de raios-X (DRX)

As análises de difração de raio-X (DRX) foi conduzida em um difratômetro Shimadzu Lab X – XRD-6000 (Figura 9-A), operado a 40 kV e 45 mA com radiação CuK $\alpha$  ( $\lambda = 0,154$  nm). Os dados foram coletados com steps de 0,02°, 2 $\theta = 10$  a 80° e scan speed de 2°/min.

### 4.5. Teste catalítico

Os testes catalíticos foram realizados em um reator contínuo de fluxo descendente à pressão atmosférica. Guaiacol líquido (Sigma Aldrich,  $\geq 99\%$ ) foi bombeado (bomba de HPLC Shimadzu LC-20AT) (Figura 9-B) e combinado dentro do reator com uma corrente de gás H<sub>2</sub> (White Martins,  $\geq 99,999\%$ ), cuja vazão foi controlada por um MKS Tipo 247 (Figura 10-A). A temperatura da reação foi medida por um termopar colocado na parede exterior do reator (Figura 10-B), o qual foi aquecido por um forno elétrico (Figura 11-A). Após o reator, havia um condensador de vidro mantido a 5 °C (Figura 11-B). O produto líquido armazenado no separador de gás-líquido foi drenado periodicamente para análise imediata da composição.

O produto condensável foi quantificado fora da linha com um cromatógrafo a gás (Shimadzu, GC-2010 FID) (Figura 12-A) equipado com um detector FID. O GC

foi equipado com uma coluna capilar RTX-VMS (30 m × 0,25 mm × 1,40 μm). O regime de temperatura do forno foi o seguinte: de 70 °C a 170 °C a 6 °C/min, 1 °C/min a 193 °C, 6 °C/min a 230 °C e permaneceu 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.

Os gases foram analisados na linha com um cromatógrafo a gás (Shimadzu, GC-17A) (Figura 12-B) equipado com um detector de condutividade térmica (TCD) seguido por um detector de ionização de chama (FID) e uma coluna acondicionada HayeSep D 100/120 (6 m × 3,2 mm). O programa de aquecimento foi de 40 °C por 5 min, 10 °C/min a 270 °C, permaneceu por 25 min, com uma vazão na coluna de 20 mL/min de argônio.

Foi quantificada a conversão do guaiacol em produtos a cada tempo de reação a partir dos sinais obtidos pelos cromatógrafos e a reação foi realizada durante 50 h e 30 min.

As vazões de H<sub>2</sub> e guaiacol foram monitoradas durante todo o tempo de reação. A vazão de H<sub>2</sub> foi determinada com o auxílio de um bolhometro e a do guaiacol foi encontrada a partir do monitoramento do nível do guaiacol presente na proveta graduada.

A razão molar de H<sub>2</sub>/guaiacol das reações foi de aproximadamente 8 e a velocidade espacial foi de aproximadamente 7 h<sup>-1</sup>.

A unidade esquemática do processo de HDO está mostrada no Apêndice A.

A conversão do guaiacol ( $X_{GUA}$ ) foi calculada de acordo com as seguintes equações:

$$X_{GUA} = \frac{F_{GUA}^{ent} - F_{GUA}^{sai}}{F_{GUA}^{ent}} \quad (3)$$

$$F_{GUA}^{ent} = \frac{\dot{m}_{GUA}^{ent}}{MM_{GUA}} = \frac{v_{bomba} \cdot \rho_{GUA}}{MM_{GUA}} \quad (4)$$

$$F_{GUA}^{sai} = \frac{\dot{m}_{GUA}}{MM_{GUA}} = \frac{x_{molar} \cdot \dot{m}_t}{MM_{GUA}} \quad (5)$$

$$\dot{m}_t = \frac{\Delta m_{dreno}}{\Delta t} \quad (6)$$

onde  $F$  = vazão molar,  $v_{bomba}$  = vazão volumétrica da bomba,  $m_{GUA}$  = vazão mássica de guaiacol;  $\dot{m}_t$  = vazão mássica total do líquido;  $\Delta m_{dreno}$  = variação da massa do dreno em um instante de tempo e  $\Delta t$  = variação do tempo.

#### 4.6. Curva de calibração do guaiacol

Para preparar as amostras para a curva de calibração, foram utilizadas as seguintes equações:

$$x_{mássico} = \frac{x_{molar} \cdot MM_{GUA}}{x_{molar} \cdot MM_{GUA} + (1 - x_{molar}) \cdot MM_{EtOH}} \quad (7)$$

$$x_{volum} = \frac{\frac{x_{molar} \cdot MM_{GUA}}{\rho_{GUA}}}{\frac{x_{molar} \cdot MM_{GUA}}{\rho_{GUA}} + \frac{(1 - x_{molar}) \cdot MM_{EtOH}}{\rho_{EtOH}}} \quad (8)$$

$$V_{GUA} = x_{volum} \cdot V_{TOTAL} \quad (9)$$

$$V_{EtOH} = V_{TOTAL} - V_{GUA} \quad (10)$$

onde  $x_{mássico}$ ,  $x_{molar}$ ,  $x_{volum}$  representam fração mássica, molar e volumétrica do guaiacol, respectivamente,  $MM_{GUA}$  = massa molar do guaiacol (124,14 g/mol),  $MM_{EtOH}$  = massa molar do etanol (46,06 g/mol),  $\rho_{GUA}$  = densidade do guaiacol (1,129 g/mL),  $\rho_{EtOH}$  = densidade do etanol (0,789 g/mL),  $V_{GUA}$  e  $V_{EtOH}$  representam o volume de guaiacol e etanol a serem utilizados em cada vial e  $V_{TOTAL}$  = volume total da amostra no vial (1,5 mL).

A partir das soluções padrão obtidas foi feita a leitura das áreas dos picos no cromatógrafo gasoso (Shimadzu, GC-17A) em duplicata com o intuito de aumentar a confiabilidade dos resultados através da repetibilidade dos mesmos. Em seguida aplicou-se uma Regressão Linear para obter a curva de calibração, isto é, a relação funcional entre Sinais e Quantidades.

Dispondo da curva de calibração calculou-se as frações desconhecidas das amostras advindas do dreno da reação de hidrodessoxigenação do guaiacol.

As Figuras 8 a 12 mostram alguns materiais e equipamentos utilizados durante a caracterização dos catalisadores e durante a reação de hidrodessoxigenação do guaiacol.



Figura 8: (A) Controlador de Temperatura; (B) Reator usado na passivação dos catalisadores.



Figura 9: (A) Difratômetro usado no DRX; (B) Bomba usada no bombeamento de guaiacol no reator.



Figura 10: (A) MKS usado no controle do fluxo de  $H_2$ ; (B) Reator de quartzo usado na reação.

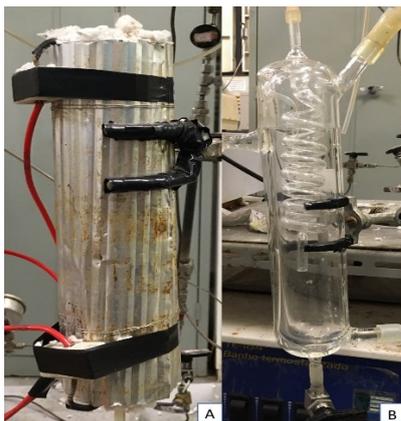


Figura 11: (A) Forno preenchido por lã de vidro; (B) Condensador.



Figura 12: Cromatógrafo usado para injetar os drenos; (B) Cromatógrafo usado na injeção dos gases da reação.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1. Difração de raios-X (DRX)

As análises de difração de raios-X foram feitas para os catalisadores Ni/SiO<sub>2</sub>, Ni/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Os resultados estão apresentados nas Figuras 13, 14 e 15 conforme mostrado abaixo.

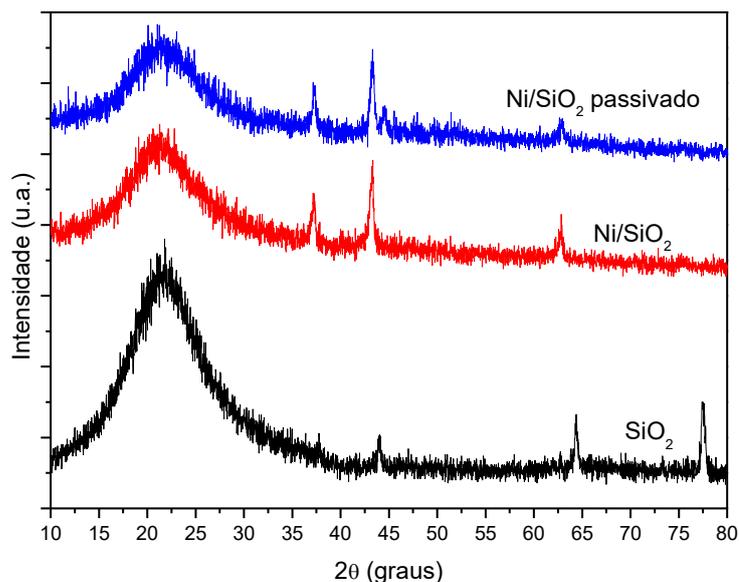


Figura 13: Análise de DRX de SiO<sub>2</sub> e Ni/SiO<sub>2</sub> calcinados e Ni/SiO<sub>2</sub> passivado.

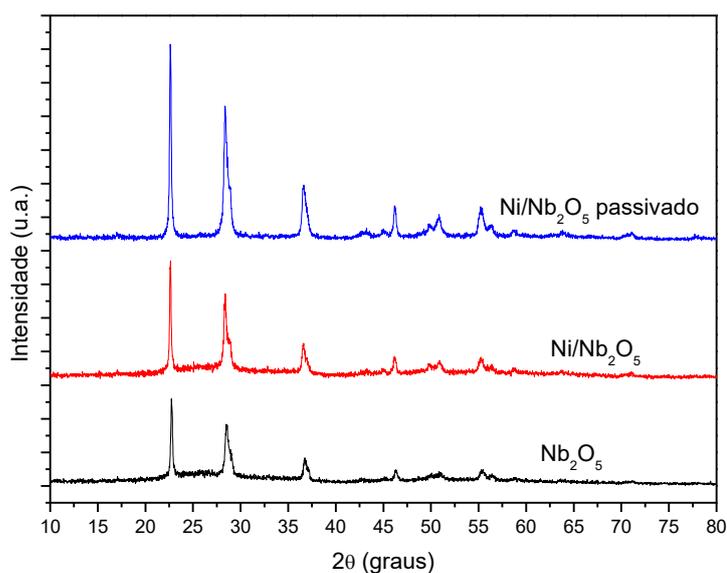


Figura 14: Análise de DRX de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e Ni/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> calcinados e Ni/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> passivado.

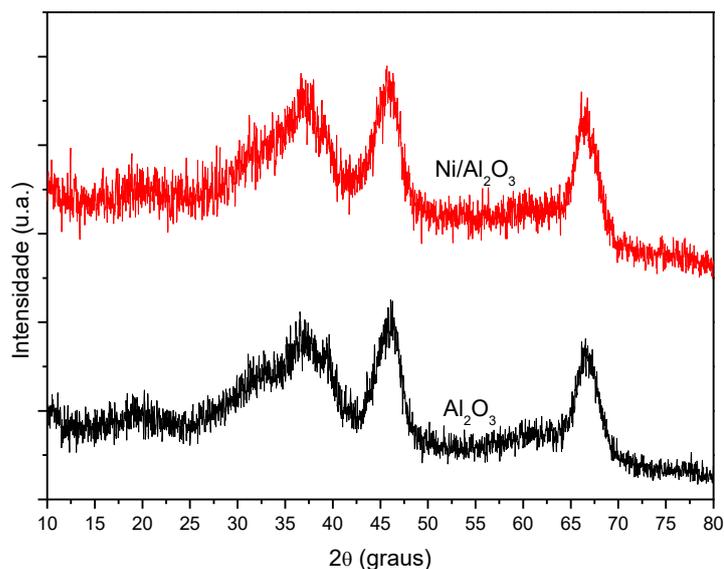


Figura 15: Análise de DRX de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  calcinados.

A Figura 13 mostra os difratogramas do catalisador de 5% Ni suportado em  $\text{SiO}_2$  calcinado. O pico amorfo que aparece em  $2\theta = 22,3^\circ$ , em todos os difratogramas, foi atribuído ao plano (0 0 2) do suporte  $\text{SiO}_2$  (JCPDS 84-0384). Sinais referentes à espécie oxidada também foi observada:  $\text{NiO}$ . Os picos relacionados à fase  $\text{NiO}$  foram observados em  $2\theta = 37,5^\circ$ ,  $43,5^\circ$  e  $63^\circ$  (JCPDS 77-1877) (THYSSEN et al., 2015; HE et al., 2017). O pico em  $2\theta = 44^\circ$  (JCPDS 65-0380) é referente ao plano (1 1 1) do  $\text{Ni}^0$  metálico após a ativação do catalisador (YAN et al., 2012). O resultado após redução pode ser atribuído ao fato de que uma pequena parte das espécies de  $\text{NiO}$  não foram reduzidas completamente e também os metais de  $\text{Ni}^0$  reduzidos expostos ao ar podem ter sido oxidados novamente (HE et al, 2017).

A Figura 14 mostra os difratogramas do catalisador de 5% em peso de Ni suportado em  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  calcinado e os picos em  $2\theta = 22,7^\circ$  e  $28,6^\circ$  são atribuídos ao  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  hexagonal. O DRX não mostra picos que podem ter origem do níquel metálico. Contudo, é válido ressaltar que a técnica DRX não é sensível se a quantidade de fases for muito baixa. Além disso, se o tamanho de partícula do níquel for muito pequeno, não é possível detectá-lo por DRX (WOJCIESZAK et al., 2006). O  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  sintetizado possui cristalinidade consideravelmente alta, como evidenciado pela intensidade aguda dos picos de difração mais dominantes (SREETHAWONG et al., 2012).

A Figura 15 mostra os difratogramas do catalisador de 5% em peso de Ni suportado em  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Os picos de difração da fase  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são correspondentes a  $2\theta = 19,6^\circ$ ,  $39,7^\circ$ ,  $46,1^\circ$  e  $66,5^\circ$  (JCPDS 82-1468) e são um indicativo da estrutura cúbica do suporte (AMEEN et al., 2016). A fase NiO não está sendo identificada pelo difratograma.

## 5.2. Teste catalítico

A Figura 16 mostra os resultados obtidos da conversão do guaiacol ao longo do tempo de reação (TOS) para os catalisadores 5% Ni/SiO<sub>2</sub>, 5% Ni/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e 5% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Detalhes dos cálculos estão dispostos no Apêndice B.

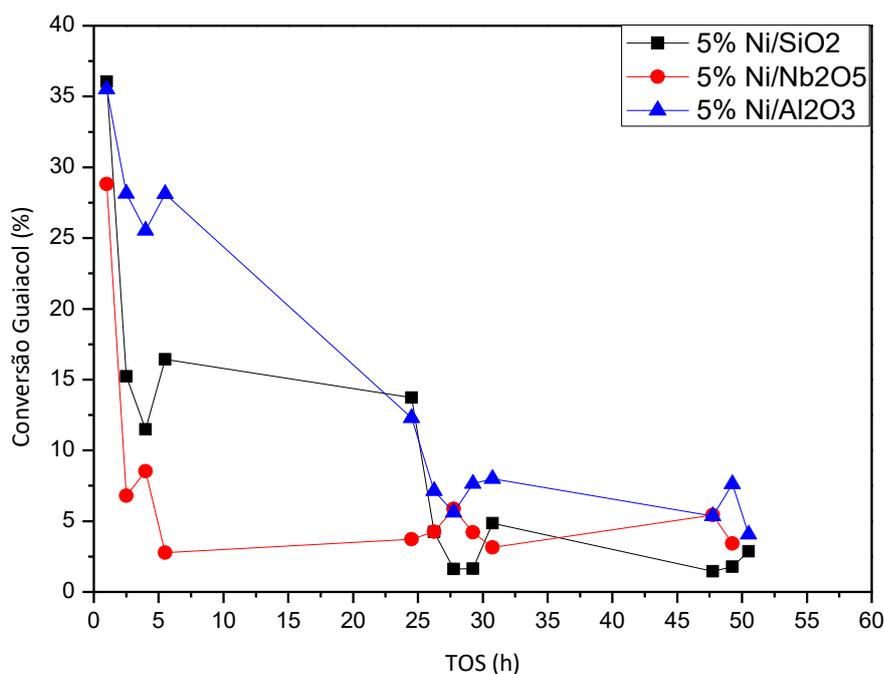


Figura 16: Conversão do guaiacol em função do tempo da reação para os catalisadores 5% Ni/SiO<sub>2</sub>, 5% Ni/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 5% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

É possível notar que na primeira hora de reação os catalisadores de SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtiveram conversões próximas (~ 36%) enquanto o catalisador de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> converteu 29%. A desativação foi mais significativa no catalisador Ni/SiO<sub>2</sub> comparado com os demais. A redução na conversão de guaiacol da primeira amostra coletada para a penúltima foi de 95% para Ni/SiO<sub>2</sub>, 88% para Ni/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e 79% para Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Isso mostra que o catalisador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresenta maior estabilidade quando comparado com os suportados em SiO<sub>2</sub> e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. A desativação do catalisador nas reações de hidroximetilação do guaiacol é tipicamente causada pela formação de coque e degradação térmica (sinterização), reduzindo o número de sítios ativos (BOONYASUWAT et al., 2013; GAO et al., 2014). Um estudo de espectroscopia de infravermelho (IV) mostrou que o guaiacol interage fortemente com os sítios ácidos de Lewis da alumina promovendo a formação de fenatos duplamente ancorados, o que poderia ser uma fonte de desativação severa do catalisador (POPOV et al., 2010).

Um estudo feito por Silva (2018) com catalisadores 0,5% Pt/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e 1% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mostrou que após cerca de 60 horas de reação a conversão do guaiacol foi de 11,3% e 14,4%, respectivamente. Com isso, é possível notar que os catalisadores a base de platina apresentam maior conversão, entretanto seu valor no mercado é muito superior ao preço do níquel.

### 5.3. Curva de calibração do guaiacol

O gráfico da curva de calibração está representado pela Figura 17.

Detalhes dos cálculos referentes à curva de calibração estão dispostos no Apêndice C.

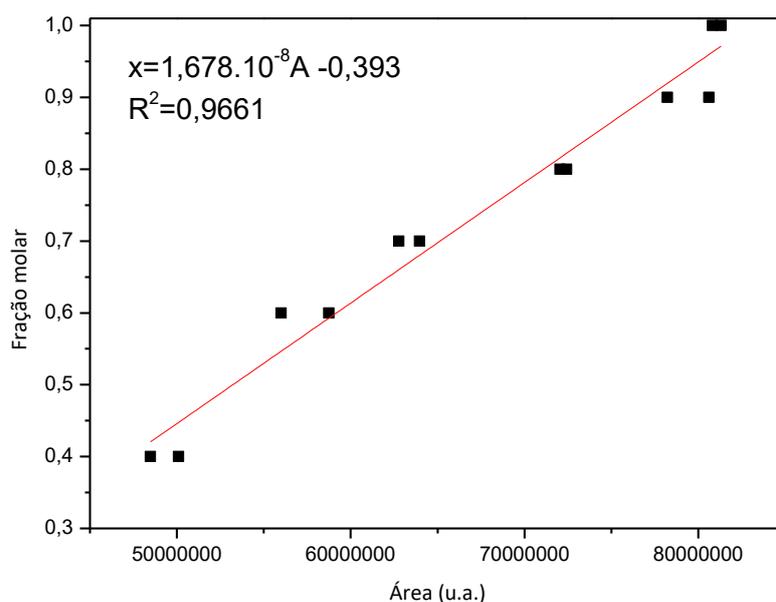


Figura 17: Representação gráfica da curva de calibração do guaiacol.

## 6. CONCLUSÃO

A partir das análises de DRX é possível observar que o catalisador 5% Ni/SiO<sub>2</sub> apresentou fase metálica Ni<sup>0</sup> (44°) e fase NiO (37,5°, 43,5° e 63°). Para o catalisador 5% Ni/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> houve o aparecimento de picos referentes ao Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> hexagonal (22,7° e 28,6°) e não foi possível ter sinais referentes à fase metálica e oxidada do Ni. Além disso, nota-se que a influência de adicionar Ni ao suporte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi desprezível na análise da difração de raios-X, uma vez que este foi indetectável.

Ao realizar o tratamento matemático do teste catalítico é possível concluir que o catalisador 5% Ni/SiO<sub>2</sub> teve uma desativação mais significativa, enquanto o 5% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou o melhor desempenho, ou seja, teve menor percentual de redução da conversão ao longo do tempo de reação, apresentando a maior conversão ao final do teste catalítico.

## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O tema estudado é bastante amplo e algumas sugestões para trabalhos futuros podem ser destacados:

- Determinação da área BET dos catalisadores;
- Termorredução Programada (TPR) dos catalisadores;
- Espectroscopia de Reflectância Difusa de Ultravioleta Visível (UV-vis)

dos catalisadores;

- Caracterização dos catalisadores após o teste catalítico;
- Teste catalítico utilizando 10% de níquel nos suportes estudados;
- Teste catalítico utilizando outro sal precursor de níquel;
- Teste catalítico utilizando o suporte fosfato de nióbio ( $\text{NbOPO}_4$ );
- Teste catalítico utilizando o suporte nióbia-alumina (20%  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ );
- Teste catalítico utilizando catalisadores bimetálicos (Fe-Ni) nos suportes

$\text{NbOPO}_4$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;

- Teste catalítico a 400 e 500 °C para verificar a influência da temperatura na conversão do guaiacol;

- Teste catalítico utilizando outra molécula modelo (eugenol, por exemplo).

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMEEN, M.; AZIZAN, M. T.; RAMLI, A.; YUSUP, S.; YASIR, M. **Physicochemical Properties of Ni-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts Synthesized via Sonochemical Method**. *Procedia Engineering*, v. 148, p. 64-71, 2016.

ASIF, M. 2 - Sustainability of timber, wood and bamboo in construction. In: KHATIB, J. M. (Ed.). **Sustainability of Construction Materials: Woodhead Publishing**, 2009. p.31-54.

AUROUX, A.; GERVASINI, A. **Infrared Spectroscopic Study of the Acidic Character of Modified Alumina Surfaces**. *Adsorption Science & Technology*, 2003, 21(8), 721-737.

BASU, P. Chapter 11 - Production of Synthetic Fuels and Chemicals from Biomass. In: BASU, P. (Ed.). **Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction** (Second Edition). Boston: Academic Press, 2013. p.375-404.

BASU, P. Chapter 3 - Pyrolysis and Torrefaction. In: BASU, P. (Ed.). **Biomass Gasification and Pyrolysis**. Boston: Academic Press, 2010. p.65-96.

BOERJAN, W.; RALPH, J.; BAUCHER, M. **Lignin Biosynthesis**. *Annual Review of Plant Biology*, v. 54, n. 1, p. 519-546, 2003.

BOONYASUWAT, S.; OMOTOSO, T.; RESASCO, D. E.; CROSSLEY, S. P. **Conversion of guaiacol over supported Ru catalysts**, *Catalysis Letters*, v. 143, n. 8, p. 783–791, 2013.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. **Balço energético nacional 2019: ano base 2018**. Rio de Janeiro, 2019.

BRIDGWATER, A. V. **Catalysis in thermal biomass conversion**. *Applied Catalysis A: General*, v. 116, n. 1, p. 5-47, 1994.

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

BRIDGWATER, A. V.; MEIER, D.; RADLEIN, D. **An overview of fast pyrolysis of biomass**. *Organic Geochemistry* 1999; 30(12):1479–93.

CAMPBELL, M. M.; SEDEROFF, R. R. **Variation in Lignin Content and Composition (Mechanisms of Control and Implications for the Genetic Improvement of Plants)**. *Plant Physiology*, v. 110, n. 1, p. 3, 1996.

CARPENTER, D. et al. **Catalytic hydroprocessing of fast pyrolysis oils: Impact of biomass feedstock on process efficiency**. *Biomass and Bioenergy*, v. 96, p. 142-151, 2017.

CHAUDHARI, R. V. et al. **Multiphase Catalytic Hydrogenolysis/Hydrodeoxygenation Processes for Chemicals from Renewable Feedstocks: Kinetics, Mechanism, and Reaction Engineering**. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 52, n. 44, p. 15226-15243, 2013.

CHUM, H., et al., 2011. **Bioenergy. Intergovernmental Panel on Climate Change, (IPCC), Special report on renewable Energy Sources and Climate Change Mitigation**. Cambridge University Press, Cambridge, UK and New York, NY, 180 p (Chapter 2).

DE, S.; SAHA, B.; LUQUE, R. **Hydrodeoxygenation processes: Advances on catalytic transformations of biomass-derived platform chemicals into hydrocarbon fuels**. *Bioresource Technology*, v. 178, p. 108-118, 2015.

DELLA, V. P.; HOTZA, D.; JUNKES, J. A.; OLIVEIRA, A. P. N. D. **Estudo comparativo entre sílica obtida por lixívia ácida da casca de arroz e sílica obtida por tratamento térmico da cinza de casca de arroz**. *Química Nova*, 2006, 29, 1175-1179.

DINIZ, J. **Conversão térmica de casca de arroz à baixa temperatura: produção de bioóleo e resíduo sílico-carbonoso adsorvente**. 2005. 185f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2005.

DO, P. T. M. et al. **Bimetallic effects in the hydrodeoxygenation of meta-cresol on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported Pt–Ni and Pt–Co catalysts**. *Green Chemistry*, v. 14, n. 5, p. 1388-1397, 2012.

DONGIL, A. B. et al. **Hydrodeoxygenation of guaiacol: Tuning the selectivity to cyclohexene by introducing Ni nanoparticles inside carbon nanotubes**. *Fuel*, v. 172, p. 65-69, 2016.

ELLIOTT, D. C. In: Klass D, editor. **Energy from biomass and wastes X**. Chicago, USA: IGT, Institute of Gas Technology; 1983. p. 765–82.

FELDMAN, D.; LACASSE, M.; BEZNACZUK, L. M. **Lignin-polymer systems and some applications**. *Progress in Polymer Science*, v. 12, n. 4, p. 271-299, 1986.

FURIMSKY, E. **Hydroprocessing challenges in biofuels production**. *Catalysis Today*, v. 217, p. 13-56, 2013a.

FURIMSKY, E. **Hydroprocessing in Aqueous Phase**. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 52(50), p.17695-17713, 2013b.

GAO, D.; SCHWEITZER, C.; HWANG, H. T.; VARMA, A. **Conversion of guaiacol on noble metal catalysts: reaction performance and deactivation studies**, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 53, n. 49, p. 18658–18667, 2014.

GLEITER, H. **Nanostructured materials: basic concepts and microstructure**. *Acta Materialia*, 2000, 48(1), 1-29.

GÓMEZ, E. O. **Estudo da pirólise rápida de capim elefante em leito fluidizado borbulhante mediante caracterização dos finos de carvão**. 2002. 412f. Tese (Doutorado) – Curso de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Campinas, 2002.

GONZÁLEZ-BORJA, M. Á.; RESASCO, D. E. **Anisole and Guaiacol Hydrodeoxygenation over Monolithic Pt–Sn Catalysts**. *Energy & Fuels*, v. 25, n. 9, p. 4155-4162, 2011.

GUERRERO, S.; MILLER, J. T.; KROPFC, A. J. **In situ EXAFS and FTIR studies of the promotion behavior of Pt–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts during the preferential oxidation of CO**. *Journal of Catalysis*, v. 262, pp. 102–110, 2009.

HE, J.; LU, X. H.; SHEN, Y.; JING, R.; NIE, R. F.; ZHOU, D.; XIA, Q. H. **Highly selective hydrogenation of phenol to cyclohexanol over nano silica supported Ni catalysts in aqueous medium**. *Molecular Catalysis*, v. 440, p. 87-95, 2017.

HE, Z.; HU, M.; WANG, X. **Highly effective hydrodeoxygenation of guaiacol on Pt/TiO<sub>2</sub>: Promoter effects**. *Catalysis Today*, v. 302, p. 136-145, 2018.

HE, Z.; WANG, X. **Highly selective catalytic hydrodeoxygenation of guaiacol to cyclohexane over Pt/TiO<sub>2</sub> and NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts**. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, v. 8, n. 3, p. 369-377, 2014.

HUBER, G. W.; IBORRA, S.; CORMA, A. **Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering**. *Chemical Reviews*, v. 106, n. 9, p. 4044-4098, 2006.

International Energy Agency, 2014. **World Energy Outlook 2014**. International Energy Agency, Paris, France.

KHAN, N. A.; HWU, H. H.; CHEN, J. G. **Low-Temperature Hydrodesulfurization of Thiophene on Ni/Pt(111) Bimetallic Surfaces with Monolayer Ni Coverage**. *Journal of Catalysis*, v. 205, n. 2, p. 259-265, 2002.

KHAN, T. M. Y. et al. **Recent scenario and technologies to utilize non-edible oils for biodiesel production**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 37, p. 840-851, 2014.

KNOTHE, G. 1 - Introduction. In: KNOTHE, G.; KRAHL, J., et al (Ed.). **The Biodiesel Handbook** (Second Edition): AOCS Press, 2010. p.1-3.

KOBAYASHI, H.; OHTA, H.; FUKUOKA, A. **Conversion of lignocellulose into renewable chemicals by heterogeneous catalysis**. *Catalysis Science & Technology*, v. 2, n. 5, p. 869-883, 2012.

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

LAM, C. H. et al. **Towards sustainable hydrocarbon fuels with biomass fast pyrolysis oil and electrocatalytic upgrading**. *Sustainable Energy & Fuels*, v. 1, n. 2, p. 258-266, 2017.

LI, J.; LU, G.; LI, K. **Active Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-supported nickel and nickel-copper catalysts for methane decomposition to hydrogen and filamentous carbon**. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 221, pp. 105-112, 2004.

LODZIANA, Z.; NORSKOV, J. K.; STOLTZE, P. **The stability of the hydroxylated (0001) surface of alpha-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**. *The Journal of Chemical Physics*, 2003, 118(24), 11179-11188.

LOTERO, E. et al. **Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis**. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 44, n. 14, p. 5353-5363, 2005.

M. MCCOY. *Chemical Engineering News*, v. 83 (2005), p. 19.

MELERO, J. A.; IGLESIAS, J.; GARCIA, A. **Biomass as renewable feedstock in standard refinery units. Feasibility, opportunities and challenges**. *Energy & Environmental Science*, v. 5, n. 6, p. 7393-7420, 2012.

MENDES, K.C.S. **Estudo do processo de pré-tratamento da palha de cana-de-açúcar para otimização de produção de xilose com reduzida formação de produtos de degradação**. Dissertação (Mestrado). Programa de pós-graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Pernambuco, Recife - PB, 2013.

MIMURAI T.; YAZAKI, K.; SAWAKI, K.; OZAWA, T.; KAWAGUCHI, M. **Hydroxyl radical scavenging effects of guaiacol used in traditional dental pulp sedation: reaction kinetic study**. *Biomed Res.* 2005 Aug;26(4):139-45.

NAKAGAWA, Y., LIU, S.B., TAMURA, M., TOMISHIGE, K., 2015. **Catalytic total hydrodeoxygenation of biomass-derived polyfunctionalized substrates to alkanes**. *ChemSusChem* 8 (7), 1114-1132.

NORONHA, F. B.; ARANDA, D. A. G.; ORDINE, A. P. **The promoting effect of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> addition to Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts on propane oxidation.** *Catalysis Today*, v. 57, pp. 275–282, 2000.

NUNES, C. A. et al. **Determinação de constituintes químicos em madeira de eucalipto por Pi-CG/EM e calibração multivariada: comparação entre redes neurais artificiais e máquinas de vetor suporte.** *Química Nova*, São Paulo, v. 34, n. 2, p. 279-283, 2011.

OLCESE, R. N. et al. **Gas-phase hydrodeoxygenation of guaiacol over Fe/SiO<sub>2</sub> catalyst.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 115-116, p. 63-73, 2012.

PANNIRSELVAM, P. V. et al. **Desenvolvimento de projeto para produção de fibra de coco com inovação de tecnologia limpa e geração de energia.** Universidade Federal do Rio Grande do Norte. *Revista Analytica*, São Paulo, n. 15, p. 56-61, 2005.

PARADELA, F. M. R. **Estudo da pirólise de misturas de resíduos de plásticos, pneus e biomassa.** 2012. 322f. Tese (Doutorado em Engenharia Química e Bioquímica) – Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2012.

PATTIYA, A. 1 - Fast pyrolysis. In: ROSENDAHL, L. (Ed.). **Direct Thermochemical Liquefaction for Energy Applications:** Woodhead Publishing, 2018. p.3-28.

PHAN, B. M. Q. et al. **Evaluation of the production potential of bio-oil from Vietnamese biomass resources by fast pyrolysis.** *Biomass and Bioenergy*, v. 62, p. 74-81, 2014.

PICHLER, C. M. et al. **Influence of preparation method and doping of zirconium oxide onto the material characteristics and catalytic activity for the HDO reaction in nickel on zirconium oxide catalysts.** *Journal of Catalysis*, v. 365, p. 367-375, 2018.

POPOV, A. et al. **Bio-oils hydrodeoxygenation: adsorption of phenolic molecules on oxidic catalyst supports,** *The Journal of Physical Chemistry*, v. 114, n. 37, p. 15661–15670, 2010.

PRADO, A. G. S.; FARIA, E. A.; PADILHA, P. M. **Aplicação e modificação química da sílica gel obtida de areia.** *Química Nova*, 2005, 28, 544-547.

RAIKWAR, D. et al. **Hydrodeoxygenation of guaiacol over Mo, W and Ta modified supported nickel catalysts.** *Catalysis Today*, 2018.

ROBYT, J. F.; CANTOR, C. R. **Essentials of Carbohydrate Chemistry.** Springer New York, 1998.

RUDNIK, E. 10 - Compostable Polymer Materials: Definitions, Structures, and Methods of Preparation. In: EBNEAJJAD, S. (Ed.). **Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics**. Boston: William Andrew Publishing, 2013. p.189-211.

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

SERRANO-RUIZ, J. C.; DUMESIC, J. A. **Catalytic routes for the conversion of biomass into liquid hydrocarbon transportation fuels**. Energy & Environmental Science, v. 4, n. 1, p. 83-99, 2011.

SILVA, N. K. G. **Hidrodesoxigenação de guaiacol à pressão atmosférica com catalisadores à base de nióbio**. Tese (Doutorado). Programa de pós-graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia - MG, 2018.

SJÖSTRÖM, E. Chapter 4 - LIGNIN. In: SJÖSTRÖM, E. (Ed.). **Wood Chemistry** (Second Edition). San Diego: Academic Press, 1993. p.71-89.

SREETHAWONG, T.; NGAMSINLAPASATHIAN, S.; YOSHIKAWA, S. **Crystalline mesoporous Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanoparticles synthesized via a surfactant-modified sol-gel process**. Material Letters, v. 78, p. 135-138, 2012.

SUN, J. et al. **Carbon-supported bimetallic Pd-Fe catalysts for vapor-phase hydrodeoxygenation of guaiacol**. Journal of Catalysis, v. 306, p. 47-57, 2013.

THYSSEN, V. V.; MAIA, T. A.; ASSAF, E. M. **Cu and Ni Catalysts Supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub> Assessed in Glycerol Steam Reforming Reaction**. Journal of Brazilian Chemical Society, São Paulo, v. 26, n. 1, p. 22-31, 2015.

VAKKILAINEN, E. K. 2 - Solid Biofuels and Combustion. In: VAKKILAINEN, E. K. (Ed.). **Steam Generation from Biomass**: Butterworth-Heinemann, 2017. p.18-56.

VANHOLME, R. et al. **Lignin Biosynthesis and Structure**. Plant Physiology, v. 153, n. 3, p. 895, 2010.

VILAS BOAS, M. A. **Efeito do Tratamento Térmico da Madeira para Produção de Briquetes**. 2011. 65f. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.

WANG, H.; MALE, J.; WANG, Y. **Recent Advances in Hydrotreating of Pyrolysis Bio-Oil and Its Oxygen-Containing Model Compounds**. ACS Catalysis, v. 3, n. 5, p. 1047-1070, 2013.

WOJCIESZAK, R.; JASIK, A.; MONTEVERDI, S.; ZIOLEK, M.; BETTAHAR, M. M. **Nickel niobia interaction in non-classical Ni/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalysts**. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 256, p. 225-233, 2006.

YAN, J. M.; WANG, Z. L.; WANG, H. L.; JIANG, Q. **Rapid and Energy-Efficient Synthesis of Graphene-CuCo Hybrid and its High Performance toward Hydrogen Generation from Ammonia Borane**. The Royal Society of Chemistry, 2012.

ZAKZESKI, J. et al. **The Catalytic Valorization of Lignin for the Production of Renewable Chemicals**. Chemical Reviews, v. 110, n. 6, p. 3552-3599, 2010.

## APÊNDICE

### A – Representação Esquemática da Unidade de Hidrodesoxigenação

A Figura 18 representa o esquema da unidade de hidrodesoxigenação do guaiacol utilizando o *Software* UniSim Design R460.1.

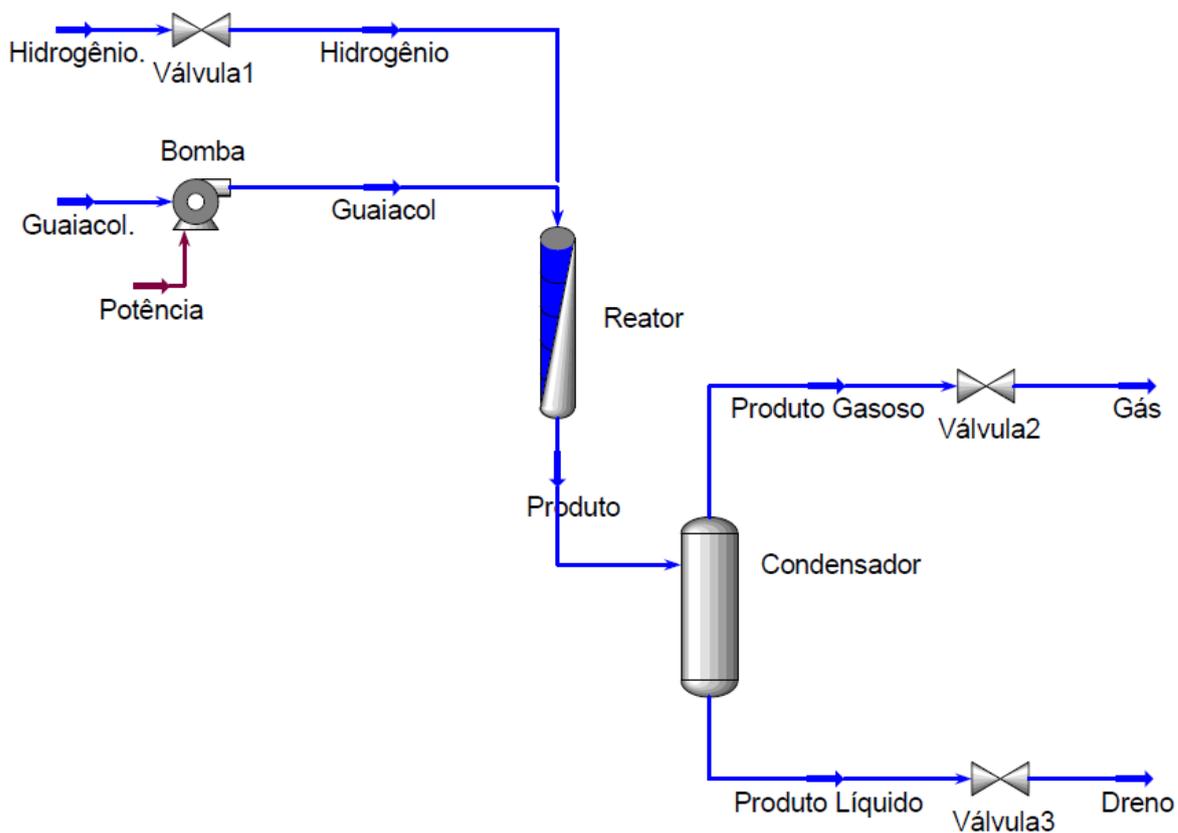


Figura 18: Esquema da unidade de HDO utilizando o *Software* UniSim.

## B – Cálculos utilizados no teste catalítico

Com o intuito de encontrar a conversão do guaiacol nas reações de hidrodesoxigenação estudadas (Equação 3), inicialmente foi feito o cálculo da vazão molar do guaiacol inicial ( $F_{GUA}^{ent}$ ) utilizando a Equação 4. É válido ressaltar que esse valor é igual para todos os catalisadores, uma vez que a vazão da bomba se manteve igual nos três testes catalíticos.

$$F_{GUA}^{ent} = 0,01075 \text{ mol/h}$$

Para cada tempo de reação a massa do dreno foi pesada, injetada no cromatógrafo (Shimadzu, GC-2010 FID) e ao mesmo tempo injetou-se a corrente gasosa no cromatógrafo (Shimadzu, GC-17A). Os valores das massas dos drenos com suas respectivas vazões mássicas ( $\dot{m}_t$ ) estão dispostos na Tabela 4.

Tabela 4: Determinação da vazão mássica ao longo do tempo de reação.

5% Ni/SiO <sub>2</sub>			5% Ni/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			5% Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
$m_{dreno} (g)$	$\Delta t (h)$	$\dot{m}_t (\frac{g}{h})$	$m_{dreno} (g)$	$\Delta t (h)$	$\dot{m}_t (\frac{g}{h})$	$m_{dreno} (g)$	$\Delta t (h)$	$\dot{m}_t (\frac{g}{h})$
1,0187	1,00	1,019	1,021	1,00	1,021	1,0232	1,00	1,023
1,8404	1,50	1,227	1,9765	1,50	1,318	1,5452	1,50	1,030
2,0093	1,50	1,340	1,9514	1,50	1,301	1,5786	1,50	1,052
1,9455	1,50	1,297	1,9725	1,50	1,315	1,5025	1,50	1,002
25,157	19,00	1,324	25,313	19,00	1,332	23,385	19,00	1,231
2,3272	1,75	1,330	2,361	1,75	1,349	2,2519	1,75	1,287
1,9971	1,50	1,331	1,9061	1,50	1,271	1,9527	1,50	1,302
2,0445	1,50	1,363	2,0045	1,50	1,336	1,9113	1,50	1,274
1,9286	1,50	1,286	2,0257	1,50	1,350	1,9032	1,50	1,269
22,61	17,00	1,330	22,485	17,00	1,323	22,408	17,00	1,318
1,9702	1,50	1,313	1,9796	1,50	1,320	1,9107	1,50	1,274
1,6236	1,25	1,299	1,8275	1,25	1,462	1,6492	1,25	1,319

Em seguida foi calculada a fração de guaiacol em cada tempo como mostrado na Tabela 5. Com isso foi possível encontrar a vazão molar de saída utilizando a Equação 5 e tais valores são encontrados na Tabela 6.

Tabela 5: Fração molar de guaiacol ao longo do tempo de reação.

TOS (h)	$x_{molar}/SiO_2$	$x_{molar}/Nb_2O_5$	$x_{molar}/Al_2O_3$
1,00	0,838	0,930	0,841
2,50	0,922	0,944	0,931
4,00	0,882	0,938	0,944
5,50	0,860	0,987	0,957
24,50	0,869	0,964	0,951
26,25	0,961	0,947	0,963
27,75	0,986	0,988	0,967
29,25	0,963	0,957	0,967
30,75	0,987	0,957	0,968
47,75	0,989	0,954	0,958
49,25	0,998	0,976	0,968
50,50	0,998	0,979	0,970

Tabela 6: Vazão molar do guaiacol ao longo do tempo de reação.

TOS (h)	$F_{GUA}^{sai} \left( \frac{mol}{h} \right) / SiO_2$	$F_{GUA}^{sai} \left( \frac{mol}{h} \right) / Nb_2O_5$	$F_{GUA}^{sai} \left( \frac{mol}{h} \right) / Al_2O_3$
1,00	0,0069	0,0077	0,0070
2,50	0,0091	0,0100	0,0077
4,00	0,0095	0,0098	0,0080
5,50	0,0090	0,0104	0,0077
24,50	0,0093	0,0103	0,0094
26,25	0,0103	0,0103	0,0100
27,75	0,0106	0,0101	0,0101
29,25	0,0106	0,0103	0,0099
30,75	0,0102	0,0104	0,0099
47,75	0,0106	0,0101	0,0102
49,25	0,0106	0,0104	0,0099
50,50	0,0104	0,0115	0,0103

O cálculo das conversões foi feito após encontrar as vazões molares iniciais e finais do guaiacol, as quais estão apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7: Conversão das reações com catalisadores de Ni em função do tempo.

<b>TOS (h)</b>	<b><math>X_{GUA}(\%)/\text{SiO}_2</math></b>	<b><math>X_{GUA}(\%)/\text{Nb}_2\text{O}_5</math></b>	<b><math>X_{GUA}(\%)/\text{Al}_2\text{O}_3</math></b>
1,00	36,05	28,81	35,51
2,50	15,23	6,80	28,15
4,00	11,48	8,52	25,54
5,50	16,43	2,78	28,13
24,50	13,73	3,71	12,28
26,25	4,24	4,25	7,13
27,75	1,61	5,87	5,62
29,25	1,65	4,20	7,65
30,75	4,85	3,14	7,99
47,75	1,45	5,43	5,37
49,25	1,79	3,43	7,62
50,50	2,87	-	4,07

### C – Cálculos utilizados na curva de calibração

Para a determinação da curva de calibração do guaiacol líquido foram preparadas soluções com diferentes frações molares e o etanol foi utilizado como solvente no preparo das mesmas. Utilizando a Equação 8 foi encontrada a fração volumétrica do guaiacol e a partir da Equação 9 determinou-se o volume necessário de guaiacol para que a fração molar permanecesse conforme especificado. Admitiu-se que o volume total contido no vial fosse de 1,5 mL e a partir da Equação 10 foi encontrado o volume de etanol a ser adicionado ao vial. A Tabela 8 mostra a quantidade de guaiacol e etanol utilizados na calibração.

Tabela 8: Volume de guaiacol e etanol com suas respectivas frações em base molar, mássica e volumétrica.

$x_{molar}$	$x_{mássico}$	$x_{volum}$	$V_{GUA}$	$V_{EtOH}$
0,4	0,6424	0,5567	0,8350	0,6650
0,5	0,7294	0,6532	0,9798	0,5202
0,6	0,8017	0,7386	1,1079	0,3921
0,7	0,8628	0,8146	1,2220	0,2780
0,8	0,9151	0,8828	1,3242	0,1758
0,9	0,9604	0,9443	1,4164	0,0836
1	1,0000	1,0000	1,5000	0,0000

Em seguida, as amostras foram injetadas no cromatógrafo gasoso (Shimadzu, GC-2010 FID) e foi feita a leitura da área correspondente à fração molar do guaiacol presente em cada amostra. A Tabela 9 apresenta a leitura das áreas feita pelo cromatógrafo.

A partir dos resultados obtidos foi feita uma regressão linear utilizando o *Software Origin®*, obtendo um coeficiente de correlação satisfatório ( $R^2 = 0,9961$ ). A curva de calibração linear obtida através da regressão é mostrada pela Equação 11:

$$x = 1,678 \cdot 10^{-8} \cdot A - 0,393 \quad (11)$$

onde  $x$  = fração molar do guaiacol e  $A$  = área obtida a partir da leitura do cromatógrafo.

Tabela 9: Área cromatográfica em relação à fração molar utilizada na curva de calibração.

$x_{molar}$	Área (u.a.)
0,4	50096629,2
0,4	48479856,7
0,6	56007892,1
0,6	58748107,1
0,7	62781534,3
0,7	63972877,4
0,8	72060599,4
0,8	72424675,5
0,9	78219912,4
0,9	80608540,7
1	80820092,9
1	81314494,5