



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÍCARO VINÍCIUS DE SOUZA DE JUVENAL

**CATALISADORES DE NI E W PARA HIDRODESOXIGENAÇÃO DO GUAIACOL
COMO COMPOSTO MODELO DO BIO-ÓLEO DA PIRÓLISE DE BIOMASSA**

Recife
2023

ÍCARO VINÍCIUS DE SOUZA JUVENAL

**CATALISADORES DE NI E W PARA HIDRODESOXIGENAÇÃO DO GUAIACOL
COMO COMPOSTO MODELO DO BIO-ÓLEO DA PIRÓLISE DE BIOMASSA**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Curso de Engenharia
Química da Universidade Federal de
Pernambuco, como requisito parcial para
obtenção do título de bacharel em
Engenharia Química.

Orientadora: Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa

Coorientador: Jean Heliton Lopes Santos

Recife

2023

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do programa de geração automática do SIB/UFPE

Juvenal, Ícaro Vinícius de Souza.

Catalisadores de Ni e W para hidrodessoxigenação do guaiacol como
composto modelo do bio-óleo da pirólise de biomassa / Ícaro Vinícius de Souza
Juvenal. - Recife, 2023.

56p : il., tab.

Orientador(a): Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa

Coorientador(a): Jean Heliton Lopes dos Santos

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal de
Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, Engenharia Química -
Bacharelado, 2023.

Inclui referências, apêndices.

1. Biocombustíveis. 2. Hidrodessoxigenação. 3. Guaiacol. I. Barbosa, Celmy
Maria Bezerra de Menezes. (Orientação). II. Santos, Jean Heliton Lopes dos.
(Coorientação). IV. Título.

660 CDD (22.ed.)

ÍCARO VINÍCIUS DE SOUZA JUVENAL

**CATALISADORES DE NI E W PARA HIDRODESOXIGENAÇÃO DO GUAIACOL
COMO COMPOSTO MODELO DO BIO-ÓLEO DA PIRÓLISE DE BIOMASSA**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Curso de Engenharia
Química da Universidade Federal de
Pernambuco, como requisito parcial para
obtenção do título de Bacharel em
Engenharia Química

Aprovado em: 06/10/2023

BANCA EXAMINADORA

Documento assinado digitalmente
 **CELMY MARIA BEZERRA DE MENEZES BARBOSA**
Data: 10/12/2024 22:59:43-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa (Orientadora)
Universidade Federal de Pernambuco

Documento assinado digitalmente
 **JOSE MARCOS FRANCISCO DA SILVA**
Data: 06/12/2024 09:22:11-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. José Marcos Francisco da Silva (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Documento assinado digitalmente
 **JUAN FELIPE GONZALEZ ALBA**
Data: 05/12/2024 17:15:22-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Juan Felipe González Alba (Examinador Externo)
Pesquisador Laboratório de Refino e Tecnologias Limpas
Instituto de Petróleo e Energia – i-Litpeg
Universidade Federal de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

À Deus, causa das causas, à seu divino filho, Nosso Senhor Jesus Cristo, o amor onipotente, e ao Espírito Santo Paráclito, pelo dom da vida. À Santíssima Virgem Maria, flor de ilibada pureza, pelas intercessões junto à Deus.

À minha família, meu sustentáculo para tudo, por todo apoio dado ao longo da vida. À minha namorada, pela atenção especial nos momentos de desânimo. Aos meus amigos, pelos momentos felizes que sempre me ajudavam a seguir em frente.

À Jean Heliton Santos, pelo acompanhamento nas caracterizações e reações e pelo aprendizado adquirido. À professora Celmy Barbosa, pela atenção, quase maternal, na forma de ensinar e assistir os alunos, além do suporte nos momentos de angústia.

Aos colegas do Laboratório de refino e tecnologias limpas da universidade por toda a ajuda prestada ao longo da elaboração deste trabalho, em especial Ana Paula Pacheco, Juan Felipe Gonzalez Alba e Santiago Arias.

À Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP e à Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP, por meio do Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – PRH-ANP, suportado com recursos provenientes do investimento de empresas petrolíferas qualificadas na Cláusula de P, D&I da Resolução ANP nº 50/2015. Em particular ao PRH 30.1, do Departamento de Engenharia Química do Centro de Tecnologia e Geociências da UFPE, pelo apoio financeiro.

RESUMO

A demanda por uma matriz energética sustentável tem evidenciado as potencialidades da biomassa como poderosa fonte de energia renovável e para a produção de biocombustíveis. Existe uma grande diversidade para a biomassa e existem vários processos que produzem energia de forma economicamente eficiente. Dentre os processos de conversão de biomassa, a pirólise ganha destaque e um de seus produtos, o bio-óleo, pode ser uma boa opção energética, pois é renovável e gera baixas quantidades de poluentes. No entanto, um obstáculo relevante na aplicação de bio-óleos como combustíveis está no alto teor de oxigênio presente, o que implica problemas como alta viscosidade, baixo poder calorífico e maior. Assim, hidrotratamentos são aplicados nesses biocombustíveis como forma de melhorar suas propriedades e consequentemente torná-los mais adequados para seu uso. A hidrodesoxigenação (HDO) é o tratamento aplicado no bio-óleo com o objetivo de reduzir seu teor de oxigênio na presença de hidrogênio. Nesse contexto, este trabalho tem como objetivo avaliar o desempenho de catalisadores de Ni e Ni-W em sílica, na reação de HDO de guaiacol. A síntese dos catalisadores foi realizada pelo método da microemulsão reversa e foram caracterizados por diversas técnicas, área superficial específica (BET), difração de raios X (DRX), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de raio X por energia dispersiva (EDS), análises termogravimétricas (TG/DTG), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e redução à temperatura programada (TPR). Os resultados de caracterização dos catalisadores preparados permitiram observar a presença do suporte de sílica, presença de óxidos dos metais utilizados, com boa impregnação da fase metálica no suporte catalítico. As temperaturas de redução obtidas no TPR mostraram a seguinte ordem crescente: Ni < Ni-W. A avaliação catalítica foi realizada em um reator Parr, pressurizado à 260°C, pressão de 25bar de H₂ durante 6h, sendo os produtos analisados por cromatografia gasosa. O catalisador de níquel apresentou conversão 10% maior em comparação ao Ni-W e as reações apresentaram seletividade para ciclohexanol, metoxiciclohexanol e ciclohexanodiol, com saturação do guaiacol na etapa de hidrogenação. Não foi observada a etapa de hidrogenólise como parte do mecanismo de HDO do guaiacol ocorrendo em duas etapas.

Palavras-chave: Biocombustíveis, Hidrodesoxigenação, Guaiacol

ABSTRACT

The demand for a sustainable energy matrix has highlighted the potential of biomass as a powerful source of renewable energy and for the production of biofuels. There is great diversity for biomass and there are several processes that produce energy in an economically efficient way. Among the biomass conversion processes, pyrolysis stands out and one of its products, bio-oil, can be a good energy option, as it is renewable and generates low amounts of pollutants. However, a relevant obstacle in the application of bio-oils as fuels is the high oxygen content present, which implies problems such as high viscosity, low calorific value and greater. Thus, hydrotreatments are applied to these biofuels as a way to improve their properties and consequently make them more suitable for use. Hydrodeoxygenation (HDO) is the treatment applied to bio-oil with the aim of reducing its oxygen content in the presence of hydrogen. In this context, this work aims to evaluate the performance of Ni and Ni-W catalysts in silica, in the guaiacol HDO reaction. The synthesis of the catalysts was carried out by the reverse microemulsion method and were characterized by several techniques, specific surface area (BET), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), energy-based X-ray spectroscopy dispersive analysis (EDS), thermogravimetric analysis (TG/DTG), scanning electron microscopy (SEM) and temperature programmed reduction (TPR). The characterization results of the prepared catalysts made it possible to observe the presence of the silica support, the presence of oxides of the metals used, with good impregnation of the metallic phase in the catalytic support. The reduction temperatures obtained in TPR showed the following increasing order: Ni < Ni-W. The catalytic evaluation was carried out in a Parr reactor, pressurized at 260°C, pressure of 25bar of H₂ for 6h, with the products analyzed by gas chromatography. The nickel catalyst showed 10% higher conversion compared to Ni-W and the reactions showed selectivity for cyclohexanol, methoxycyclohexanol and cyclohexanediol, with guaiacol saturation in the hydrogenation stage. The hydrogenolysis step was not observed as part of the guaiacol HDO mechanism occurring in two steps.

Keywords: Biofuels, Hydrodeoxygenation, Guaiacol.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Evolução da produção de biocombustíveis	16
Figura 2 - Geração de energia por matéria prima	17
Figura 3 - Componentes da biomassa lignocelulósica	18
Figura 4 - Compostos em bio-óleos derivados de lignina	21
Figura 5 - Exemplos de reações associadas ao upgrade catalítico de bio-óleos	23
Figura 6 - Influência do teor de oxigênio na densidade energética de combustíveis	24
Figura 7 - Sistema para preparação dos catalisadores	29
Figura 8 - Reator Parr modelo 4843 utilizado na avaliação catalítica.	33
Figura 9 – Análise Termogravimétrica do Ni@SiO ₂	34
Figura 10 – Análise Termogravimétrica do Ni-W@SiO ₂	34
Figura 11 - Difratoograma do catalisador de Ni@SiO ₂	35
Figura 12 - Difratoograma do catalisador de Ni-W@SiO ₂	36
Figura 13 - Espectro do catalisador Ni@SiO ₂	37
Figura 14 - Espectro do catalisador Ni-W@SiO ₂	37
Figura 15 - Perfil de TPR do catalisador Ni@SiO ₂	38
Figura 16 - Perfil de TPR do catalisador Ni-W@SiO ₂	38
Figura 17 - Micrografia do Ni@SiO ₂	39
Figura 18 – MEV/EDS do Ni@SiO ₂	39
Figura 19 - Micrografia do Ni-W@SiO ₂	40
Figura 20 - MEV/EDS do Ni-W@SiO ₂	40
Figura 21 - Isoterma do Ni@SiO ₂	41
Figura 22 - Isoterma do Ni-W@SiO ₂	42
Figura 23 – Distribuição de poros do Ni@SiO ₂	42
Figura 24 - Distribuição de poros do Ni-W@SiO ₂	43
Figura 25 - Resultado da reação de HDO sem a presença de catalisador	44
Figura 26 - Resultado da reação de HDO com catalisador Ni@SiO ₂	44
Figura 27 - Resultado da reação de HDO com catalisador Ni-W@SiO ₂	45
Figura 28 - Comparação entre as reações de HDO sem	45

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição da biomassa lignocelulósica	18
Tabela 2 - Tipos de pirólise	20
Tabela 3 - Comparação do bio-óleo produzido a partir da pirólise rápida da madeira e do petróleo bruto pesado	22
Tabela 4 - Catalisadores preparados	29
Tabela 5 - Granulometria dos catalisadores	34
Tabela 6 - Composição elementar dos catalisadores	41
Tabela 7 - Área específica, volume e diâmetro de poros dos catalisadores	43
Tabela 8 - Conversão e seletividade na HDO do Guaiacol	46

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ATR	<i>Reflectância Total Atenuada</i>
BET	<i>Brunauer-Emmett-Teller</i>
COP	<i>Conferência das Partes das Nações Unidas sobre Mudanças Climáticas</i>
CTAB	<i>Cetiltrimetilamonio</i>
DRX	<i>Difração de raio- X</i>
DTG	<i>Termogravimetria derivada</i>
EDS	<i>Espectroscopia de raio X por energia dispersiva</i>
EPE	Empresa de Pesquisa Energética
FTIR	<i>Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier</i>
GC	<i>Cromatografia Gasosa</i>
HDO	<i>Hidrodesoxigenação</i>
HDT	<i>Hidrotratamentos</i>
HVO	<i>Óleo Vegetal Hidrotratado</i>
IBP	<i>Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás</i>
ICSD	<i>Base de Dados de Estrutura Cristalina Inorgânica</i>
IRENA	<i>Agência Internacional de Energia Renovável</i>
LABREFINO/LATECLIM	<i>Laboratório de Refino e Tecnologias limpas</i>
LAC	<i>Laboratório de Combustíveis</i>
LPC	<i>Laboratório de Processos Catalíticos</i>
MEV	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>
MS	<i>Espectrometria de massas</i>
pH	<i>Potencial Hidrogeniônico</i>
TCD	<i>Detector de condutividade térmica</i>
TEOS	<i>Tetraetilortosilicato</i>
TG	<i>Termogravimetria</i>
TPR	<i>Redução à temperatura programada</i>
UFPE	<i>Universidade Federal de Pernambuco</i>

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 REVISÃO DA LITERATURA	16
2.1 BIOCOMBUSTÍVEIS	16
2.1.1 Biomassa	17
2.1.2 Pirólise	19
2.1.3 Bio-óleo	20
2.2 HIDRODESOXIGENAÇÃO	23
2.3 CATALISADORES PARA HDO	25
2.3.1 Yolk/Core Shell	26
3 OBJETIVOS	27
3.1 OBJETIVO GERAL	27
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	27
4 METODOLOGIA	28
4.1 MATERIAIS UTILIZADOS	28
4.2 SÍNTESE DOS CATALISADORES	28
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	29
4.3.1 Espectroscopia de raios X por energia dispersiva	30
4.3.2 Difractometria de Raios-x (DRX)	30
4.3.3 Análise termogravimétrica	31
4.3.4 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier	31
4.3.5 Microscopia eletrônica de varredura	31
4.3.6 Redução à Temperatura Programada	32
4.3.7 Área superficial específica – BET	32
4.4 AVALIAÇÃO CATALÍTICA	32
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	33

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	34
5.1.1 Análise termogravimétrica	34
5.1.2 Difractometria de raios-X	35
5.1.3 Infravermelho por transformada de Fourier	36
5.1.4 Redução à Temperatura Programada	37
5.1.5 Microscopia eletrônica de varredura com Espectroscopia de raios X por energia dispersiva	39
5.1.6 Área superficial específica (BET)	41
5.2 AVALIAÇÃO CATALÍTICA	43
6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES	48
REFERÊNCIAS	49
APÊNDICES	55

1 INTRODUÇÃO

Uma das principais demandas ambientais nos últimos anos é a redução da poluição atmosférica causada, principalmente, pela emissão de gases danosos, gerados na queima de combustíveis fósseis, petróleo, gás natural e carvão, fontes mais usadas, ocasionando dependência que precisa ser controlada, haja vista o desenvolvimento sustentável global.

Nesse sentido o surgimento de diversas fontes renováveis de energia se torna fundamental para mitigar efeitos causados pela emissão desses gases contribuindo para melhoria da poluição global.

A substituição gradativa do uso de combustíveis fósseis por fontes alternativas, conhecida como transição energética, é atualmente discutida em diversos fóruns e reuniões internacionais. A Conferência das partes das nações unidas sobre mudanças climáticas (COP) é um exemplo de esforço conjunto das nações com o objetivo de desenvolver políticas voltadas à contenção de alterações climáticas.

Segundo a Empresa de Pesquisa Energética (EPE, 2021), dentre as fontes energéticas renováveis, a biomassa se destaca como alternativa ao petróleo, gás natural e carvão, na geração de diversas formas de combustíveis alternativos.

A Agência Internacional de Energia Renovável (IRENA), prevê que a biomassa irá representar 60% do uso global de energia renovável até 2030 (IRENA, 2022).

A biomassa, como recurso renovável de base biológica, compreende, dentre outras, resíduos florestais, agrícolas, industriais, animais e vegetais sendo um poderoso exemplo de matéria bastante disponível e renovável. (Li *et al.*, 2023).

São vários os processos que convertem a biomassa em biocombustíveis, destacando-se a fermentação, gaseificação, liquefação, hidrólise enzimática e a transesterificação, mas, dentre deles, um método tem recebido especial atenção: a pirólise. Classificada como um método termoquímico, a pirólise pode ser definida como degradação térmica na ausência de oxigênio e tem como produtos o biogás, o bio-óleo e o *biochar*, a depender das condições operacionais, pode-se maximizar o produto desejado (Afraz *et al.*, 2024).

O bio-óleo da pirólise é o produto de interesse deste trabalho, mas um gargalo que contempla todos os bio-óleos é o seu alto teor de oxigênio, característica intrínseca desses óleos e que influenciam em propriedades físico-químicas que os

impedem de serem utilizados diretamente como biocombustíveis, fazendo-se necessário um tratamento preliminar (Zhang *et al.*, 2023).

Os hidrotratamentos (HDT) são bem conhecidos na indústria do petróleo para remoção de contaminantes, principalmente após reações de craqueamento catalítico. No caso dos bio-óleos é necessário um hidrotratamento específico, a hidrodesoxigenação (HDO), visando reduzir significativamente essas frações oxigenadas, pela presença de hidrogênio. A reação de HDO mostrou-se mais efetiva para contornar o problema das propriedades indesejadas dos óleos de biomassa (Guo *et al.*, 2023).

A hidrodesoxigenação catalítica é a mais citada na literatura e, para a proposição de um mecanismo de reação, compostos modelos de bio-óleos são utilizados, uma vez que sua complexa composição dificulta a plena compreensão de como a reação de HDO se processa e por quais etapas ela passa. Nesse contexto, dos diversos grupos funcionais oxigenados presentes nos óleos de biomassa, constatou-se que os compostos fenólicos estão bastante presentes em sua composição, sendo o 2-metoxifenol, também conhecido como guaiacol, um dos fenóis que podem bem representar os vários compostos oxigenados presentes no bio-óleo (Ambursa *et al.*, 2021). Este é o composto usado no presente trabalho.

Uma vez que a HDO tem o objetivo de reduzir o alto teor de oxigênio presente nos bio-óleos, na presença de catalisadores heterogêneos, a questão chave é o tipo de catalisador utilizado: atualmente, os catalisadores de metais nobres são muito atrativos para o procedimento, por apresentarem bom desempenho catalítico, mas seu alto custo cria uma demanda por alternativas mais baratas, como o uso de metais de transição (Zerva *et al.*, 2021; Aziz *et al.*, 2023; He *et al.*, 2023; Kuchinskaya *et al.*, 2023). Outro fator de extrema importância é a desativação de catalisadores por coqueamento levando à obstrução dos sítios ativos, fenômeno fundamental a ser observado em qualquer reação catalítica.

Diversos tipos de catalisadores têm sido pesquisados e desenvolvidos a fim de minimizar o coqueamento dos sítios ativos e dentre dessas pesquisas as estruturas *yolk/core shell* têm se mostrado eficazes em suas aplicações. Classificados como catalisadores estruturados, estes apresentam estruturas diferentes dos suportados, consistindo em uma casca porosa que envolve o núcleo ativo do material, evitando a desativação rápida dos catalisadores (Jeon *et al.*, 2021).

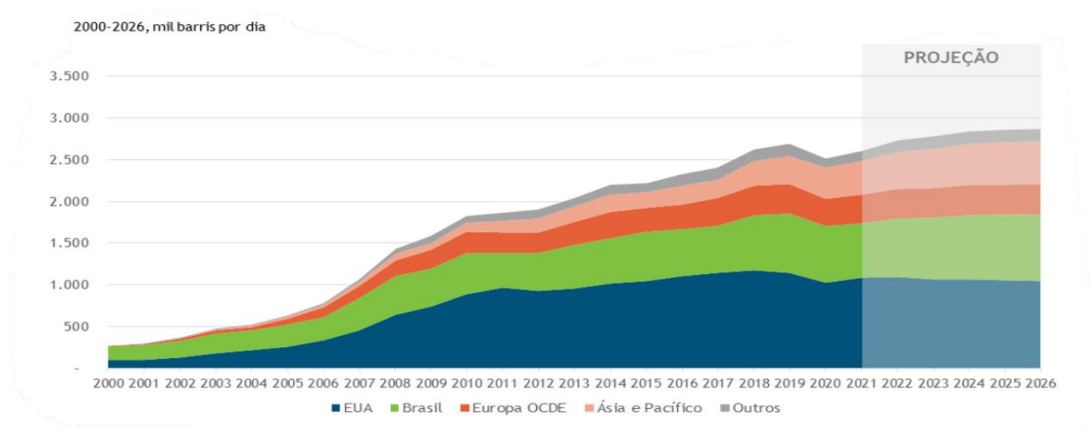
2 REVISÃO DA LITERATURA

Nessa seção, será apresentada a síntese de pesquisas realizadas acerca dos principais fundamentos relacionados ao tema do presente trabalho

2.1 BIOCOMBUSTÍVEIS

Segundo a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP, os biocombustíveis são derivados de biomassa renovável que podem substituir, parcial ou totalmente, combustíveis derivados de petróleo e gás natural em motores a combustão ou em outro tipo de geração de energia. Dentre os principais representantes de biocombustíveis estão o bioetanol, o biodiesel, o biogás, e os bio-óleos em geral. Como demonstrado na Figura 1, entre 2000 e 2019, a produção de biocombustíveis (bioetanol, biodiesel e HVO) cresceu 10x. No último ano dos 2,7 milhões de barris produzidos por dia, 42,4% foram pelos EUA e 26,4% pelo Brasil. (IBP, 2022).

Figura 1 - Evolução da produção de biocombustíveis

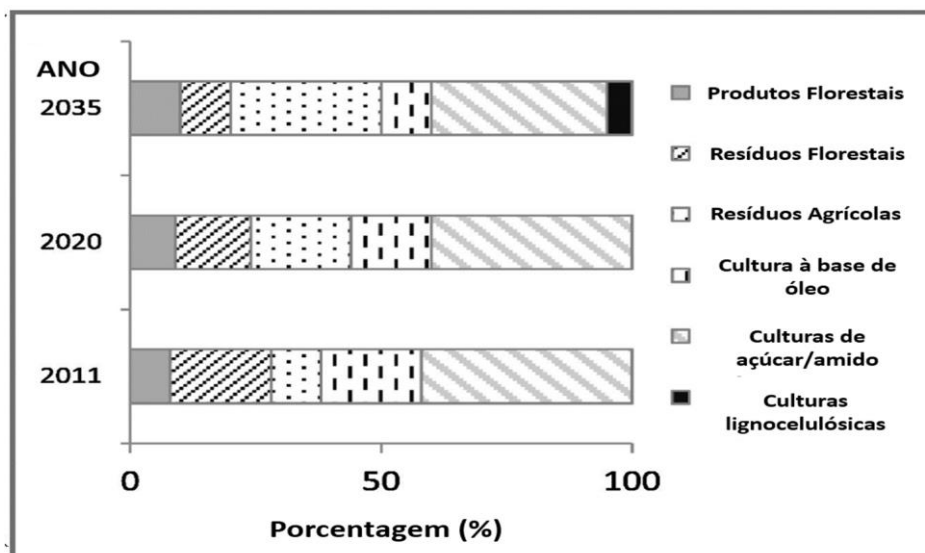


Fonte: IBP (2022)

Em geral, os biocombustíveis mais utilizados e produzidos são (i) os derivados de culturas alimentares, chamados biocombustíveis de primeira geração e (ii) os produzidos de matérias não alimentícias, chamados biocombustíveis de segunda geração. Mais de dois terços da produção bioenergética global advém de biocombustíveis de primeira geração (Figura 2), este dado desperta preocupações socioeconômicas uma vez que há potencial concorrência entre os combustíveis e os alimentos, dessa forma os resíduos vegetais e animais despertam atenção e

preferência para a produção de biocombustíveis de segunda geração. (Ho et al., 2023).

Figura 2 - Geração de energia por matéria prima



Fonte: Ho et al. (2014, p. 2)

Sob a perspectiva socioambiental, a necessidade de investimentos na indústria dos mais diversos tipos de biocombustíveis é fundamental. No entanto, é importante priorizar o uso de biomassa lignocelulósica, resíduos animais e vegetais, assim como resíduos industriais na produção desses combustíveis, tendo em vista os problemas mencionados anteriormente.

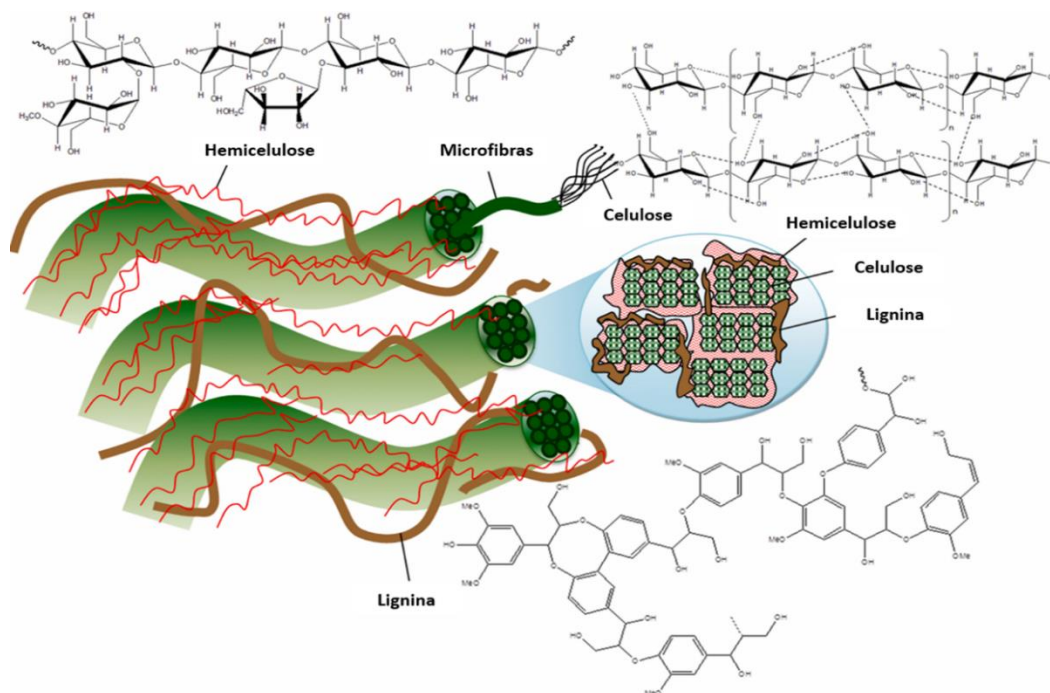
2.1.1 Biomassa

Estudos têm destacado a biomassa como um enorme agente na substituição de uma economia baseada em carbono por uma economia mais verde. Essa matéria-prima compreende todo recurso renovável oriundo de matéria orgânica (de origem animal ou vegetal) que pode ser utilizada na geração de biocombustíveis (ANP, 2012), destacando-se: cana-de-açúcar, milho, óleos vegetais, resíduos agrícolas e alimentares etc.

Dentre os tipos de biomassa, a biomassa lignocelulósica ganha uma atenção especial uma vez que é um tipo de matéria-prima para biocombustíveis de segunda geração, alguns exemplos são bagaço de cana, palha de arroz, casca de café, resíduos de madeira, etc. Variedades de biomassa são compostas por células

vegetais envolvidas por uma estrutura de proteção conhecida como parede celular. A parede celular é uma complexa estrutura fibrosa composta quimicamente por celulose, hemicelulose e lignina (Figura 3), que coexistem em proporções variáveis, dependendo do tipo de biomassa em questão. (Ambursa *et al.*, 2021).

Figura 3 - Componentes da biomassa lignocelulósica



Fonte: Adaptado de Ambursa *et al.* (2021, p. 3)

Na Tabela 1 é possível observar a composição de alguns tipos de biomassa:

Tabela 1 - Composição da biomassa lignocelulósica

Biomassa	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)
Madeira dura	40-44	15-35	18-25
Madeira Macia	40-44	20-32	25-35
Resíduos Agrícolas	29-44	12-35	6-25
Gramíneas	25-40	25-50	10-30

Fonte: Adaptado de Ambursa *et al.* (2021)

Em geral a biomassa é composta majoritariamente por celulose, que consiste em polissacarídeos hidrofílicos que contribuem para rigidez da estrutura vegetal, seguida hemicelulose, que também são polissacarídeos, mas não homogêneos, e

apresentam estrutura amorfa. Em uma quantidade menor está presente também a lignina, um polímero tridimensional amorfo que confere resistência à degradação química/ biológica biomassa (Chen *et al.*, 2022).

Dos três componentes da biomassa lignocelulósica a celulose e a hemicelulose já são utilizadas industrialmente em larga escala, por exemplo na conversão de biocombustíveis via fermentação, já a lignina apresenta limitações devido a sua inércia química. Sendo o maior recurso aromático renovável, estudos foram desenvolvidos para a despolimerização da lignina em bio-óleo, por exemplo, a pirólise (Ge *et al.*, 2023).

Como matéria-prima de biocombustíveis, as diversas biomassas têm ganhado uma especial atenção na área de pesquisa e desenvolvimento, as mais diversas rotas de conversão desses materiais estão sendo desenvolvidos e estudados a fim de contribuir para a transição energética.

2.1.2 Pirólise

Os métodos de conversão da biomassa são muitos: fermentação, gaseificação, liquefação hidrotérmica, transesterificação, etc, mas, dentre os mais diversos processos, os termoquímicas são os mais utilizados uma vez que apresentam viabilidade econômica e eficiência, sendo a pirólise um forte representante. Ela pode ser definida como um método de conversão da biomassa que consiste na degradação térmica em atmosfera não oxidante e tem como produtos óleo de pirólise, gases não condensáveis e resíduos de biocarvão (Zhang *et al.*, 2023).

Por ter três produtos primários de alto valor agregado, é fundamental saber qual deles terá o maior rendimento, isso depende, em geral, do tipo de biomassa e das características operacionais do processo, assim parâmetros como tempo de processo, temperatura e taxa de aquecimento influenciam diretamente na maximização de determinado produto de interesse (Foong *et al.*, 2020). A pirólise ocorre numa faixa de 400-1200°C e seus modos são classificados, basicamente em três: pirólise lenta, rápida e flash, a Tabela 2 apresenta esses modos bem como algumas de suas características:

Tabela 2 - Tipos de pirólise

Condições do Processo	Pirólise Lenta	Pirólise Rápida	Pirólise Flash
Temperatura (°C)	400-900	450-800	600-1200
Taxa de Aquecimento (°C/s)	0,1-10	10-200	>1000
Tempo de processo (min)	>5	10-25	<1
Tempo de residência do vapor (s)	≤550	0,5-10	<0,5
Rendimento do Biocarvão (% massa)	25-50	15-25	5-15
Rendimento do Bio-óleo (% massa)	20-40	60-75	25-40
Rendimento do Biogás (% massa)	10-25	10-20	50-60

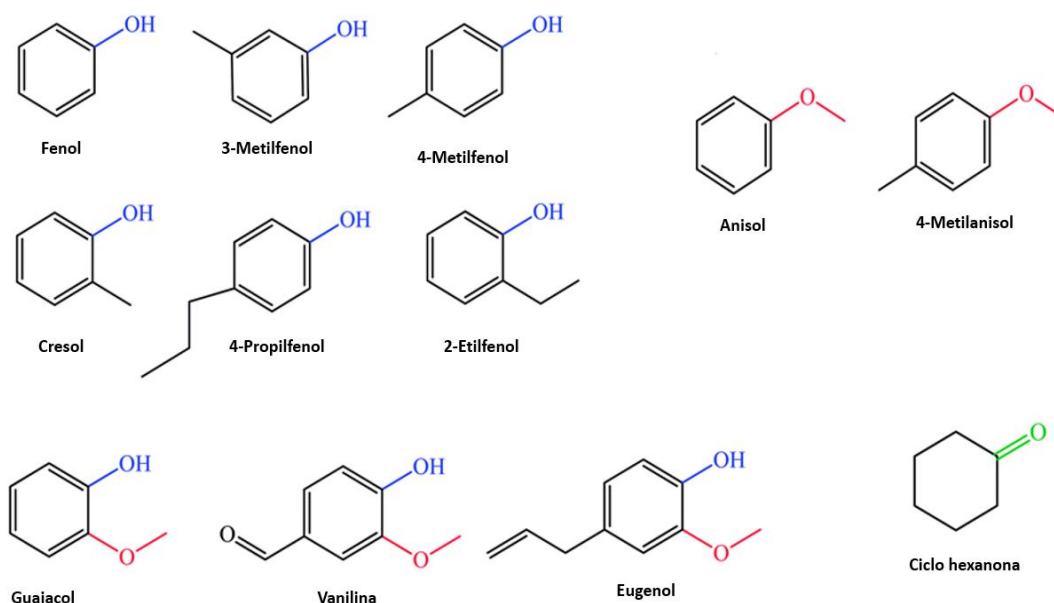
Fonte: Adaptado de Foong *et al.* (2020)

Como pode ser observado na Tabela 2, os produtos de maiores rendimentos da pirólise lenta são o biocarvão, muito utilizado como adsorvente de metais pesados em tratamento de efluentes (Zhou *et al.*, 2018), e o bio-óleo utilizado na produção de biocombustíveis (Douvartzides *et al.*, 2022; Sharma *et al.*, 2021; Magalhães *et al.*, 2023). A pirólise rápida tem como produto de maior rendimento o bio-óleo. Na pirólise flash, o gás de síntese é o produto com maior rendimento, composto principalmente por hidrogênio, metano e dióxido de carbono, tem potencial de uso na geração de energia.

2.1.3 Bio-óleo

O bio-óleo derivado da biomassa é um líquido marrom escuro com cheiro característico de fumaça, é composto por diversas funções oxigenadas (Shahbeik *et al.*, 2023). O óleo pirolítico, como já discutido, é obtido a partir do processo de pirólise rápida com um rendimento que pode variar de 20 a 75% em massa sendo este um líquido marrom-escuro, uma mistura heterogênea complexa de aromáticos e alifáticos oxigenados. Dentre esses compostos estão fenóis, carboidratos, álcoois, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos, a Figura 4 mostra alguns desses compostos oxigenados (Kabir *et al.*, 2017).

Figura 4 - Compostos oxigenados em bio-óleos derivados de lignina



Fonte: Adaptado de Saidi *et al.* (2014) p. 6

Os compostos oxigenados presentes conferem aos bio-óleos, algumas características que impedem sua aplicabilidade direta como combustíveis, como baixas razões H/C e altas razões O/C. Além disso, o alto teor de umidade do óleo também prejudica suas propriedades e isto afeta diretamente no poder calorífico do óleo, sendo este um fundamental parâmetro a ser avaliado na eficiência de combustíveis líquidos. O alto teor de oxigênio presente tem implicações sérias na qualidade do potencial biocombustível, a alta reatividade dos grupos funcionais oxigenados conferem uma baixa estabilidade térmica e química trazendo problemas no armazenamento do mesmo (Yang *et al.*, 2023).

Por outro lado, a alta polaridade compromete a sua mistura com o óleo de petróleo inviabilizando a obtenção de blends, a alta viscosidade e acidez também são características negativas para a aplicação do bio-óleo, uma vez que traz danos à estrutura metálica dos motores a combustão bem como dá espaço a possibilidade de entupimento (Ambursa *et al.*, 2021).

A Tabela 3 mostra uma comparação do bio-óleo produzido a partir da pirólise rápida da madeira e do petróleo bruto pesado apresentando a diferença de alguns parâmetros importantes.

Tabela 3 - Comparação do bio-óleo produzido a partir da pirólise rápida da madeira e do petróleo bruto pesado

Propriedades	Bio-óleo	Óleo combustível pesado
Umidade	15-30	0,1
pH	2,5	Neutro
Massa específica	1,2	0,94
C (% em massa)	54-58	85
H (% em massa)	5,5-7	11
O (% em massa)	35-40	1
N (% em massa)	0-0,2	0,3
Cinzas (% em massa)	0-0,2	0,1
Poder calorífico (MJ/kg)	16-19	40
Viscosidade a 500°C	40-100	180
Sólidos (% em massa)	0,2-1	1
Resíduo de destilação (% em massa)	até 50	1
Ponto de Fluidez (°C)	-33	-18
Emissão de Nox (g/MJ)	<0,7	N/D
Emissão de Sox (g/MJ)	0	N/D

Fonte: Adaptado de Hu e Gholizadeh (2019) p.3

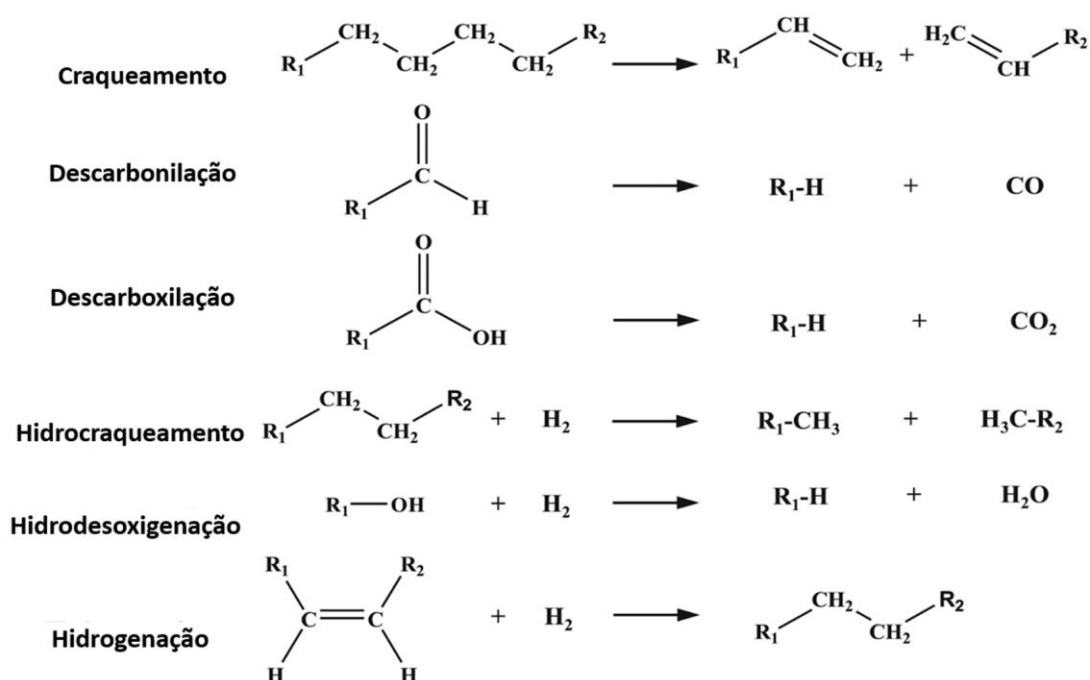
O bio-óleo de pirólise apresenta diversos empecilhos para sua aplicabilidade, devido, sobretudo, ao alto teor de compostos oxigenados em sua composição, assim diversas pesquisas têm sido desenvolvidas para a atualização do bio-óleo, esperando um melhoramento de suas propriedades físico-químicas. A redução das frações oxigenadas do óleo pirolítico é fundamental para a aplicação industrial da pirólise como técnica de obtenção de biocombustíveis a partir da biomassa.

Portanto é necessário o tratamento do bio-óleo pirolítico para que todo seu potencial possa ser extraído e esses muitos obstáculos na sua aplicabilidade sejam superados.

2.2 HIDRODESOXIGENAÇÃO

Existem diversos métodos de melhoria do bio-óleo derivado de lignina podendo estas serem *upgrades* físicas (filtração, extração, emulsificação), químicas (esterificação, reforma em fase aquosa) e catalíticas (hidrotratamentos, craqueamento com zeólita). A Figura 5 mostra exemplos de reações para *upgrade* catalítico de bio-óleo:

Figura 5 - Exemplos de reações associadas ao upgrade catalítico de bio-óleos



Fonte: Adaptado de Li *et al.* (2017) p.3

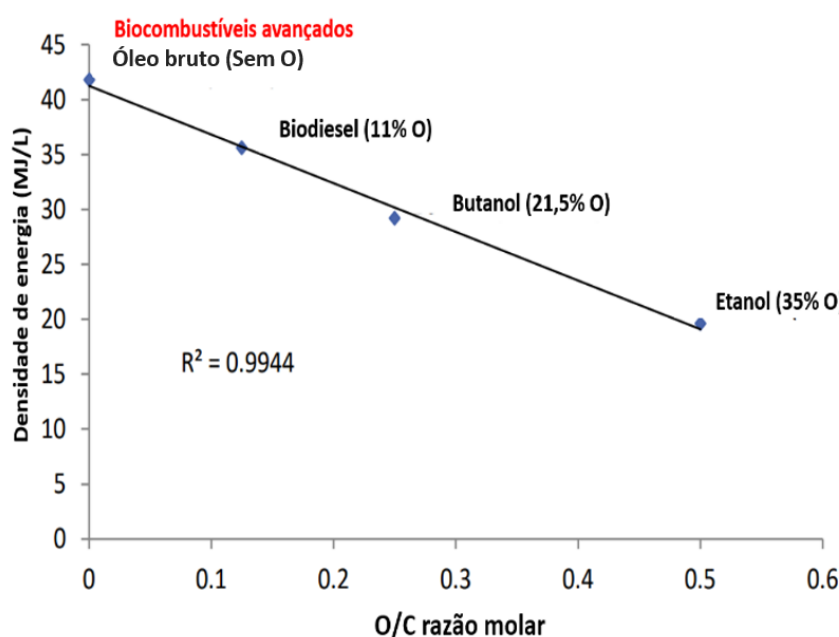
O *upgrade* dos diversos tipos de bio-óleos é feito, majoritariamente, pelo hidrotratamento (HDT) chamado hidrodesoxigenação (HDO) que consiste em uma reação, geralmente catalítica, com o objetivo de remover ou reduzir o oxigênio do composto na presença de hidrogênio em condições alta pressão e temperatura. A reação normalmente se dá através da hidrogenação de anéis aromáticos e ligações duplas, retirando grupos funcionais contendo oxigênio e gerando seletivamente álcoois cíclicos e alcanos (Ge *et al.*, 2023), ela é o método de *upgrade* preferível uma vez que elimina oxigênio na forma de água, aumenta a razão H/C e reduz a razão O/C, aumentando a densidade energética.

A hidrodesoxigenação é uma reação fundamental para o futuro da indústria de energias renováveis, ela está associada a um tipo de combustível que tem sido bastante estudado nos últimos anos: os biocombustíveis *drop-in*. Chamados também de biocombustíveis avançados, são bio hidrocarbonetos funcionalmente equivalentes aos combustíveis fósseis e compatíveis com a infraestrutura existente (Dyk *et al.*, 2019).

Esse tipo de biocombustível surge para resolver empecilhos dos biocombustíveis tradicionais, uma vez que, apesar de serem bastante aplicáveis, o biodiesel e o etanol ainda apresentam teor razoável de oxigênio, portanto não substituem integralmente os derivados do petróleo e muitas vezes são utilizados como componentes em uma mistura com combustíveis fósseis tradicionais.

Como já mencionado, a presença de oxigênio reduz a densidade energética dos biocombustíveis e a Figura 6 mostra a queda linear da densidade energética de certos biocombustíveis com o aumento do teor de oxigênio expresso como razão (O/C). Portanto faz-se indispensável a HDO de bio-óleos para a produção dos biocombustíveis avançados de modo a ter uma alternativa que, além de renovável, possa substituir de forma total dos derivados de petróleo (Li *et al.*, 2015).

Figura 6 - Influência do teor de oxigênio na densidade energética de combustíveis



Fonte: Adaptado de Dyk *et al.* (2019) p. 23

Pesquisas vêm sendo direcionadas ao desenvolvimento de catalisadores eficazes para hidroximetilação (HDO) de compostos fenólicos derivados da lignina (Li *et al.*, 2015; Deuss e Barta, 2016; Zhao *et al.*, 2011) que podem remover grupos funcionais contendo oxigênio sob pressão ambiente ou alta pressão de H₂ (Zhao *et al.*, 2011). Metais nobres suportados, como Pt (Zhao *et al.*, 2011; Chen *et al.*, 2015; Griffin *et al.*, 2016), Pd (Chen *et al.*, 2015; Souza *et al.*, 2015), Ru (Zhao *et al.*, 2011; Tan *et al.*, 2017) e bimetálico Pt-Pd (Zhao *et al.*, 2012), Pt-Ni, Pt-Zn e Pt-Cu (Luo *et al.*, 2016) foram relatados como mais ativos e eficazes que os catalisadores tradicionais, como por exemplo, CoMo (Jomgerius, 2012) para HDO.

2.3 CATALISADORES PARA HDO

Catalisadores de metais de transição (Ni, Co, Fe, Cu, Mo, outros) foram desenvolvidos rapidamente para reações de HDO, o que foi incentivado pelo seu baixo custo em comparação com catalisadores nobres.

Yang *et al.* (2020) investigaram a hidroximetilação do m-cresol sobre catalisadores Ni/SiO₂ e Ni-Re/SiO₂ a 300°C e 1 atm de H₂ e revelaram uma baixa seletividade para tolueno para o monometálico (mesmo a 340°C) e alta seletividade ao tolueno para o bimetálico. Ambos os catalisadores sofrem o processo de desativação e acredita-se que isso deve-se, sobretudo, ao coque. Gonçalves *et al.* avaliou o desempenho de catalisadores de fosfeto de níquel suportado em ZrO₂ para HDO do m-cresol, em diferentes razões molares, e revelou melhores desempenhos para maiores razões P/Ni. O uso de ZrO₂ necessitou de grande excesso de P para obtenção de N₂P como fase ativa, sendo esta responsável pelo desempenho.

Han *et al.* (2019) investigaram nanopartículas bimetálicas de Ni-Fe suportadas em esferas de carbono mesoporosas para HDO do fenol. A razão Ni/Fe = 3/1 apresentou maior rendimento de ciclohexano e foi constatado que a liga de ferro nos catalisadores aumentou significativamente a força de adsorção do ciclohexanol desempenhando um efeito sinérgico fundamental no processo de HDO do fenol. Wang *et al.* (2018) estudaram a hidroximetilação do p-cresol sobre MoS₂ focando nos efeitos da água e benzotiofeno na conversão, os resultados mostraram que a presença de água aumentou a atividade do HDO e diminuiu o consumo de H₂, além de apresentar alta seletividade para o tolueno.

Nie *et al.* (2014) estudaram o HDO do m-cresol na fase vapor em Pt/SiO₂ a 300°C e constatou que o produto principal é o tolueno, além disso foi observado que o uso de TiO₂ e ZrO₂ podem melhorar dramaticamente a seletividade do tolueno.

2.3.1 Yolk/Core Shell

Novas classes de catalisadores contendo metais de transição têm surgido nos últimos anos, destacando-se as *yolk-shell* (YS) (Kim *et al.*, 2019; Chen *et al.*, 2019; Jin *et al.*, 2019), e os óxidos mistos obtidos por precursores do tipo hidrotalcitas (Laosiripojana *et al.*, 2019). As *yolk-shells* (“casca de gema”) são nanocatalisadores cuja estrutura é composta por uma casca protetora porosa, um espaço vazio e um núcleo catalítico, sendo descritos como um híbrido dos modelos *core-shell* (CS) e hollow. As YS apresentam vantagens frente às antecessoras *core-shell*, principalmente devido ao fato de sua casca ser mais porosa, provendo um número maior de sítios ativos e maior área superficial (Purbia e Paria, 2015). A estrutura das YS também facilita o acúmulo de reagentes, intermediários e produtos junto às partículas de metal ativo, potencializando a seletividade (Liu *et al.*, 2012).

Nelson *et al.* (2015) trabalharam com catalisador de Rutênio suportado em óxido de titânio para HDO de fenol e os resultados apontaram a importância dos sítios entre as interfaces de Ru e TiO₂ além de sugerir que a água agia como co-catalisador favorecendo a desoxigenação onde o grupo hidroxila do composto fenólico era substituído por hidrogênio para formação de benzeno. Cao *et al.* (2022) em seu trabalho destacaram a eficiência de um core-shell composto por um núcleo interno de paládio metálico distribuído em sílica mesoporosa e dopado por alumínio, este foi utilizado para HDO de palmitato de metila mostrando grande seletividade e conversão.

Fang *et al.* (2017) adicionaram ácido fosfotúngstico à mistura para síntese de PdCu@Fe(III)-MOF-5, encapsulando-o e realizou a desoxigenação do ácido palmítico sob atmosfera de hidrogênio no fluido supercrítico de n-hexano. Os resultados revelam que o ácido pode ser completamente convertido a 240°C com alta seletividade para hexadecano.

Lu *et al.* (2023) utilizaram óxidos de zinco em SAPO-34 na preparação de catalisadores *core-shell* bifuncionais para síntese de olefina leves através da hidrogenação de CO₂ apresentando resultados com alta seletividade para olefinas leves.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo geral o preparo de catalisadores do tipo yolk-shell à base de metais de transição Ni e W na hidrodessoxigenação catalítica do guaiacol como composto modelo do bio-óleo de pirólise lignocelulósica.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para atingir este objetivo, os seguintes objetivos específicos foram delineados:

- Sintetizar catalisadores de Ni e Ni-W suportados em SiO₂;
- Caracterizar os materiais preparados por área superficial específica (BET), difração de raios X (DRX), análises espectroscópicas, destacando infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de raio X por energia dispersiva (EDS), análises termogravimétricas (TG/DTG), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e redução à temperatura programada (TPR);
- Realizar testes de hidrodessoxigenação catalítica do guaiacol no reator pressurizado;
- Avaliar conversão, seletividade e rendimento da reação.

4 METODOLOGIA

4.1 MATERIAIS UTILIZADOS

Como precursores dos catalisadores metálicos foram utilizados os sais inorgânicos $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99wt.%, Dinâmica) e $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ utilizados como precursor da gema, como surfactante foi utilizado brometo de cetiltrimetilamonio (CTAB), 1-butanol ou etanol anidro (VETEC) e o ciclohexano (99%, Merck) como a fase oleosa da solução de microemulsão. O sulfato de hidrazina (Dinâmica) utilizada como agente redutor e o tetraetilortossilicato (TEOS) (99%, Sigma-Aldrich) utilizado como o precursor da casca de sílica. Soluções de hidróxido de sódio e hidróxido de amônio (VETEC) foram utilizadas durante a síntese para controle do pH. Nas reações de HDO foram utilizados Guaiacol (99%, Exodo) e n-dodecano (99%, Merck).

4.2 SÍNTESE DOS CATALISADORES

Os catalisadores do tipo *yolk-shell* foram sintetizados pelo método de microemulsão reversa baseado na metodologia aplicada por Kim *et al.* (2019).

Uma solução contendo 0,2M do sal de níquel foi adicionada em um balão de fundo redondo de vidro (com 3 bocas), capacidade 500 mL contendo 240 mL de ciclohexano e 60 mL de butanol permanecendo por 1 hora em agitação de 250 rpm. Em seguida a microemulsão transparente foi aquecida até 70°C, em banho de óleo, e adicionada 10 mL de solução de sulfato de hidrazina (0,02M) e 15 mL de solução de hidróxido de sódio (0,05M) com agitação constante por mais 40 minutos. Após esse tempo a microemulsão foi resfriada até chegar à temperatura ambiente com agitação por mais 2 horas. Em seguida foram adicionados 15 mL de ortossilicato de tetraetila (TEOS), gota a gota, mantendo o sistema em agitação por mais 60 minutos e adicionado 15 mL de solução de hidróxido de amônio (0,05M) permanecendo por 40 minutos. A microemulsão ficou 24 horas em repouso, e o material pré-preparado foi capeado por casca de SiO_2 por meio da hidrólise de ortossilicato de tetraetila (TEOS), resultando em $\text{NiO}@\text{SiO}_2$. A Figura 7 mostra o sistema a ser utilizado na preparação dos catalisadores.

Figura 7 - Sistema para preparação dos catalisadores



Fonte: o autor (2023)

Em seguida a microemulsão foi lavada com etanol e separada por centrifugação, seca à 100°C em estufa por 24 horas e calcinada em mufla 650°C por 4 horas a uma taxa de aquecimento de 5°C.min⁻¹. A redução do catalisador foi realizada em forno tubular bipartido com rampa de aquecimento de 5°C.min⁻¹ até atingir 650°C sob fluxo de nitrogênio e hidrogênio a 50 mL.min⁻¹, permanecendo nesta temperatura por mais 2 horas apenas sob fluxo de hidrogênio a 50 mL.min⁻¹.

O mesmo procedimento acima foi realizado para os precursores de Ni-W (contendo 10%Ni e 10%W), suas calcinações aconteceram a 750°C. Na Tabela 4 estão listados os catalisadores preparados com a nomenclatura determinada para cada um.

Tabela 4 - Catalisadores preparados

Catalisador	T_{calcinação}(°C)
Ni@SiO ₂	650
Ni/W@SiO ₂	750

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Os materiais preparados foram caracterizados conforme suas características físico-químicas e morfológicas, e relação entre suas propriedades catalíticas.

As técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho foram: difração de raios X (DRX); análise de porosidade e área superficial (BET); espectroscopia no

infravermelho com transformada de Fourier (FTIR); redução a temperatura programada (TPR), análise termogravimétrica e termogravimetria derivada (TGA/DTG); microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS).

4.3.1 Espectroscopia de raios X por energia dispersiva

A técnica de espectrometria de fluorescência de raios-x por dispersão de energia se baseia na emissão de fótons da amostra pelos átomos constituintes. Na incidência de raios-X ocorre o fenômeno de transição eletrônica e a energia excedente é emitida na forma de fótons característicos, assim é possível identificar os elementos químicos constituintes, uma vez que a quantidade de energia emitida é específica para a transição de cada elemento, e quantificá-los a partir da intensidade do sinal (Casarin, P. *et al.*, 2023).

As análises foram realizadas no Laboratório de Refino e Tecnologias Limpas – (LABREFINO/LATECLIM – i-LITPEG/UFPE), em um instrumento Rigaku modelo NEX DE com configuração de tensão máxima de 60 kV, corrente máxima de 200 μ A, canal Na-U e tempo de medição de 100 s. As amostras foram distribuídas em um porta-amostras, de modo a preencher completamente o fundo dos recipientes, e introduzidas no equipamento para análise. A partir dos resultados, é possível determinar a composição metálica dos catalisadores.

4.3.2 Difratometria de Raios-x (DRX)

A técnica de difratometria de raios-x consiste em incidir um feixe de raios-x sobre uma amostra cristalina num comprimento de onda definido. Os efeitos de interferência causados pelo espalhamento de radiações eletromagnéticas podem informar sobre as estruturas superficiais e o tamanho das partículas do material. A técnica permite avaliar a estrutura cristalina e as fases de óxidos presentes nos materiais a partir dos difratogramas obtidos, comparando-os com dados da literatura e da Base de Dados de Estrutura Cristalina Inorgânica (ICSD).

As análises foram realizadas Laboratório de Refino e Tecnologias Limpas LABREFINO-LATECLIM/LITPEG/UFPE), através de um difratômetro Rigaku SmartLab SE, utilizando a fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$, comprimento de onda ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$), com variação do ângulo 2θ entre 3 e 100° , incremento de $0,02^\circ$ e velocidade de $2^\circ.\text{min}^{-1}$.

4.3.3 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica (ATG) determina a perda de massa da amostra ao longo de uma faixa de temperatura, a partir desta técnica é possível avaliar alguns parâmetros como a estabilidade térmica. A análise foi conduzida no equipamento STA 449 F3 Júpiter NETZSCH do LABREFINO-LATECLIM/LITPEG/UFPE. Foram pesados cerca de 30 mg da amostra em um cadinho de alumina. A rampa de aquecimento programada foi de 25 a 900°C, a uma taxa de 10°C.min⁻¹, sob atmosfera de ar sintético a vazão de 50 mL.min⁻¹.

4.3.4 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

A espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier consiste numa técnica analítica de grande aplicação na área da química. Baseia-se na interação entre a radiação e as moléculas da amostra, estas vibram em frequências características e o resultado consiste num espectro representando as vibrações únicas de uma substância, assim é possível identificar compostos e analisar suas estruturas.

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro de absorção no infravermelho Perkin Elmer Spectrum 400 do laboratório de combustíveis (LAC) – UFPE, utilizando a técnica de Reflectância Total Atenuada (ATR). Os espectros de FTIR foram obtidos para os catalisadores em comprimentos de onda na faixa de 4000 cm⁻¹ a 500 cm⁻¹.

4.3.5 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica que explora a superfície de amostras a partir de feixes de elétrons fornecendo imagens e detalhes microscópicos como porosidade, textura e formas. Os materiais foram inicialmente metalizados, e em seguida, analisados no Microscópio eletrônico de varredura de bancada - TM3000 (HITACHI). Ensaios de análises foram realizadas no Instituto nacional de tecnologia em união e revestimento de materiais - INTM/UFPE responsável pelo gerenciamento da microscopia óptica e eletrônica, preparação de amostras e análise dos materiais.

4.3.6 Redução à Temperatura Programada

A técnica de redução à temperatura programada (TPR) consiste no monitoramento do consumo de hidrogênio numa corrente gasosa que passa por um material sólido e através dela é possível determinar a temperatura que ocorre a redução dos precursores metálicos.

As análises foram realizadas no Laboratório de Refino e Tecnologias (LABREFINO-LATECLIM/LITPEG/UFPE), através de um Micromeritics Chemisorb 2720 com um detector TCD. Foi realizada a calibração por pulsos de hidrogênio para quantificação do consumo. Para cada análise, cerca de 0,020 g da amostra foi inserida em um tubo de quartzo em U, juntamente com lã de quartzo de modo a impedir que a amostra desça para o fundo do tubo. O pré-tratamento da amostra foi realizado sob atmosfera de Argônio, aquecendo-a à 300°C durante 1 h, à uma taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹. Após seu resfriamento, a amostra foi submetida à etapa de redução, com aquecimento à 1000°C à 10°C.min⁻¹, sob atmosfera de 10% H₂ em Argônio.

4.3.7 Área superficial específica – BET

Baseada na adsorção física de moléculas de gás sobre a superfície de uma amostra, a técnica BET é utilizada para determinar a área superficial específica de materiais porosos. Foram realizadas análises fazendo uso de um analisador Quantachrome Surface Área & Pore Size analyzer Nova 1000, no Laboratório de Processos Catalíticos (LPC) da UFPE. A determinação de volume poroso e tamanho médio de poros também foi obtida.

Foram pesadas 0,2 g das amostras e submetidas a uma degaseificação prévia sob vácuo à temperatura de 100°C durante 3 hora objetivando a remoção de possíveis impurezas adsorvidas nas superfícies. As isotermas de adsorção e dessorção foram medidas a 77 K, com intervalo de pressão relativa entre 0,01-0,989, usando N₂ com 99,99% de pureza. As áreas superficiais específicas foram calculadas usando o método de BET no intervalo de pressão relativa (P/P₀) de 0,05-0,35.

4.4 AVALIAÇÃO CATALÍTICA

Os catalisadores preparados foram aplicados no estudo da HDO do guaiacol, a reação foi realizada em um reator batelada Parr de 600 mL nas seguintes condições

operacionais: 150 mg de catalisador, 15 mL de guaiacol e 150 mL de n-dodecano (baseado no trabalho de Kim *et al.* 2019). O reator após fechado foi purgado com N₂ (60 mL.min⁻¹) para garantir uma atmosfera inerte, e pressurizado com H₂ (25 bar). O sistema foi aquecido até a temperatura 260°C a uma taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ com agitação de 600 rpm. A reação ocorreu por 6 horas e amostras líquidas foram coletadas em intervalos fixos de tempo e analisadas em um cromatógrafo a gás, acoplado a um espectrômetro de massas (Shimadzu, GC/MS QP2020, Japão), foram injetados, manualmente, 1 microlitro da amostra numa coluna SH-RTx-5 de 60 m e 0,25mm de diâmetro, além disso a temperatura do forno de 280°C. A Figura 8 mostra a unidade do reator que foi utilizado neste trabalho:

Figura 8 - Reator Parr modelo 4843 utilizado na avaliação catalítica.



Fonte: Autor (2023)

A atividade catalítica foi estimada com base na conversão X(%) conforme equação abaixo:

$$X(\%) = \left(1 - \frac{n_f}{n_i}\right) \cdot 100 \quad (1)$$

A reação de HDO sem o catalisador também foi realizada de forma a verificar a performance do catalisador sintetizado.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Após a síntese do precursor monometálico, Ni, e bimetálico, Ni-W, o produto foi macerado num almofariz com pistilo. A distribuição granulométrica dos materiais preparados está mostrada na Tabela 5.

Tabela 5 - Granulometria dos materiais preparados

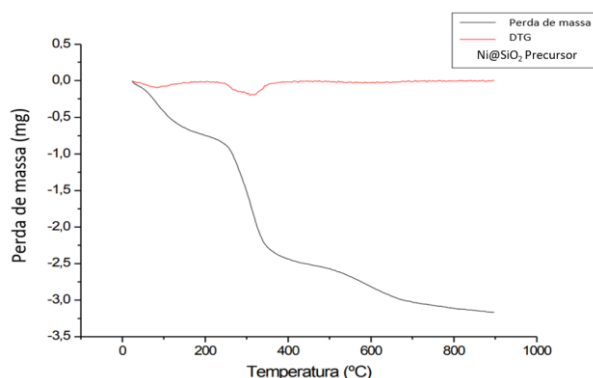
Catalisador	Granulometria μm
Ni@SiO ₂	300-180
Ni-W@SiO ₂	300-180

Fonte: Autor (2023)

5.1.1 Análise termogravimétrica

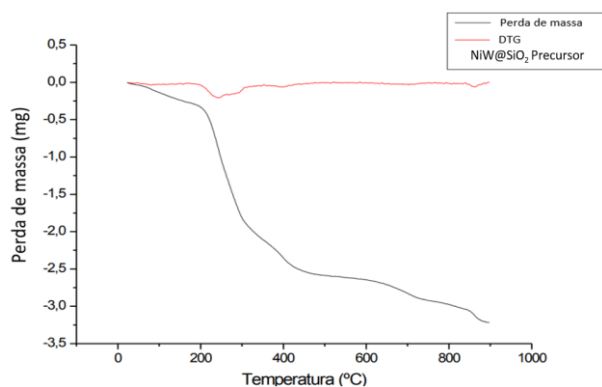
A Figura 9 e 10 mostram os resultados das análises termogravimétricas obtidas dos materiais à base de níquel, e níquel-tungstênio, respectivamente. As curvas termogravimétricas indicam perda em, basicamente, 3 faixas de temperatura. A primeira é uma perda de massa observada abaixo de 200°C que pode ser devida a remoção de moléculas de água fisicamente adsorvidas na superfície do material. A segunda perda se dá entre 200 e 400°C e poderia ser atribuída à degradação térmica da parte orgânica presente. Por fim, após 400°C tem-se uma perda devido, provavelmente, à oxidação de espécies que contém carbono (Han, Y. *et al.*, 2017).

Figura 9 – Análise Termogravimétrica do Ni@SiO₂



Fonte: Autor (2023)

Figura 10 – Análise Termogravimétrica do Ni-W@SiO₂

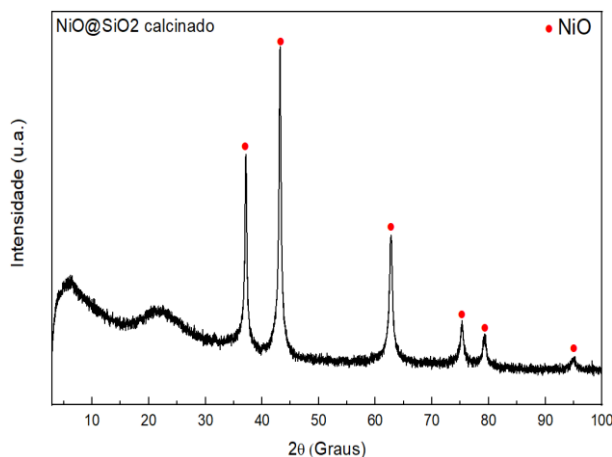


Fonte: Autor (2023)

5.1.2 Difração de raios-X

A difração de raios-X foi realizada a fim de caracterizar a estrutura cristalina dos materiais catalíticos calcinados. A Figura 11 apresenta o padrão de DRX obtido do catalisador Ni@SiO₂ calcinado. Os picos exibidos indicam que a principal fase formada foi a de NiO, apresentando cristalinidade relativamente alta. Em $2\theta = 22^\circ$ pode ser observado o pico de difração devido a formação da casca porosa e amorfa de SiO₂, este pico inicial aparece em todos os catalisadores, mas em posições diferentes. Em seguida, picos característicos da fase cristalina NiO foram detectados em $2\theta = 37,13^\circ$, $43,18^\circ$, $62,8^\circ$, $75,34^\circ$ e $79,27^\circ$. Tais observações foram corroboradas por Kaviani *et al.* (2022) e Du *et al.* (2021).

Figura 11 - Difratoograma do catalisador de Ni@SiO₂

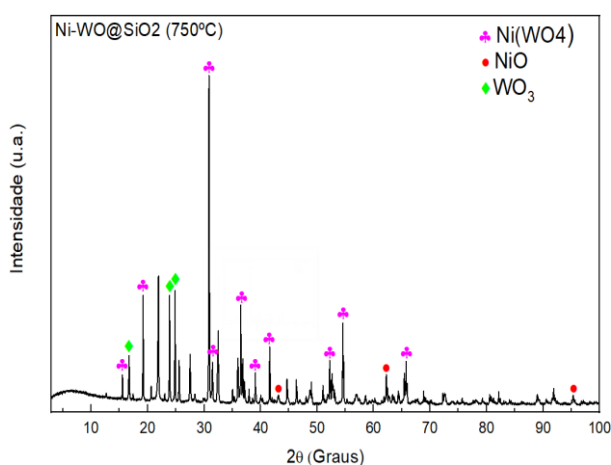


Fonte: Autor (2023)

Na Figura 12, é apresentado o resultado do DRX para o catalisador bimetálico Ni-W@SiO₂. O difratograma sugere a formação de uma estrutura altamente cristalina

com vários sinais bastante intensos. Os picos localizados, sobretudo, em $2\theta = 15,58$, $19,13$, $30,92$, $31,54$, $36,50$, $39,18$, $41,62$, $52,11$, $54,49$, e $65,75$ são característicos de estruturas de $\text{Ni}(\text{WO}_4)$, porém também há evidências de formação de estruturas de trióxido de tungstênio e óxido de níquel, tais observações estão conforme o inorganic crystal structure database (ICSD - 16685).

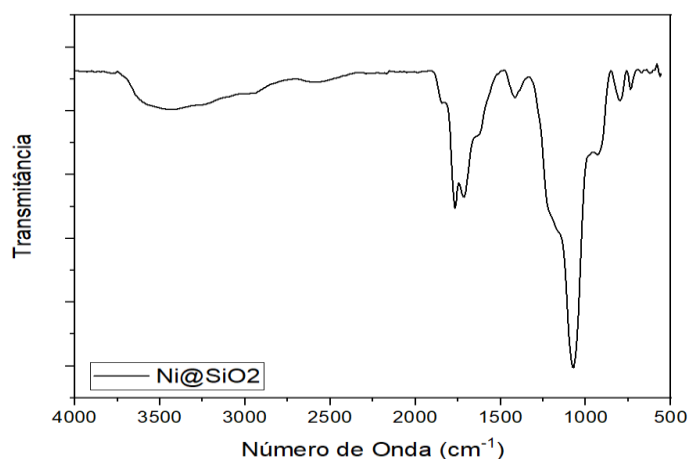
Figura 12 - Difratoograma do catalisador de Ni-W@SiO₂



Fonte: Autor (2023)

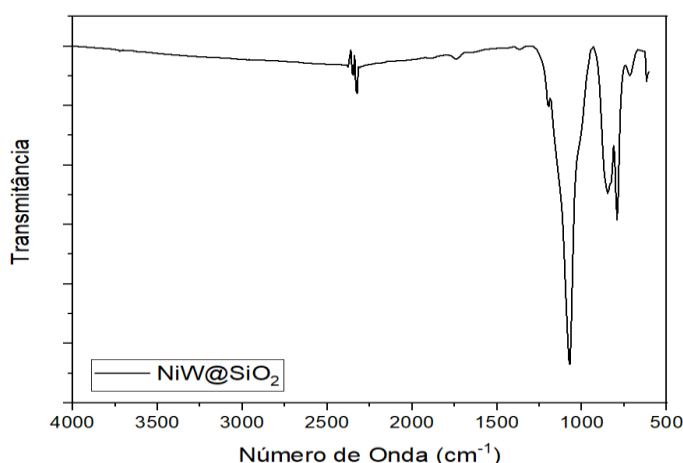
5.1.3 Infravermelho por transformada de Fourier

O espectro do catalisador Ni@SiO₂ obtido da FTIR é mostrado na Figura 13. A banda localizada na região de 3436 cm^{-1} pode ser atribuída às vibrações de alongamento e flexão dos grupos hidroxilas devido à água adsorvida. Em 1074 cm^{-1} e 802 cm^{-1} são evidenciadas vibração de estiramento Si-O, devidas, possivelmente, à casca amorfa composta de SiO₂. Em 673 cm^{-1} , a banda pode estar relacionada à vibração δ -OH, como destacam Kaviani *et al.* (2022), Wang *et al.* (2018) e Sivaiah *et al.* (2010). Devido às limitações do equipamento, não foi possível observar a banda característica da ligação NiO que seria observada, em geral, entre 440 e 460 cm^{-1} .

Figura 13 - Espectro do catalisador Ni@SiO₂

Fonte: Autor (2023)

O espectro referente ao catalisador Ni-W@SiO₂ está apresentado na Figura 14

Figura 14 - Espectro do catalisador Ni-W@SiO₂

Fonte: Autor (2023)

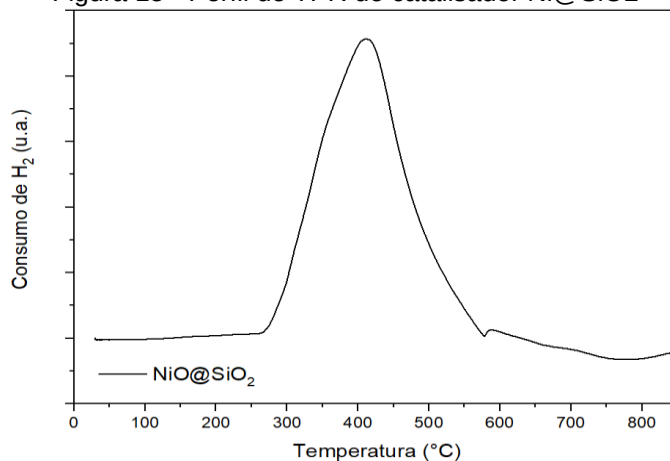
É possível observar bandas referentes à estrutura SiO₂ nos números de onda em torno 800 cm⁻¹ e 1050 cm⁻¹, essas, devido, possivelmente, ao estiramento simétrico e assimétrico das ligações Si-O-Si.

5.1.4 Redução à Temperatura Programada

A avaliação da redutibilidade dos materiais preparados foi realizada através da análise de H₂-TPR. A Figura 15 apresenta o resultado obtido para o catalisador NiO@SiO₂ e é possível notar um pico de consumo de hidrogênio em torno de 410°C seguido de um pequeno ombro em, aproximadamente, 585°C. Os dois picos indicam

a redução do níquel a baixas temperaturas, onde o ombro pode ser explicado como sendo resultado de partículas de NiO depositados no suporte de sílica e que interagem mais com o suporte conforme trataram Lovell *et al.* (2015).

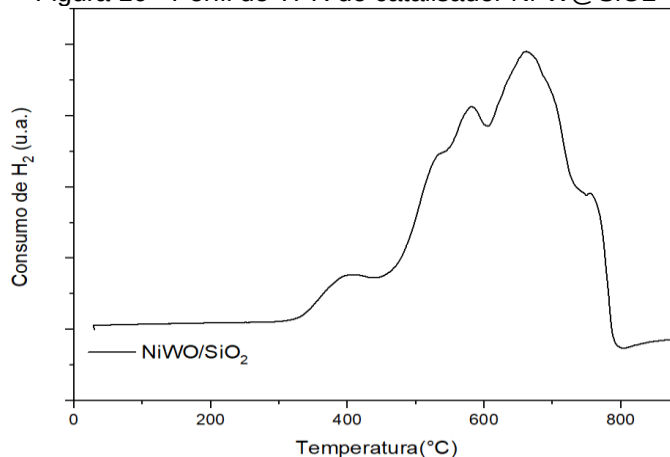
Figura 15 - Perfil de TPR do catalisador Ni@SiO₂



Fonte: Autor (2023)

A Figura 16 apresenta o resultado obtido para o catalisador Ni-W@SiO₂.

Figura 16 - Perfil de TPR do catalisador Ni-W@SiO₂



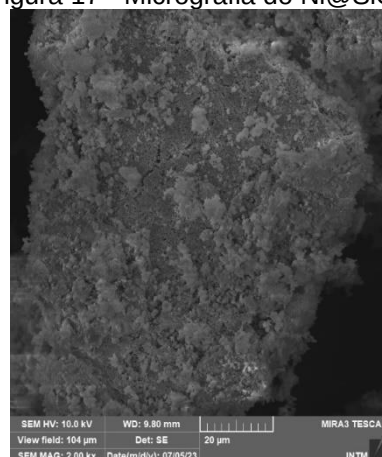
Fonte: Autor (2023)

Avaliando o perfil de TPR apresentado na Figura 16, observa-se a presença de vários picos de consumo de hidrogênio que pode ser devido à presença de óxidos de níquel e de tungstênio, as temperaturas mais baixas dos picos de consumo se devem, provavelmente, à interação entre níquel e tungstênio.

5.1.5 Microscopia eletrônica de varredura com Espectroscopia de raios X por energia dispersiva

Na Figura 17, é apresentado o resultado da microscopia eletrônica de varredura para o catalisador Ni@SiO₂. É possível observar aglomerados irregulares de partículas de níquel sobre a superfície do suporte SiO₂, a disposição delas em pequenas áreas evidenciam que não há alta dispersão no material.

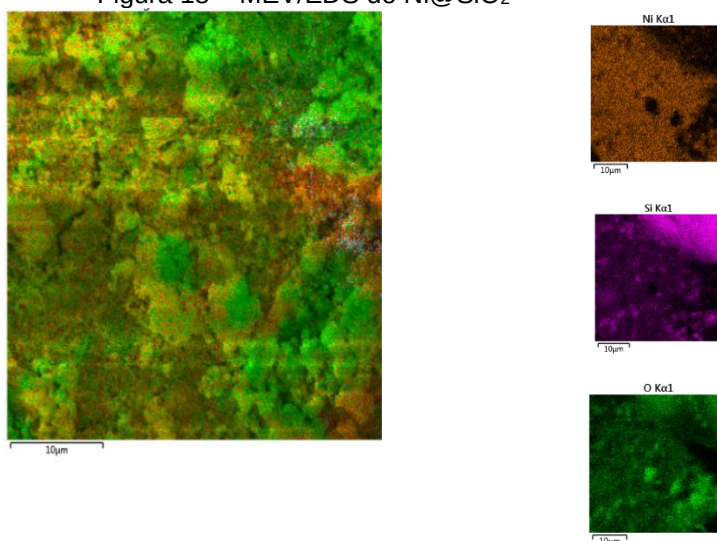
Figura 17 - Micrografia do Ni@SiO₂



Fonte: Autor (2023)

As observações feitas podem ser reforçadas pelo mapeamento realizado através da espectroscopia de raios X por dispersão de elétrons. A Figura 18 mostra a distribuição do elemento níquel sobre o suporte de sílicas e pode-se notar que algumas regiões não apresentaram boa dispersão do metal.

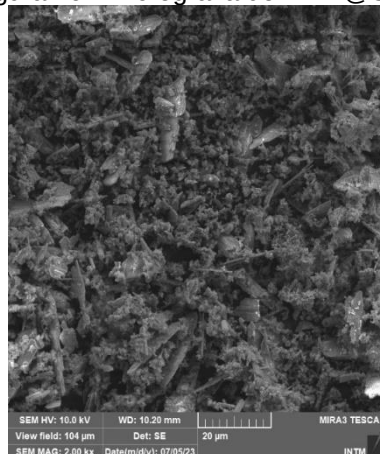
Figura 18 – MEV/EDS do Ni@SiO₂



Fonte: Autor (2023)

Na Figura 19, é apresentado o resultado da microscopia eletrônica de varredura para o catalisador Ni-W@SiO₂.

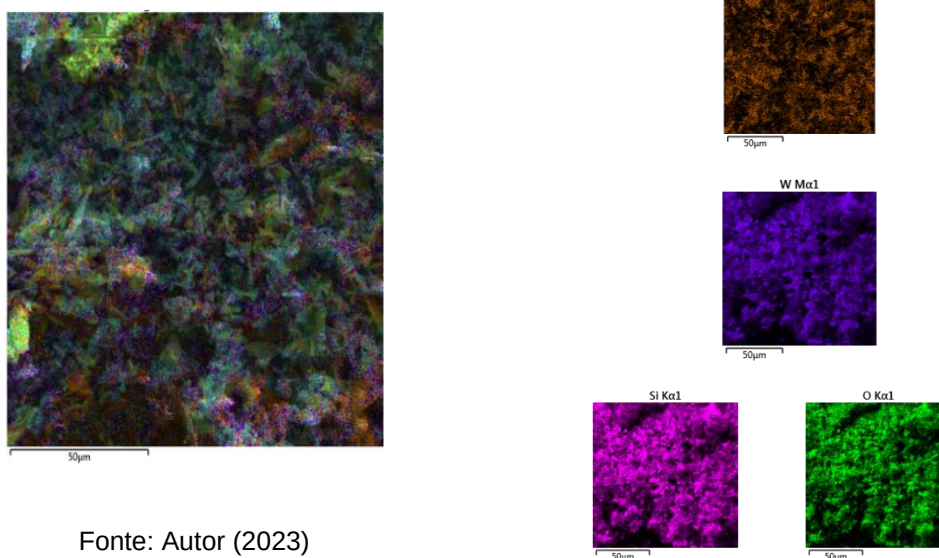
Figura 19 - Micrografia do Ni-W@SiO₂



Fonte: Autor (2023)

Para o catalisador bimetálico, a micrografia (Figura 19) evidencia a formação de partículas mais regulares que, possivelmente, são as estruturas de nanotubos de sílica. A distribuição dos metais no suporte não foi igual, o resultado de EDS (Figura 20) para o catalisador de níquel-tungstênio indica que o tungstênio teve uma distribuição melhor do que o níquel, esse último predominou nas extremidades da figura, enquanto o primeiro se distribuiu no centro.

Figura 20 - MEV/EDS do Ni-W@SiO₂



Fonte: Autor (2023)

A Tabela 6 mostra a composição dos catalisadores sintetizados. A partir da análise de EDS é possível observar que os catalisadores Ni@SiO₂ e Ni-W@SiO₂ apresentaram percentuais mássicos referente aos respectivos metais bastante próximos aos valores teóricos indicando eficiência na síntese, calcinação e redução dos materiais.

Tabela 6 - Composição elementar dos catalisadores

Material	Teor em massa (%)	
	Valor teórico	Valor obtido
Ni@SiO ₂	20	16,9
Ni-W@SiO ₂	10-10	10,23 - 9,12

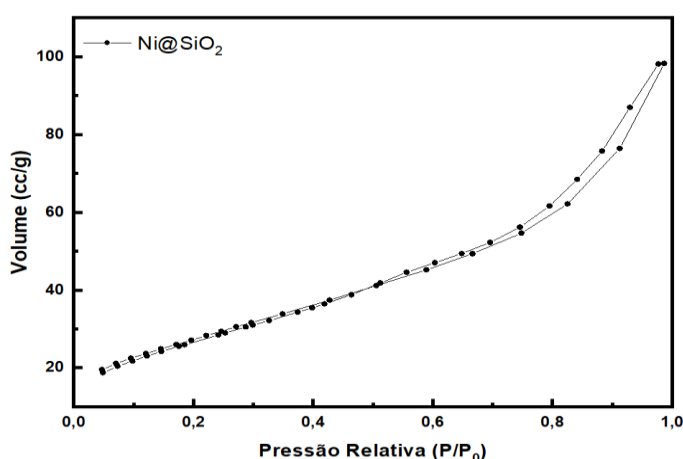
Fonte: Autor (2023)

5.1.6 Área superficial específica (BET)

A área superficial, diâmetros e volumes de poros foram medidos e comparados. As isotermas de adsorção-dessorção de N₂ estão mostradas nas Figura 21 e 22.

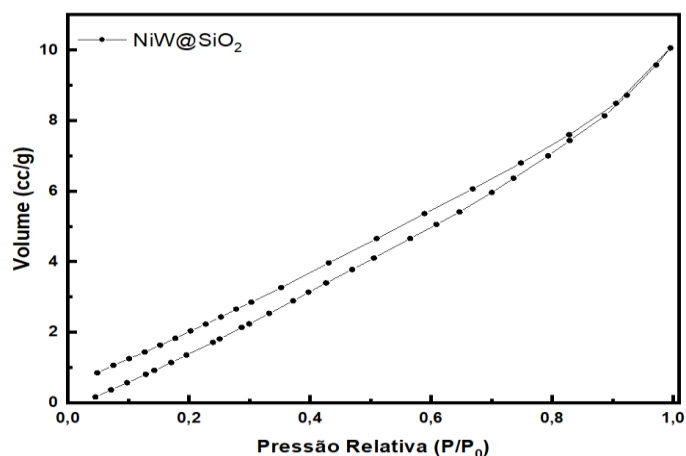
Analisando as Figura 21 e 22, verifica-se características das isotermas do tipo IV, as histereses observadas podem ser classificadas como H3, evidenciando que os materiais analisados apresentam partículas semelhantes a cones, cunhas e/ou placas planas.

Figura 21 - Isotherma de adsorção-dessorção de N₂ - Ni@SiO₂



Fonte: Autor (2023)

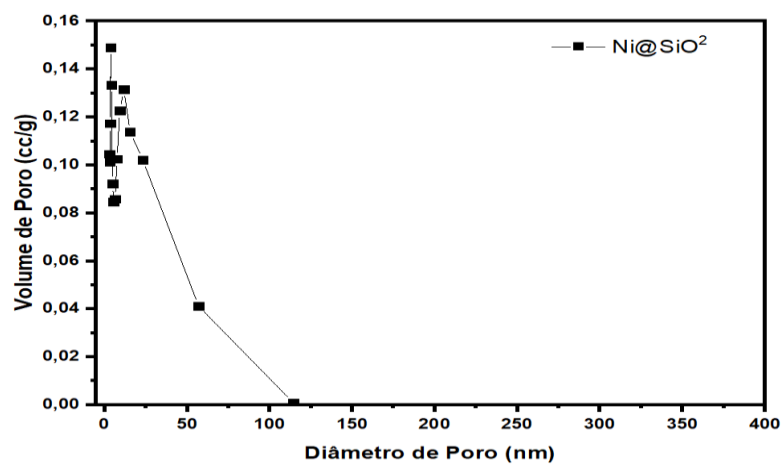
Figura 22 - Isoterma de adsorção-dessorção de N₂ - Ni-W@SiO₂



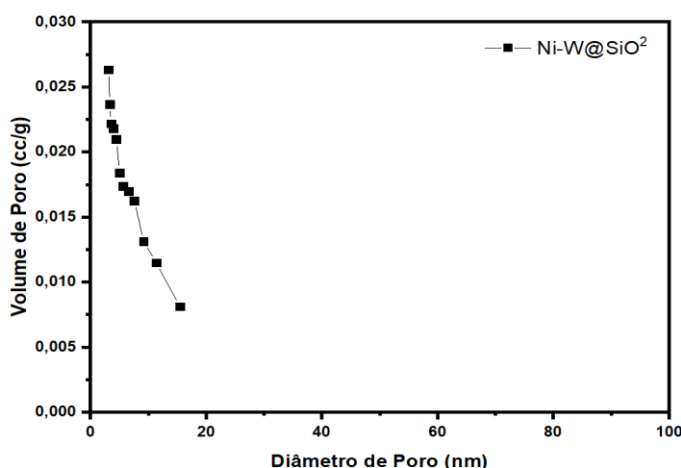
Fonte: Autor (2023)

Além disso fica evidenciado que os poros pertencem ao intervalo dos chamados mesoporos, o que é confirmado na distribuição de poros apresentada nas Figura 23 e 24, resultados estão de acordo com os encontrados por Zitouni *et al.*,(2021).

Figura 23 – Distribuição de tamanho de poros do Ni@SiO₂



Fonte: Autor (2023)

Figura 24 - Distribuição de tamanho de poros do Ni-W@SiO₂

Fonte: Autor (2023)

A Tabela 7 apresenta as propriedades texturais dos materiais preparados em relação à área superficial específica calculada pelo método BET (SBET); o diâmetro médio dos poros e o volume dos poros desses materiais, calculados pelo método BJH. O catalisador Ni@SiO₂ apresenta maior área específica, volume de poros e diâmetro de poros, enquanto o catalisador Ni-W@SiO₂ apresenta valores menores provavelmente devido a poros bloqueados.

Tabela 7 - Área específica, volume e diâmetro de poros dos catalisadores

Catalisador	Área Superficial (m ² /g)	Volume total de poros (cc/g)	Diâmetro de poros (nm)
Ni@SiO ₂	98,49	0,152	6,17
Ni-W@SiO ₂	27,21	0,02	2,96

Fonte: Autor (2023)

5.2 AVALIAÇÃO CATALÍTICA

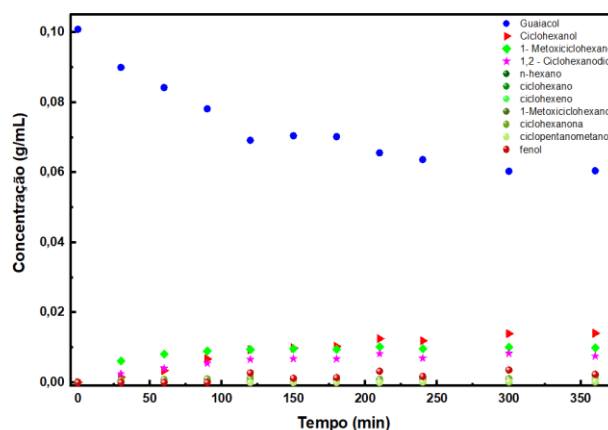
Os testes catalíticos foram realizados para avaliar a conversão e seletividade dos catalisadores na reação de hidrodesoxigenação do Guaiacol. As reações ocorreram em reator Parr em batelada e as alíquotas coletadas foram analisadas por cromatografia gasosa acoplado à espectrometria de massa.

A atividade catalítica dos catalisadores preparados foi realizada à temperatura de 260°C, pressão de hidrogênio de 25 bar, agitação de 600 rpm e um tempo de

reação de 6 horas como condições padrão. Tais condições foram definidas com base nos trabalhos de Fang *et al.* (2017), Ma *et al.* (2017) e Berenguer *et al.* (2018).

Inicialmente foi realizada uma reação de HDO sem a presença de catalisador para que seu resultado seja utilizado como controle (Figura 25).

Figura 25 - Resultado da reação de HDO sem a presença de catalisador

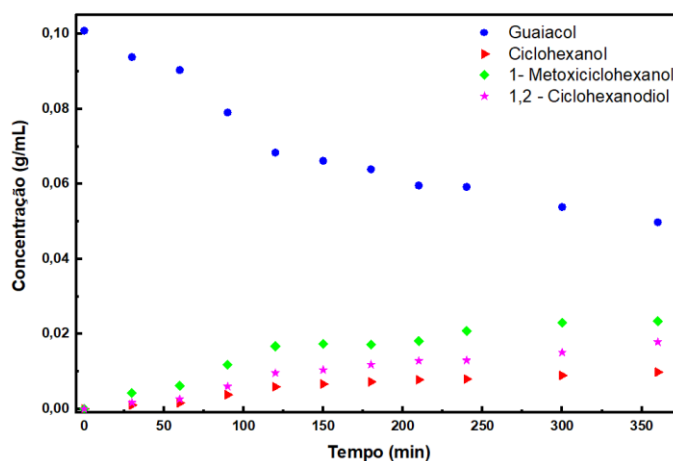


Fonte: Autor (2023)

Os principais produtos obtidos foram o ciclohexanol, 1-metoxiciclohexanol e o 1,2 – ciclohexanodiol. Em níveis traços também foram obtidos outros produtos. No Apêndice A estão apresentados todos os produtos formados da HDO sem a presença de catalisador bem como as suas respectivas concentrações.

Em seguida, foi realizada uma reação na presença do catalisador monometálico de níquel (Ni@SiO_2) e os resultados estão mostrados na Figura 26.

Figura 26 - Resultado da reação de HDO com catalisador Ni@SiO_2

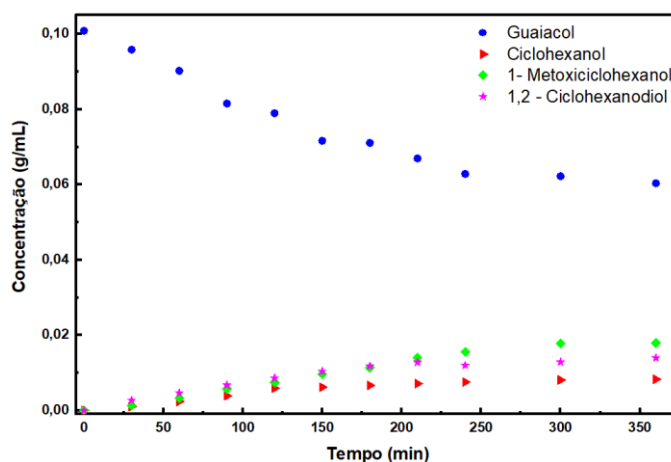


Fonte: Autor (2023)

Os produtos obtidos foram ciclohexanol, 1-metoxiciclohexanol e o 1,2 – ciclohexanodiol. No apêndice B estão apresentadas as concentrações desses produtos.

Os resultados da reação na presença do catalisador bimetálico Ni-W@SiO₂ estão apresentados na Figura 27 e os produtos obtidos são mostrados no apêndice C.

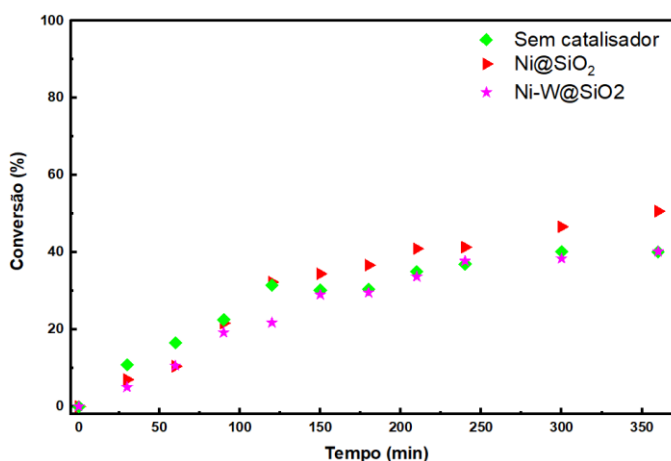
Figura 27 - Resultado da reação de HDO com catalisador Ni-W@SiO₂



Fonte: Autor (2023)

É possível observar o efeito dos catalisadores na conversão do guaiacol ao longo da reação de hidrodesoxigenação através da análise da Figura 28.

Figura 28 - Comparação entre as reações de HDO sem catalisador e com catalisador Ni@SiO₂ e Ni-W@SiO₂



Fonte: Autor (2023)

Na Tabela 8 são apresentados os resultados das reações em termos de conversão e seletividade. Nota-se que o catalisador Ni@SiO₂ aumentou a conversão do guaiacol em 10,6%, enquanto o catalisador Ni-W@SiO₂ não mostrou aumento considerável da conversão. Entretanto, observa-se que as reações com ambos os catalisadores modificaram a seletividade da HDO, restringindo essa a 3 produtos.

Os resultados da avaliação catalítica mostram que a rota de hidrodesoxigenação que ocorre para todos os ensaios é a hidrogenação-hidrogenólise, portanto ocorre primeiramente a saturação do anel aromático e posteriormente a ruptura da ligação oxigênio carbono gerando álcoois alicíclicos, o que está de acordo com Viljava et al., (2000).

O produto com maior seletividade obtido na reação sem catalisador foi o ciclohexanol, com 36,6%, porém, na presença dos catalisadores, o produto com maior seletividade foi o metoxiciclohexanol, com 45,8% para o Ni@SiO₂, e 44,6% para o Ni-W@SiO₂.

Tabela 8 - Conversão e seletividade na HDO do Guaiacol

Catalisador	X_{guaicol} (%)	S_{metoxiciclohexanol} (%)	S_{ciclohexanol} (%)	S_{ciclohexanodiol} (%)
Sem catalisador	40,1	25,8	36,6	19,6
Ni@SiO ₂	50,7	45,8	19,2	34,9
Ni/W@SiO ₂	40,2	44,6	20,6	34,7

X = Conversão | S = Seletividade

Fonte: Autor (2023)

A modificação da seletividade nas reações com catalisador se mostrou muito efetiva. Em termos de concentração, houve um aumento de mais de 130% para o metoxiciclohexanol e ciclohexanodiol na presença de Ni@SiO₂ e mais de 80% na presença de Ni-W/SiO₂.

O aumento da concentração desses produtos não era esperado, pois, assim como o guaiacol, eles apresentam dois átomos de oxigênio em sua composição, dessa forma as reações na presença de ambos os catalisadores apresentaram baixo grau de desoxigenação.

O Ni-W@SiO₂ apresentou uma seletividade um pouco maior para o ciclohexanol em comparação ao Ni@SiO₂, indicando que o W pode apresentar uma sinergia com o Ni, a fim de melhorar a HDO. Os produtos obtidos nesses experimentos

também foram obtidos por Hellinger *et al.* (2015) e Huang *et al.* (2022) que trabalharam com Platina e Níquel para desoxigenação do guaiacol.

O Ni como sítio ativo dos catalisadores sintetizados está atuando como agente promotor da hidrogenação no sistema reativo, resultando na saturação do anel aromático do guaiacol. Essa reação já é observada no sistema sem a presença de catalisador, porém, para as reações catalíticas, o metal de transição maximiza o rendimento do metoxiciclohexanol e o ciclohexanodiol.

Fica evidente a necessidade de modificações nos catalisadores Ni@SiO₂ e Ni-W@SiO₂ ou nas condições operacionais do sistema a fim de concluir a rota de hidrodesoxigenação com a etapa da hidrogenólise onde os álcoois alicíclicos formados terão as ligações oxigênio-carbono quebradas e o grau de HDO conculído.

6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

6.1 CONCLUSÕES

Foi possível realizar a síntese dos materiais catalíticos com sucesso, a incorporação dos metais no suporte de sílica foi efetiva. O suporte de SiO_2 foi precipitado com sucesso a partir do TEOS como indica os espectros de FTIR e DRX. Os difratogramas obtidos apresentaram picos típicos dos óxidos metálicos presentes na amostra, sobretudo o Ni@SiO_2 que evidenciou predominância da fase NiO em sua forma calcinada.

As análises de H_2 -TPR estão em concordância com os perfis característicos de óxidos de níquel e o resultado para o catalisador bimetálico evidenciou a interação existente entre os dois metais presentes no catalisador. O MEV/EDS indicou a presença de partículas menos dispersas e mais irregulares para o Ni@SiO_2 e mais dispersas e regulares para Ni-W@SiO_2 , além disso as análises de área superficial mostraram que o catalisador à base de níquel apresentou uma área específica muito superior à do catalisador Ni-W@SiO_2 .

A avaliação catalítica mostrou que o catalisador Ni@SiO_2 apresentou uma conversão maior em comparação ao Ni-W@SiO_2 , apesar disso a seletividade para ciclohexanol do último foi levemente superior ao primeiro indicando um maior grau de HDO, o que pode ser atribuído ao efeito sinérgico dos dois metais. Os catalisadores sintetizados apresentaram seletividade a cmetoxiciclohexanol, ciclohexano e ciclohexanodiol, evidenciando que a reação de hidrodesoxigenação catalítica do guaiacol ocorre pela rota de hidrogenação-hidrogenólise.

6.2 SUGESTÕES

- Preparar novos catalisadores modificando o método de síntese e tipo metal a fim de aumentar a incorporação dos metais no suporte;
- Modificar a concentração dos metais utilizados;
- Utilizar um suporte ácido em substituição a sílica;
- Estudar variações nas condições operacionais, tais como: temperatura, pressão de hidrogênio, tempo de reação, agitação e massa de catalisador.

REFERÊNCIAS

- AFRAZ, M.; MUHAMMAD, F.; NISAR, J. A; SHAH, A.; MUNIR, S.; ALI, G.; AHMAD, A.; Production of value added products from biomass waste by pyrolysis: An updated review. **Waste Management Bulletin**, v. 1, n. 4, p. 30–40, 2024.
- AMBURSA, M. M.; JUAN, J. C.; YAHAYA, Y.; Yap, Y.H. T.; LIN Y. C.; LEE, H. V; A review on catalytic hydrodeoxygenation of lignin to transportation fuels by using nickel-based catalysts. **Renewable and Sustainable Energy Review**. Volume 138, 110667, p. 1-2, março, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110667>.
- AZIZ, I; SUGITA, P; DARMAWAN, N; DWIATMOKO, A. Effect of desilication process on natural zeolite as Ni catalyst support on hydrodeoxygenation of palm fatty acid distillate (PFAD) into green diesel. **South African Journal of Chemical Engineering**. Volume 45, julho, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2023.07.002>.
- BALZER, R*; DRAGO, V; SCHREINER, W. H; PROBST, L. F. D. Synthesis and structure-activity relationship of a WO₃catalyst for the total oxidation of BTX. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, n. 11, 2014.
- BERENGUER, A; BENNETT, J. A; HUNNS, J; MORENO, I; CORONADO, J. M; LEE, A. F; PIZARRO, P; WILSON, K; SERRANO, D. P. Catalytic hydrodeoxygenation of m-cresol over Ni 2 P/hierarchical ZSM-5. **Catalysis today**, v. 304, p. 72–79, 2018.
- CHEN C., CHEN G.Y., YANG F.F., WANG H., HAN J.Y., GE Q.F., ZHU X.L. Vapor phase hydrodeoxygenation and hydrogenation of m-cresol on silica supported Ni, Pd and Pt catalysts, **Chemical Engineering Science**. Volume 135, outubro de 2015. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2015.04.054>.
- CHEN, D., CEN K., ZHUANG, X., GAN Z., ZHOU J., ZHANG Y., ZHANG, H. Insight into biomass pyrolysis mechanism based on cellulose, hemicellulose, and lignin: Evolution of volatiles and kinetics, elucidation of reaction pathways, and characterization of gas, biochar and bio-oil. **Combustion and Flame**. Volume 242, agosto de 2022. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2022.112142>.
- CHEN, S.; ZHOU, G.; MIAO, C. Green and renewable bio-diesel produce from oil hydrodeoxygenation: Strategies for catalyst development and mechanism. **Renewable and Sustainable Energy Review**, Volume 101, março de 2019. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.11.027>.
- DEUSS P.J., BARTA K., From models to lignin: transition metal catalysis for selective bond cleavage reactions. **Coordination Chemistry Reviews**, Volume 306, janeiro de 2016. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.02.004>.
- DOUVARTZIDES, S; CHARISIOU, N. D; WANG, W; PAPADAKIS, V. G; POLYCHRONOPOULOU, K; GOULA, M. A. Catalytic fast pyrolysis of agricultural residues and dedicated energy crops for the production of high energy density transportation biofuels. Part I: Chemical pathways and bio-oil upgrading. **Renewable Energy**. Volume 186, fevereiro, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.12.083>.

DU, H; MA, X; JIANG, M; YAN, P; ZHAO, Y; ZHANG, Z. C. Efficient Ni/SiO₂ catalyst derived from nickel phyllosilicate for xylose hydrogenation to xylitol. **Catalysis Today**, v. 365, p. 265–273, abr. 2021.

DYK, S.V.; SU, J.; MCMILLAN, J. D.; SADDLER, J. J. N. 'DROP-IN' BIOFUELS: The key role that co-processing will play in its production. **IEA Bioenergy**. Task 39, janeiro, 2019. ISBN 978-1-910154-61-8.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (Brasil). Balanço Energético Nacional 2021: Ano base 2020 / Empresa de Pesquisa Energética. – Rio de Janeiro: EPE, 2021. 292 p. Arquivo eletrônico digital, acesso em: <https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-601/topico-596/BEN2021.pdf>.

Evolução da produção de biocombustíveis no mundo. Disponível em:

<https://www.ibp.org.br/observatorio-do-setor/snapshots/evolucao-da-producao-de-biocombustiveis-no>

mundo/#:~:text=A%20produ%C3%A7%C3%A3o%20global%20de%20biocombust%C3%ADveis,d%20(26%2C4%25) . Acesso em: junho de 2023.

FANG, X.; SHI, Y.; WU, K.; LIANG, J.; WU, Y.; YANG, M. Upgrading of palmitic acid over MOF catalysts in supercritical fluid of n-hexane. **RSC Adv.**, volume 7, agosto de 2017. <http://dx.doi.org/10.1039/C7RA07239B>.

FOONG, S. F., LIEW, R. K., YANG, Y., CHENG, Y. W., YEK, P. N. Y., MAHARI W. A. W., LEE, X. Y., HAN, C. S., VO, N. D., VAN LE, Q., AGHBASHLO, M., TABATABAEI, M., SONNE C., PENG W., LAM, S.S. Valorization of biomass waste to engineered activated biochar by microwave pyrolysis: Progress, challenges, and future directions. **Chemical Engineering Journal**. Volume 389, junho de 2020. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124401>.

GE, F., XIA, H., LI, J., YANG, X., ZHOU, M. Selective hydrodeoxygenation of guaiacol to cyclohexanol over core-shell Cox@C@Ni catalysts under mild condition. **Fuel Processing Technology**. Volume 245, junho de 2023. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2023.107729>.

GHOREISHI, K.; YARMO, A.; NORDIN, N. A. M. Enhanced catalyst activity of WO₃ Using polypyrrole as support for acidic esterification of glycerol with acetic acid. **Journal of chemistry**, v. 2013, p. 1–10, 2013.

GONÇALVES V. O. O., SOUZA P. M., CABIOC'H T., SILVA V. T., NORONHA F. B., RICHARD F. Effect of P/Ni ratio on the performance of nickel phosphide phases supported on zirconia for the hydrodeoxygenation of m-cresol. **Catalysis Communications**, setembro de 2018. doi:10.1016/j.catcom.2018.09.015.

GRIFFIN M.B.; FERGUSON G.A.; RUDDY D.A.; BIDDY M.J.; BECKHAM G.T.; SCHAIDLE J.A. Role of the support and reaction conditions on the vapor-phase deoxygenation of m-cresol over Pt/C and Pt/TiO₂ catalysts. **ACS Catalysis**, Volume 6, março de 2016. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b02868>

GUO, D; CAI, B; KANG, R; WANG, S; FENG, J; PAN, H. Selective hydrodeoxygenation of guaiacol to cyclohexanol over Ni₃CoYAl₂ catalysts under mild

conditions. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. Volume 170, março, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2023.105876>.

HAN Q., REHMAN M. U, WANG J., RYKOV A., GUTIÉRREZ O. Y., ZHAO Y., WANG S., MA X., LERCHER J. A. The synergistic effect between Ni sites and Ni-Fe alloy sites on hydrodeoxygenation of lignin-derived phenols **Applied Catalysis B: Environmental**. Volume 253, setembro de 2019. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.04.065>

HAN, Y.; WEN, B.; ZHU, M. Core-shell structured Ni@SiO₂ catalysts exhibiting excellent catalytic performance for syngas methanation reactions. **Catalysts**, v. 7, n. 12, p. 21, 2017.

HE, C; RUAN, T; OUYANG, X; MA, Y; QIAN, Y; QIU, X. Selective hydrodeoxygenation of monophenolics from lignin bio-oil for preparing cyclohexanol and its derivatives over Ni-Co/Al₂O₃-MgO catalyst. **Industrial Crops and Products**. Volume 202, outubro, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.117045>.

HO, D P., NGO, H. H., GUO, W. A mini review on renewable sources for biofuel. **Bioresource Technology**. Volume 169, fevereiro, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.07.022>.

HU, X., GHOLIZADEH, M. Mortaza Gholizadeh Biomass pyrolysis: A review of the process development and challenges from initial researches up to the commercialisation stage. **Journal of Energy Chemistry**. Volume 39, dezembro de 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2019.01.024>.

INSYANI, R., CHOI, J., YOO C., SUH, D., LEE, H., KIM, K., KIM, C. S., KIM, K. H., HA, J., Improved hydrodeoxygenation of lignin-derived oxygenates and biomass pyrolysis oil into hydrocarbon fuels using titania-supported nickel phosphide catalysts. **Energy Conversion and Management**. Volume 266, 115822, p. 1-2, agosto, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.115822>.

IRENA (2022), Renewable Energy Statistics 2022, The International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi. ISBN : 978-92-9260-428-8. Arquivo eletrônico digital, acesso em: <https://www.irena.org/publications/2022/Apr/RenewableCapacity-Statistics-2022>.

JEON, K. W., KIM, J. K., KIM, B. J., JANG, W. J., KANG, Y. C., ROH, H. S., Ultra-stable porous yolk-shell Ni catalysts for the steam reforming of methane with alkali poisoning. **Chemical Engineering Journal**. Volume 454, 115822, p. 1-2, fevereiro, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.140060>.

JIN, W.; PASTOR-PÉREZ, L.; SHEN, D.; SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, A.; GU, S.; RAMÍREZ REINA, T. Catalytic Upgrading of Biomass Model Compounds: Novel Approaches and Lessons Learnt from Traditional Hydrodeoxygenation - a Review. **ChemCatChem**, Volume 11, 2019. doi:10.1002/cctc.201801722.

JONGERIJUS A. L., JASTRZEBSKI R., BRUIJNINCX P.C.A., WECKHUYSEN B.M., CoMo sulfidecatalyzed hydrodeoxygenation of lignin model compounds: an extended reaction network for the conversion of monomeric and dimeric substrates, **Journal of Catalysis**, Volume 285, janeiro de 2012. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.10.006>.

KABIR, G. A B, HAMEED, B.H. Recent progress on catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass to high-grade bio-oil and bio-chemicals. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. Volume 70, abril de 2017. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.12.001>.

KAVIANI, M; REZAEI, M; ALAVI, S. M; AKBARI, E.. High coke resistance Ni-SiO₂@SiO₂ core-shell catalyst for biogas dry reforming: Effects of Ni loading and calcination temperature. **Fuel**, v. 330, n. 125609, p. 125609, 2022.

KIM S., CRANDALL B. S., LANCE M. L., CORDONNIER N., LAUTERBACH J., SASMAZ E., Activity and stability of NiCe@SiO₂ multi-yolk-shell nanotube catalyst for tri-reforming of methane. **Applied Catalysis B: Environmental** Volume 259 dezembro de 2019. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118037>.

KUCHINSKAYA, T; MAMIAN, L; KNYAZEVA, M; MAXIMOV, A. Hydrodeoxygenation of lignin-derived diphenyl ether on in situ prepared NiMoS catalyst: The effect of sulfur addition on catalyst formation. **Applied Catalysis A: General**. Volume 663, agosto, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2023.119303>.

LAOSIRIPOJANA, W.; KIATKITTIPONG, W.; SAKDARONNARONG, C.; ASSABUMRUNGRAT, S.; LAOSIRIPOJANA, N. Catalytic hydrotreatment of pyrolysis-oil with bimetallic Ni-Cu catalysts supported by several mono-oxide and mixed-oxide materials. **Renewable Energy**, volume 135, março de 2019. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.12.069>

LI C., ZHAO X., WANG A., HUBER G.W., ZHANG T., Catalytic transformation of lignin for the production of chemicals and fuels. **Chemical Review**. Volume 115, marco de 2015. doi:10.1021/acs.chemrev.5b00155

LI, N; ZHENG, Y; WEI, L; TENG, H. C; ZHOU, J. Metal nanoparticles supported on WO₃ nanosheets for highly selective hydrogenolysis of cellulose to ethylene glycol. **Green chemistry: an international journal and green chemistry resource: GC**, v. 19, n. 3, p. 682–691, 2017

LI, T., WANG J., CHEN H., LI, W., PAN, P., WU, L., XU, G., CHEN, H. Performance analysis of an integrated biomass-to-energy system based on gasification and pyrolysis. **Energy Conversion and Management**. Volume 287, 117085, p. 1-3, julho, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2023.117085>.

LI, X., CHEN, G., LIU, C., MA, W., YAN, B. , ZHANG, J.,. Hydrodeoxygenation of lignin-derived bio-oil using molecular sieves supported metal catalysts: A critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. Volume 71, maio de 2017. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.12.057>.

LIU, J.; QIAO, S. Z.; CHEN, J. S.; LOU, X. W.; XING, X.; LU, G. Q. Yolk/Shell Nanoparticles: New Platforms for Nanoreactors, Drug Delivery and Lithium-Ion Batteries. **Chem. Commun**, volume 43, 2012. 10.1039/c1cc13658e.

LOVELL, E.; 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.

LU, P; CHANG, X; YU, W; HU, Q; ALI, K. M; XING, C; DU, C; YANG, Z; CHEN, S.. Synergistic effects of ZnO–ZrO₂@SAPO-34 core-shell catalyst in catalyzing CO₂ hydrogenation for the synthesis of light olefins. **Renewable Energy**. Volume 209, junho, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2023.03.111>

LUO J., LEE J. D., YUN H., WANG C., MONAI M., MURRAY C.B., FORNASIERO P., GORTE R.J., Base metal-Pt alloys: a general route to high selectivity and stability in the production of biofuels from HMF. **Applied Catalysis B: Environmental**. Volume 199, dezembro de 2016.

MA B., CUI H., WANG D. F. C., WU P., ZHAO C. Controllable hydrothermal synthesis of Ni/H-BEA with a hierarchical core–shell structure and highly enhanced biomass hydrodeoxygenation performance. *Nanoscale*, Volume 9, 2017
<https://doi.org/10.1039/C7NR00471K>.

MAGALHÃES, B. C; MATRICON, L; ROMERO, L-A. R; LORENTZ, R. C; CHAMBONNIERE, P; DELRUE, F; ROUBAUD, A; AFANASIEV, P; LAURENTI, D; GEANTET, C. Catalytic hydrotreatment of bio-oil from continuous HTL of *Chlorella sorokiniana* and *Chlorella vulgaris* microalgae for biofuel production. **Biomass and Bioenergy**. Volume 173, junho, 2023.
<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2023.106798>.

NELSON, R. C., BAEK, B., RUIZ, P., GOUNDIE, BEM., Experimental and Theoretical Insights into the Hydrogen-Efficient Direct Hydrodeoxygenation Mechanism of Phenol over Ru/TiO₂. **ACS Catalysis**, setembro de 2015.
<http://dx.doi.org/10.1021/acscatal.5b01554>.

NIE L., RESASCO D. E. Kinetics and mechanism of m-cresol hydrodeoxygenation on a Pt/SiO₂ catalyst. **Journal of Catalysis** Volume 317, agosto de 2014.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2014.05.024>.

PURBIA, R.; PARIA, S. Yolk/shell nanoparticles: classifications, synthesis, properties, and applications. *Nanoscale*, **Royal Society of Chemistry**. Volume 7, outubro de 2015.

Resolução ANP Nº 23 DE 13/08/2012. Disponível em:
<https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=244181>. Acesso em: julho de 2023.

SAIDI, M., SAMIMI F., KARIMIPOURFARD D., NIMMANWUDIPONG T., GATES, B. C., RAHIMPOUR, M. R. Upgrading of lignin-derived bio-oils by catalytic hydrodeoxygenation, 2014 . <https://doi.org/10.1039/C3EE43081B>

SHAHBEIK, H; SHAFIZADEH, A; GUPTA, V. K; LAM, S. S; RASTEGARI, H; PENG, W; PAN, J; TABATABAEI, M; AGHBASHLO, M. Using nanocatalysts to upgrade pyrolysis bio-oil: A critical review. **Journal of Cleaner Production**. Volume 413, agosto, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.137473>.

SHARMA, K. et al. Continuous co-processing of HTL bio-oil with renewable feed for drop-in biofuels production for sustainable refinery processes. **Fuel**. Volume 206, dezembro, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121579>.

SOUZA P.M., RABELO-NETO R.C., BORGES L.E.P., JACOBS G., DAVIS B.H., SOOKNOI T., RESASCO D.E., NORONHA F.B, Role of Keto intermediates in the hydrodeoxygenation of phenol over Pd on oxophilic supports. **ACS Catalysis**, Volume 5, janeiro de 2015. doi:10.1021/cs501853t.

TAN Q., WANG G., LONG A., DINSE A., BUDA C., SHABAKER J., RESASCO D.E., Mechanistic analysis of the role of metal oxophilicity in the hydrodeoxygenation of anisole. **Journal of Catalysis**. Volume 2017, março de 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.01.008>.

VAN DYK, S., SU, J., MCMILLIAN, J., SADDLER J. N. 'DROP-IN' BIOFUELS: The key role that co-processing will play in its production. 2019

VILJAVA, T.-R; KOMULAINEN, R. S; KRAUSE, A. O. I. Effect of H₂S on the stability of CoMo/Al₂O₃ catalysts during hydrodeoxygenation. **Catalysis today**, v. 60, n. 1–2, p. 83–92, 2000.

WANG W., TAN S., WU K., ZHU K. G, LIU Y, TAN L, HUANG Y, YANG Y. Hydrodeoxygenation of p-cresol as a model compound for bio-oil on MoS₂: Effects of water and benzothiophene on the activity and structure of catalyst. **Fuel** Volume 214, fevereiro de 2018. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.11.067>

YANG F., WANG H., HAN J., GE Q., ZHU X. Influence of Re addition to Ni/SiO₂ catalyst on the reaction network and deactivation during hydrodeoxygenation of m-cresol. **Catalysis Today**, volume 347, maio de 2020. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.04.073>

YANG, Y; XU, X; HE, H; HUO, D; LI, X; DAI, L; SI, C. The catalytic hydrodeoxygenation of bio-oil for upgradation from lignocellulosic biomass. **International Journal of Biological Macromolecules**. Volume 242, julho, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.124773>.

ZHANG Y, LIANG Y., LI, S., YUAN Y., ZHANG, D., WU, Y., XIE, H., BRINDHADEVI K., PUGAZHENDHI A., XIA, C. A review of biomass pyrolysis gas: Forming mechanisms, influencing parameters, and product application upgrades. **Fuel**. Volume 347, setembro de 2023. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.128461>.

ZHANG, Y., LIANG, Y., LI, S., YUAN Y., ZHANG D., WU, T., XIE, W., BRINDHADEVI, K., PUGAZHENDHI, A., XIA, C. A review of biomass pyrolysis gas: Forming mechanisms, influencing parameters, and product application upgrades. **Fuel**. Volume 347. 128461, p. 1-2, setembro, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.128461>.

ZHAO C., HE J., LEMONIDOU A.A., LI X., LERCHER J.A., Aqueous-phase hydrodeoxygenation of bioderived phenols to cycloalkanes. **Journal of Catalysis**. Volume 280, maio de 2011. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.02.001>.

ZHAO C., SONG W., LERCHER J. A., Aqueous phase hydroalkylation and hydrodeoxygenation of phenol by dual functional catalysts comprised of Pd/C and H/La-BEA. **ACS Catalysis**. Volume 2, outubro de 2012. doi:10.1021/cs300418a.

ZHOU, Q., LIAO, B., LIN, L., QIU, W., SONG, Z. Adsorption of Cu(II) and Cd(II) from aqueous solutions by ferromanganese binary oxide–biochar composites. **Science of The Total Environment**. Volume 615, fevereiro de 2018. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.220>.

ZITOUNI, A; BACHIR, R; BENDEDouche, W; BEDRANE, S.. Production of bio-jet fuel range hydrocarbons from catalytic HDO of biobased difurfurilydene acetone over Ni/SiO₂-ZrO₂ catalysts. **Fuel**, v. 297, n. 120783, p. 120783, 2021.

APÊNDICE A – CONCENTRAÇÃO DOS PRODUTOS OBTIDOS DO HDO SEM CATALISADOR

Produtos	Concentração (g/L)
ciclohexanol	0,01405
1-Metoxiciclohexanol	0,00990
1,2-Ciclohexanodiol, 1-metil-, trans-	0,00752
fenol	0,00233
ciclohexano	0,00196
1,2-Ciclohexanodiol	0,00115
ciclohexanona	0,00085
ciclopentanometanol	0,00028
ciclohexeno	0,00028
1-Metoxiciclohexano	0,00006

APÊNDICE B – CONCENTRAÇÃO DOS PRODUTOS OBTIDOS DO HDO COM CATALISADOR Ni@SiO₂

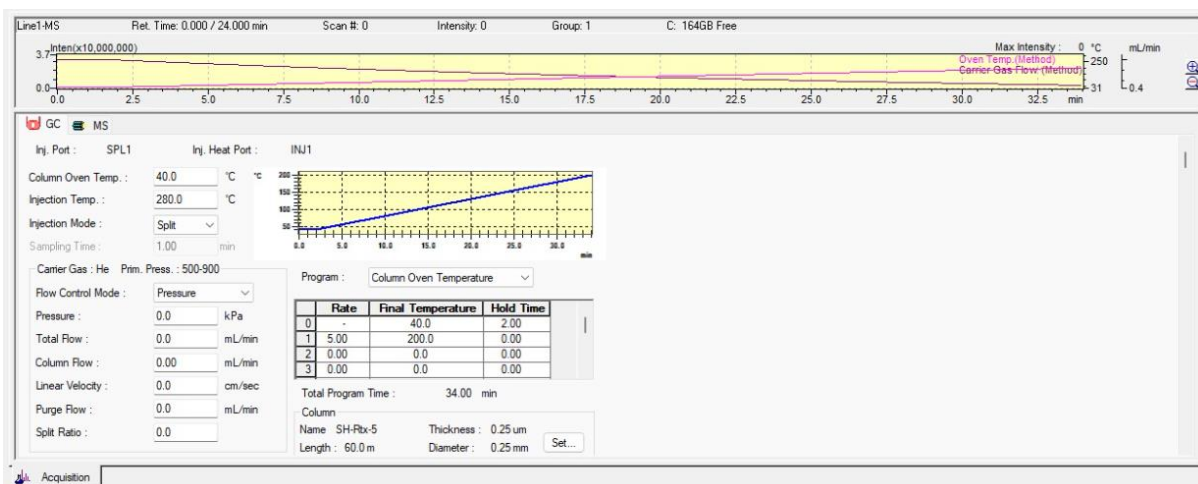
Produtos	Concentração (g/L)
ciclohexanol	0,00983
1-Metoxiciclohexanol	0,02342
1,2-Ciclohexanodiol, 1-metil-, trans-	0,01786

APÊNDICE C – CONCENTRAÇÃO DOS PRODUTOS OBTIDOS DO HDO COM CATALISADOR NiW@SiO₂

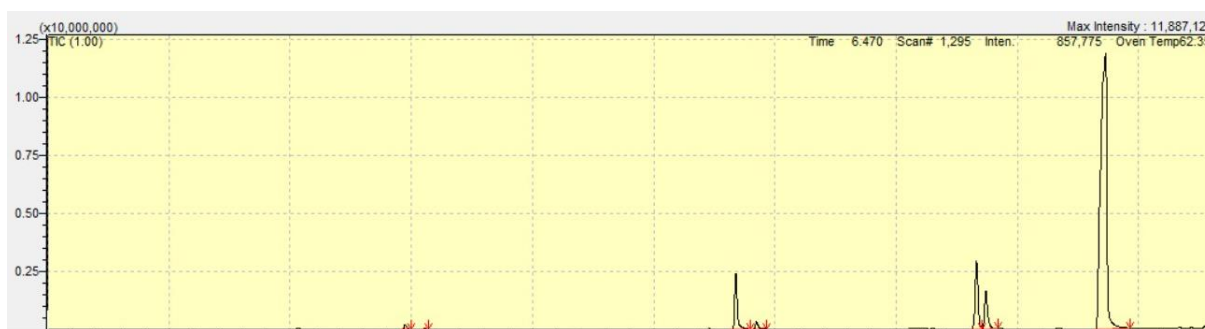
Produtos	Concentração (g/L)
ciclohexanol	0,00827
1-Metoxiciclohexanol	0,01793
1,2-Ciclohexanodiol, 1-metil-, trans-	0,01396

APÊNDICE D – CROMATOGRAMAS

Parâmetros operacionais da cromatografia



Cromatograma da reação sem catalisador



Cromatograma da reação (Ni@SiO₂)

Cromatograma da reação (Ni-W@SiO₂)

Tempo de residência dos compostos

Composto	T _R
n-hexano	6,215
ciclohexano	7,375
ciclohexeno	7,789
1-Metoxiciclohexano	13,638
Ciclohexanol	14,192
Ciclohexanona	14,618
Ciclopentanametanol	14,953
Phenol	17,699
Metoxiciclohexanol	19,158
1,2-Ciclohexanodiol, 1-metil, trans-	19,35
1,2-Ciclohexanodiol	20,958
Fenol, 2-Metoxi	21,82