



## HIDRODESOXIGENAÇÃO DE GUAIACOL EMPREGANDO FOSFETO DE NÍQUEL SUPPORTADO EM CARBONO (Ni<sub>2</sub>P/C)

Leon Fagner Feitosa

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientador: Victor Luis dos Santos Teixeira da  
Silva

Rio de Janeiro  
Outubro de 2016

HIDRODESOXIGENAÇÃO DE GUAIACOL EMPREGANDO FOSFETO DE NÍQUEL  
SUPORTADO EM CARBONO (Ni<sub>2</sub>P/C)

Leon Fagner Feitosa

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ  
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS  
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM  
ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

Prof. Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva, D.Sc.

Profa. Angela Sanches Rocha, D.Sc.

Prof. Arnaldo da Costa Faro Jr, Ph.D.

Dra. Cristiane Barbieri Rodella, D.Sc.

Dra. Priscilla Magalhães de Souza, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

OUTUBRO DE 2016

Feitosa, Leon Fagner

Hidrodesoxigenação de Guaiacol Empregando Fosfeto de Níquel Suportado em Carbono (Ni<sub>2</sub>P/C) / Leon Fagner Feitosa. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2016.

XX, 239 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2016.

Referências Bibliográficas: p. 171-182.

1. Fosfeto de níquel. 2. Carbono. 3. Hidrodesoxigenação. I. Silva, Victor Luis dos Santos Teixeira da. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

*L'essentiel est invisible pour les yeux*  
*(O essencial é invisível aos olhos)*

*Antoine de Saint-Exupéry*

# AGRADECIMENTOS

Para quebrar um pouco o protocolo, vou começar não agradecendo, mas sim me desculpando... me desculpando com aqueles cujos nomes eu não citei nas linhas a seguir e que me ajudaram a chegar até aqui. Vocês são tantos que seria necessário o espaço de mais uma tese (e uma memória para nomes que eu não tenho rs) para não deixar escapar ninguém. Seus nomes podem não estar aqui, mas a minha gratidão tanto a vocês quanto aos citados a seguir estão em cada linha deste trabalho, pois foi o conjunto da ação de todos vocês na minha vida que me fez ser o que sou hoje e ter conseguido chegar até aqui. Obrigado a todos!

Joaquim (*in memoriam*) e Marciana, também conhecidos como papai e mamãe, obrigado por terem me trazido ao mundo e por me dar tudo de melhor que pais podem dar a um filho. Sabrina, Daniel e Bruno, obrigado por terem banido a solidão da minha infância na chegada de cada um de vocês e por terem sido e ainda serem, mesmo com esse irmão mais velho muitas vezes chato e pentelho, os melhores irmãos do mundo (me orgulho muito de vocês!). A base de tudo de bom que eu tenho em mim, e que me permitiu chegar até aqui, veio de vocês cinco.

Ao meu orientador, Victor, obrigado por tudo! Agradecer apenas “pelos conhecimentos passados” é pouco porque você foi muito mais do que um simples “provedor de conhecimento”. Na vida, eu tive sorte de ter pais que souberam me dar suporte e extrair sempre o melhor de mim como ser humano. Na vida acadêmica, quem sempre me deu suporte naqueles momentos em que deu vontade de chutar o balde e extraiu o meu melhor como profissional foi você. Nem todos têm a sorte de ter em uma só pessoa um ótimo professor, orientador, chefe e amigo (daqueles que dá todo o suporte e ainda é do sensacional grupo dos “perco o amigo, mas não perco a piada”)... mas eu tive! Muito obrigado!

Ao pessoal do Núcleo de Catálise (alunos, pesquisadores, técnicos e professores), muito obrigado pelo melhor ambiente de trabalho em que eu já tive na vida. Melhor não apenas na qualidade técnica de cada um de vocês, mas principalmente por fazerem do NUCAT um lugar em que eu tive gosto de trabalhar. “A gente ganha pouco, mas se diverte”... “O NUCAT não prepara apenas ‘pra’ catálise, prepara ‘pra’ vida”... “Atrás de você eu sou um jumento”... e tantas outras frases que fizeram divertidos e prazerosos até mesmo aqueles dias em que tudo deu errado no

laboratório. Como não gostar de trabalhar em um lugar onde se consegue conciliar excelência técnica com um ambiente de trabalho leve e descontraído?! Foi um grande prazer e uma honra partilhar estes anos de mestrado e doutorado com todos vocês (bem... sejamos francos... quase todos... porque nada é perfeito... rs).

Como apenas duas das pessoas com as quais eu convivi em Lyon (França) durante meu doutorado sanduíche falam português, eu vou cometer uma segunda quebra de protocolo aqui. *À mes encadrants (Gilles et Dorothee) et tous mes collègues d'IRCELYON, je vous remercie beaucoup l'expérience étonnante pendant mon séjour à Lyon. Les dures journées de travail, toutes les bières à Toï Toï après le boulot, les week-ends au Peniche, Vieux Lyon et chez des amis et tant de grands autres choses... Vivre à Lyon et partager tous ces moments avec vous me permettiez non seulement de grandir professionnellement, mais aussi de voir le monde d'un point de vue complètement nouveau et amusant pour moi. Vous me manquez trop bien !*

Agradeço aos membros da banca examinadora por terem aceitado o convite para participar da minha defesa de tese. Espero não ter dado muito trabalho! Rs

Por fim, como nem só de trabalho de tese vive a mente o doutorando, agradeço a todos os meus amigos de fora da UFRJ por todo o suporte (sim, isso ajuda a segurar os rojões do doutorado). Obrigado por aturarem todos os meus (vários) “hoje eu não posso... vou trabalhar até tarde”, “esse fim de semana não dá... tenho que tratar os resultados do doutorado”, “foi mal gente, mas preciso aproveitar o feriado para escrever o artigo”, “não adianta: se não tem a ver com fosfato de níquel ou hidroxidação, minha memória não guarda mais” e por aí vai. Amigos são a família que o coração escolhe e, modéstia à parte, meu escolhe bem. Vocês são poucos, são loucos e são os melhores! Apesar de eu não querer citar nomes para não ser injusto, seria igualmente injusto não citar um em particular. Yuri Moita, você aguentou de perto todo o meu estresse de readaptação quando voltei da França, minha crise de pedra na vesícula, meus (vários) surtos no final do doutorado... e ainda aguenta até hoje. Eu teria sim conseguido passar por isso tudo sem você, mas a sua companhia fez tudo mais fácil e mais divertido. Obrigado por tudo!

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

## HIDRODESOXIGENAÇÃO DE GUAIACOL EMPREGANDO FOSFETO DE NÍQUEL SUPPORTADO EM CARBONO (Ni<sub>2</sub>P/C)

Leon Fagner Feitosa

Outubro/2016

Orientador: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva

Programa: Engenharia Química

Este trabalho teve por objetivo estudar o efeito de três diferentes aspectos da síntese do fosfeto de níquel suportado em carbono (Ni<sub>2</sub>P/C) e avaliar o desempenho dos catalisadores na reação de hidrodessoxigenação de uma molécula modelo representativa de bio-óleo (guaiacol). Na primeira etapa, foi estudado o efeito do sal de Pd no abaixamento da temperatura de síntese do Ni<sub>2</sub>P/C, já que o Ni<sub>2</sub>P possui uma temperatura de síntese elevada e um trabalho da literatura mostrou que a adição de baixos teores de Pd promoveu um abaixamento de 200 °C na temperatura de síntese do Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub>. Observou-se que o grau de contato entre as partículas de Pd e fosfato de níquel (precursor) e o tamanho das partículas de Pd são determinantes para a quantidade de precursor reduzido pelo efeito do Pd e para o abaixamento alcançado na temperatura de redução. A segunda etapa consistiu na avaliação comparativa do precursor tradicional da fase Ni<sub>2</sub>P (fosfato de níquel) com um precursor alternativo (fosfito de níquel) que foi apontado na literatura como tendo menor temperatura de redução. Não foram observadas mudanças significativas na temperatura de redução, porém a mudança do precursor alterou as fases cristalinas intermediárias observadas durante a redução e o caráter desoxigenante dos catalisadores reduzidos. Na última etapa, foi estudado o efeito do suporte de carbono. Ao empregar três suportes de carbono distintos, observou-se que a mudança do suporte permitiu obter desde catalisadores com forte caráter hidrogenante a outros com forte caráter desoxigenante.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

GUAIACOL HYDRODEOXIGENATION EMPLOYING CARBON SUPPORTED  
NICKEL PHOSPHIDE (Ni<sub>2</sub>P/C)

Leon Fagner Feitosa

October/2016

Advisor: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva

Department: Chemical Engineering

The goals of this work were to study three different aspects of carbon supported nickel phosphide (Ni<sub>2</sub>P/C) synthesis and to evaluate the catalytic performance of the catalysts in the hydrodeoxygenation reaction a bio oil model molecule (guaiacol). In the first step, the effect of Pd salt in lowering Ni<sub>2</sub>P/C synthesis temperature, once Ni<sub>2</sub>P has a high synthesis temperature and a work from the literature showed that the addition of low contents of Pd led to a 200 °C lowering in Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> synthesis temperature. It was observed that the degree of contact between Pd and nickel phosphate (precursor) particles and Pd particle size are determinant for the amount of precursor that is reduced by Pd effect and the achieved lowering in the precursor synthesis temperature. The second step consisted in the comparative evaluation between Ni<sub>2</sub>P traditional precursor (nickel phosphate) with an alternative one (nickel phosphite) that was pointed on the literature as having a lower synthesis temperature. Significant differences in synthesis temperature were not observed, however the change of precursor led to changes in the intermediate crystalline phases observed during reduction and in the deoxygenant nature of the reduced catalysts. In the last step, the effect of carbon support nature was studied. By employing three different carbon support catalysts, it was observed that the change of the carbon support nature allowed to obtain from catalysts with a high hydrogenation nature up to other ones with a high deoxygenant nature.



# ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO .....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	3
2.1. Combustíveis: Panorama Geral .....	3
2.2. A Biomassa na Produção de Combustíveis .....	9
2.2.1. Rotas de Processamento Térmico da Biomassa .....	10
2.2.2. Pirólise Rápida: A Produção de Bio-óleo .....	13
2.2.3. HDT de Bio-óleo: Beneficiamento para Aplicação como Biocombustível .....	23
2.3. Fosfatos de Metais de Transição .....	26
2.3.1. Classificação, Propriedades Gerais e Síntese .....	26
2.3.2. Fosfatos como Catalisadores de HDT .....	35
2.3.3. Fosfato de Níquel (Ni <sub>2</sub> P) .....	47
3. SÍNTESE E ATIVIDADE DE HIDRODESOXIGENAÇÃO DE Ni <sub>2</sub> P/C – EFEITO DO SAL DE PALÁDIO NA REDUÇÃO DA TEMPERATURA DE SÍNTESE DO FOSFATO DE NÍQUEL .....	55
3.1. Introdução .....	56
3.2. Experimental .....	58
3.2.1. Síntese .....	58
3.2.1.1. Ni <sub>x</sub> P <sub>y</sub> O <sub>z</sub> /C .....	58
3.2.1.2. Pd(s)-Ni <sub>x</sub> P <sub>y</sub> O <sub>z</sub> /C .....	59
3.2.1.3. 30%(m/m)Ni <sub>2</sub> P/C e 1%(m/m)Pd(s)-30%(m/m)Ni <sub>2</sub> P/C .....	60
3.2.2. Caracterização .....	60
3.2.2.1. Redução a Temperatura Programada (TPR) .....	60
3.2.2.2. Difração de Raios X (DRX) .....	61
3.2.2.3. Microscopia Eletrônica de Alta Resolução (HR-TEM) .....	61
3.2.2.4. Espectrometria de Emissão Ótica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES) .....	61
3.2.2.5. Quimissorção de CO <i>In Situ</i> e Dessorção de CO a Temperatura Programada (TPD de CO) .....	61
3.2.3. Testes de Atividade Catalítica de HDO .....	62
3.3. Resultados .....	64
3.3.1. Caracterização dos Precursores .....	64

3.3.2. Caracterização dos Catalisadores .....	70
3.3.3. Avaliação de Atividade Catalítica de HDO .....	73
3.4. Discussão .....	76
3.5. Conclusões .....	84
4. INFLUÊNCIA DA NATUREZA DO PRECURSOR DE FOSFETO DE NÍQUEL (FOSFATO OU FOSFITO) SOBRE A TEMPERATURA DE SÍNTESE E DESEMPENHO DO Ni <sub>2</sub> P/C NA REAÇÃO DE HIDRODESOXIGENAÇÃO DO GUAIACOL .....	89
4.1. Introdução .....	90
4.2. Experimental .....	92
4.2.1. Síntese dos Precursores .....	92
4.2.1.1. Fosfato de Níquel ( $\alpha\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z(\text{A})/\text{C}$ ) .....	92
4.2.1.2. Fosfito de Níquel ( $\alpha\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z(\text{I})/\text{C}$ ) .....	93
4.2.1.3. Precursores com Paládio ( $1\text{Pd}-\alpha\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z(\beta)/\text{C}$ ) .....	94
4.2.2. Preparação dos Catalisadores ( $\alpha\text{Ni}_2\text{P}(\beta)/\text{C}$ e $1\text{Pd}-\alpha\text{Ni}_2\text{P}(\beta)/\text{C}$ ) .....	94
4.2.3. Caracterização .....	95
4.2.3.1. Redução a Temperatura Programada (TPR) .....	95
4.2.3.2. Difração de Raios X (DRX) .....	95
4.2.3.3. Difração de Raios X <i>In Situ</i> (DRX <i>in situ</i> ) .....	95
4.2.3.4. Espectrometria de Emissão Ótica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES) .....	96
4.2.3.5. Quimissorção de CO <i>In Situ</i> e Dessorção de CO a Temperatura Programada (TPD de CO) .....	96
4.2.4. Testes de Atividade Catalítica .....	97
4.3. Resultados .....	99
4.3.1. Caracterização dos Catalisadores .....	99
4.3.2. Atividade Catalítica .....	109
4.4. Discussão .....	113
4.5. Conclusões .....	120
5. HIDRODESOXIGENAÇÃO DE GUAIACOL SOBRE FOSFETO DE NÍQUEL SUPPORTADO EM CARBONO (Ni <sub>2</sub> P/C) – EFEITO DA NATUREZA DO SUPPORTO DE CARBONO NA SÍNTESE E NA ATIVIDADE CATALÍTICA .....	125
5.1. Introdução .....	126
5.2. Seção Experimental .....	128
5.2.1. Síntese dos Catalisadores .....	128

5.2.2. Caracterização .....	129
5.2.3. Testes de Atividade Catalítica de HDO .....	131
5.3. Resultados .....	132
5.3.1. Caracterização dos Suportes .....	132
5.3.2. Caracterização dos Catalisadores .....	139
5.3.3. Atividade Catalítica .....	155
5.4. Discussão .....	152
5.5. Conclusões .....	162
6. CONCLUSÕES GERAIS E SUGESTÕES .....	167
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	171
APÊNDICE A – Material Complementar - Capítulo 3 .....	183
APÊNDICE B – Material Complementar - Capítulo 4 .....	188
APÊNDICE C – Material Complementar - Capítulo 5 .....	193
APÊNDICE D – Gráficos de Conversão em Função do Tempo de Reação .....	206
APÊNDICE E – Refinamento de Rietveld dos Catalisadores Reduzidos – Relatórios de Resultados .....	209
APÊNDICE F – Publicação .....	239

# ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 – Fornecimento total mundial de energia primária por combustível em megatoneladas equivalentes de petróleo - Mtep (IEA, 2016) .....	4
Figura 2.2 – Utilização da biomassa e o ciclo do carbono (BNDES, 2008) .....	5
Figura 2.3 – Número de publicações envolvendo biomassa e biocombustíveis (Fonte: <i>www.scopus.com</i> - acesso em 26 de setembro de 2016; palavras-chave: <i>biomass, biofuel</i> ) .....	7
Figura 2.4 – Produção mundial de biocombustíveis (IEA, 2011) .....	8
Figura 2.5 – Produção anual de cana-de-açúcar no Brasil (FAO, 2016) .....	9
Figura 2.6 – Esquema geral dos métodos de processamento térmico da biomassa e seus produtos (adaptado de BRIDGWATER, 2003) .....	10
Figura 2.7 – Rendimentos em base seca de sólidos (carvão), líquidos (bio-óleo) e gases em função da temperatura na pirólise rápida de (a) palha de cana, (b) bagaço de cana, (c) talo de mandioca e (d) rizoma de mandioca (PATTIYA <i>et al.</i> , 2012) .....	14
Figura 2.8 – Teste de estabilidade de catalisador comercial CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> na reação de HDO de uma carga real de bio-óleo a 400 °C, 13,8 MPa e LHSV = 0,1 h <sup>-1</sup> (BAKER e ELLIOTT, 1988) .....	24
Figura 2.9 – Estruturas cristalinas de alguns fosfetos de metais de transição (adaptado de OYAMA <i>et al.</i> , 2009) .....	27
Figura 2.10 – Perfis de formação de água obtidos nos TPR dos precursores mássicos dos fosfetos de ferro (A), cobalto (B) e níquel (C) empregando diferentes razões metal/fósforo (WANG <i>et al.</i> , 2002) .....	29
Figura 2.11 – Perfis de formação de água durante TPR dos precursores dos catalisadores Pd/SiO <sub>2</sub> (a), Ni/SiO <sub>2</sub> (b), Ni <sub>2</sub> P (c), Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub> (d), 0,1 % Pd Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub> (e), 0,5 % Pd Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub> (f) e 1,0 % Pd Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub> (g), empregando uma taxa de aquecimento de 10 °C min <sup>-1</sup> (TEIXEIRA DA SILVA <i>et al.</i> , 2011) .....	33

- Figura 2.12 – Esquema geral proposto por TEIXEIRA DA SILVA *et al.* (2011) para a redução de fostatos a fosfetos empregando baixos teores de paládio ..... 34
- Figura 2.13 – Conversão da quinolina e 1,2,3,4-tetrahydroquinolina (intermediário de reação) a 370 °C e 30 bar para Ni<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (símbolos preenchidos) e Co<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (símbolos vazios) após sulfetação (■ , □), redução (▲ , △) e sem tratamento (● , ○) (ROBINSON *et al.*, 1996) ..... 35
- Figura 2.14 – Conversões para HDS do dibenzotiofeno (esquerda) e HDN da quinolina (direita) a 370 °C e 31 bar empregando Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> (+), CoP/SiO<sub>2</sub> (▲) e Fe<sub>2</sub>P (○) (WANG *et al.*, 2002) ..... 37
- Figura 2.15 – Atividades para a reação de HDS do tiofeno a 370 °C e pressão atmosférica empregando os catalisadores 30 % m/m Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub>, 25 % m/m MoP/SiO<sub>2</sub>, 30 % m/m MoNiP/SiO<sub>2</sub>, Mo/SiO<sub>2</sub> sulfetado (30,4 % m/m MoO<sub>3</sub>) e Ni-Mo/SiO<sub>2</sub> sulfetado (7,9 % m/m NiO, 30,4 % m/m MoO<sub>3</sub>, Ni/Mo = 0,5) (RODRIGUEZ *et al.*, 2003) ..... 38
- Figura 2.16 – Comparação de diferentes fosfetos e um catalisador comercial no hidrocessamento a 370 °C e 31 bar de uma carga modelo (OYAMA, 2003) ..... 36
- Figura 2.17 – Conversões de anisol a 300 °C e 15 bar empregando MoP/SiO<sub>2</sub> (●), NiMo(0,5)P/SiO<sub>2</sub> (▲), NiMo(1,0)P/SiO<sub>2</sub> (▼), NiMo(2,0)P/SiO<sub>2</sub> (◆), Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> (◄), Ni/SiO<sub>2</sub> (◇), Ni-PO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> (□), P<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/SiO<sub>2</sub> (○), Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (☆) e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (×) (LI *et al.*, 2011) ..... 41
- Figura 2.18 – Rotas propostas para a reação de HDO do anisol: desmetilação (a), desoxigenação direta (b, f), hidrogenação (c), hidrogenação-desoxigenação direta (d) e transferência de metil (e, g) (LI *et al.*, 2011) ..... 42
- Figura 2.19 – Rotas propostas para a reação de HDO do guaiacol (ZHAO *et al.*, 2011) ..... 44
- Figura 2.20 – Diagrama de fases Ni-P (em toda faixa de composição acima e destaque na faixa entre 18-40 % de P abaixo) (OKAMOTO, 2010) ..... 47

Figura 2.21 – Projeções das estruturas das fases Ni <sub>3</sub> P (superior à esquerda) e Ni <sub>12</sub> P <sub>5</sub> (superior à direita) e estrutura da fase Ni <sub>2</sub> P (inferior). Os átomos de Ni são representados pelas esferas cinza claro e os átomos de P que estão fora dos poliedros pelas esferas cinza escuro. Na estrutura do Ni <sub>2</sub> P, as duas cores diferentes dos poliedros representam sítios cristalográficos diferentes (STINNER <i>et al.</i> , 2002) .....	48
Figura 2.22 – Difratogramas resolvidos no tempo (acima) e sinais de espectrometria de massas (abaixo) obtidos na síntese do de Ni <sub>2</sub> P mássico (esquerda) e suportado em sílica (direita) (RODRIGUEZ <i>et al.</i> , 2003) .....	50
Figura 2.23 – Efeito da razão Ni:P nas fases cristalinas obtidas a partir dos TPR dos precursores do fosfeto de níquel mássicos (esquerda - WANG <i>et al.</i> , 2002) e suportados em sílica (direita - OYAMA <i>et al.</i> , 2002). Nos difratogramas dos fosfetos suportados: $\alpha = \text{Ni}_2\text{P}$ ; $\beta = \text{Ni}_{12}\text{P}_5$ .....	52
Figura 3.1 – Perfis de formação de água durante o TPR dos precursores Ni <sub>x</sub> P <sub>y</sub> O <sub>z</sub> /C e Pd(s)-Ni <sub>x</sub> P <sub>y</sub> O <sub>z</sub> /C (condições de redução: 1 °C min <sup>-1</sup> até 650 °C) .....	65
Figura 3.2 – Difratogramas das amostras Ni <sub>x</sub> P <sub>y</sub> O <sub>z</sub> /C e Pd(s)-Ni <sub>x</sub> P <sub>y</sub> O <sub>z</sub> /C .....	67
Figura 3.3 – Micrografias de HR-TEM dos precursores obtidas em diferentes escalas mostrando (a) Ni <sub>x</sub> P <sub>y</sub> O <sub>z</sub> /C, (b) Pd(N)-Ni <sub>x</sub> P <sub>y</sub> O <sub>z</sub> /C, (c) Pd(A)-Ni <sub>x</sub> P <sub>y</sub> O <sub>z</sub> /C e (d) Pd(C)-Ni <sub>x</sub> P <sub>y</sub> O <sub>z</sub> /C .....	68
Figura 3.4 – Mapas de EDX dos precursores Ni <sub>x</sub> P <sub>y</sub> O <sub>z</sub> /C e Pd(s)-Ni <sub>x</sub> P <sub>y</sub> O <sub>z</sub> /C mostrando a distribuição dos elementos nas partículas selecionadas .....	69
Figura 3.5 – Difratogramas dos catalisadores Ni <sub>2</sub> P/C e Pd(s)-Ni <sub>2</sub> P/C .....	71
Figura 3.6 – Perfis de TPD de CO das amostras Ni <sub>2</sub> P/C e Pd(s)-Ni <sub>2</sub> P/C. Cada perfil foi decomposto em duas componentes, A <sub>1</sub> e A <sub>2</sub> . A razão A <sub>1</sub> /A <sub>2</sub> é dada para cada amostra .....	72
Figura 3.7 – Relação entre conversão HDO (X <sub>HDO</sub> ) e conversão total (X <sub>T</sub> ) para a reação de HDO do guaiacol nos catalisadores Ni <sub>2</sub> P/C e Pd(s)-Ni <sub>2</sub> P/C. As linhas de tendência foram adicionadas apenas para guiar os olhos .....	74
Figura 3.8 – Seletividade aos principais produtos de reação em função da conversão total (X <sub>T</sub> ) para os catalisadores Ni <sub>2</sub> P/C e Pd(s)-Ni <sub>2</sub> P/C .....	75

Figura 3.9 – Representação esquemática do efeito do Pd na diminuição da temperatura de redução do $Ni_xP_yO_z/C$ : partículas menores promovem uma maior diminuição da temperatura de síntese e partículas maiores promovem um aumento na quantidade reduzida do precursor .....	79
Figura 3.10 – Esquema reacional proposto para a hidrodessoxigenação do guaiacol sobre $Ni_2P/C$ e $Pd(s)-Ni_2P/C$ . O guaiacol está representado em verde, os produtos principais de reação em vermelho e os produtos principais adicionais para o catalisador sem Pd em roxo .....	80
Figura 3.11 – Razões molares benzeno/cicloexano em função da conversão total ( $X_T$ ) para a reação de HDO do guaiacol sobre $Ni_2P/C$ e $Pd(s)-Ni_2P/C$ .....	81
Figura 4.1 – Perfis de formação de $H_2O$ obtidos durante TPR das amostras $\alpha Ni_xP_yO_z(\beta)/C$ e $1Pd-\alpha Ni_xP_yO_z(\beta)/C$ . A linha vertical tracejada nos perfis das amostras com Pd indica a temperatura na qual os perfis retornaram à linha de base (final do processo de redução) .....	100
Figura 4.2 – Difractogramas dos catalisadores reduzidos .....	102
Figura 4.3 – Difractogramas obtidos por DRX <i>in situ</i> durante a redução dos precursores dos catalisadores contendo 30 % $Ni_2P$ .....	105
Figura 4.4 – Perfis de TPD de CO dos catalisadores reduzidos .....	108
Figura 4.5 – Relação entre conversão HDO ( $X_{HDO}$ ) e conversão total ( $X_T$ ) obtidas com os catalisadores testados na reação de HDO do guaiacol. As linhas de tendência foram adicionadas apenas para guiar os olhos .....	111
Figura 4.6 – Seletividade aos produtos principais da reação de HDO do guaiacol em função da conversão total ( $X_T$ ) para todos os catalisadores .....	112
Figura 4.7 – Esquema reacional proposto para a HDO do guaiacol empregando $Ni_2P/C$ [34]. O guaiacol é representado em verde, os produtos principais em vermelho e, em roxo, estão representados os produtos adicionais observados para os catalisadores com maior caráter hidrogenante .....	116
Figura 4.8 – Razão molar benzeno/cicloexano em função da conversão total ( $X_T$ ) para os catalisadores testados na reação de HDO do guaiacol .....	117

Figura 4.9 – Formas de adsorção da molécula de guaiacol: pelo átomo de oxigênio do grupamento fenol (A), pelo átomo de oxigênio do grupamento metoxi (B) e pelo anel aromático (C) .....	119
Figura 5.1 – Difractogramas dos materiais de carbono empregados como suporte ..	133
Figura 5.2 – Espectros Raman dos materiais de carbono empregados como suporte .....	132
Figura 5.3 – Espectros de FTIR dos suportes. (a) é o espectro completo em toda a faixa analisada e (b) é uma ampliação na região de 2000-1000 $\text{cm}^{-1}$ ..	136
Figura 5.4 – Perfis de dessorção de CO e CO <sub>2</sub> obtidos por decomposição térmica dos suportes (TPDe). Para todos os perfis, o valor entre parênteses após o código do suporte indica o aumento de escala em relação ao perfil de maior escala (CO do AC) .....	137
Figura 5.5 – Perfis de TPR dos precursores sem Pd (a) e com Pd (b) .....	140
Figura 5.6 – Difractogramas dos precursores (a) e dos catalisadores após a redução (b) .....	143
Figura 5.7 – Micrografias de HR-TEM e histogramas de distribuição de tamanho de partícula dos catalisadores reduzidos .....	145
Figura 5.8 – Perfis de TPD de CO dos catalisadores .....	148
Figura 5.9 – Relação entre conversão HDO ( $X_{\text{HDO}}$ ) e conversão total ( $X_{\text{T}}$ ). Linhas de tendência foram adicionadas apenas para guiar os olhos .....	150
Figura 5.10 – Gráficos de seletividade para os principais produtos obtidos na reação de HDO do guaiacol a 300 °C e 30 bar ( $\text{H}_2$ ) .....	151
Figura 5.11 – Possíveis rotas de conversão direta do guaiacol e seus respectivos produtos primários .....	157
Figura 5.12 – Esquema reacional proposto para a HDO do guaiacol sobre fosfeto de níquel suportado em carbono [31]. O guaiacol é representado em verde, os produtos principais em vermelho e em roxo estão os produtos principais adicionais para catalisadores com maior caráter hidrogenante .....	160



Figura 5.13 – Curvas de razão molar benzeno/cicloexano em função da conversão total para a reação de HDO do guaiacol com os catalisadores reduzidos ..... 161

# ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 – Distribuição típica de produtos (base seca) na pirólise da madeira (BRIDGWATER, 2003). .....	12
Tabela 2.2 – Visão geral dos desenvolvimentos da pirólise rápida (BUTLER <i>et al.</i> , 2011) .....	15
Tabela 2.3 – Compostos presentes em bio-óleos oriundos de diferentes fontes de biomassa e identificados por cromatografia gasosa (PATTIYA <i>et al.</i> , 2012) .....	16
Tabela 2.4 – Propriedades típicas do bio-óleo de pirólise de madeira e de óleo combustível pesado (CZENICK e BRIDGWATER, 2004) .....	19
Tabela 2.5 – Composição média do bio-óleo obtido de diferentes fontes de biomassa (adaptado de BUTLER <i>et al.</i> , 2011) .....	20
Tabela 2.6 – Descrição, caracterização e viabilidade das técnicas atuais de beneficiamento de bio-óleo (XIU e SHAHBAZI, 2012) .....	22
Tabela 2.7 – Fases cristalinas após TPR dos precursores preparados com diferentes razões metal/fósforo (WANG <i>et al.</i> , 2002) .....	30
Tabela 2.8 – Trabalhos relevantes da literatura onde se objetivou a redução da temperatura de síntese de fosfatos .....	31
Tabela 2.9 – Conversões obtidas por diferentes fosfatos suportados em carvão nas reações de HDS do 4,6-DMDBT e HDN da quinolina a 370 °C e 31 bar (adaptado de SHU e OYAMA, 2005) .....	40
Tabela 2.10 – Conversões e seletividades para a reação de HDO de guaiacol a 300 °C, pressão atmosférica, tempo de contato de 20,2 min empregando diferentes fosfatos suportados em sílica (ZHAO <i>et al.</i> , 2011) .....	45

Tabela 2.11 – Conversões e seletividades para a reação de HDO de guaiacol a 300 °C, pressão atmosférica, tempo de contato de 0,339 min empregando diferentes fosfetos suportados em sílica e catalisadores comerciais (ZHAO <i>et al.</i> , 2011) .....	46
Tabela 2.12 – Efeito da razão Ni:P e do suporte empregado nas fase cristalinas obtidas durante a síntese do fosfeto de níquel suportado e na sua atividade para a reação de HDS do tiofeno (adaptado de SAWHILL <i>et al.</i> , 2005) .....	53
Tabela 2.13 – Melhores condições empregadas por SOUSA (2009) na síntese do carbono mesoporoso .....	54
Tabela 3.1 – Temperatura dos máximos e áreas relativas das componentes obtidas pela deconvolução dos perfis de formação da água da Figura 3.1 (picos ajustados por funções Gaussiana-Lorentziana) .....	66
Tabela 3.2 – Análise elementar dos catalisadores reduzidos .....	70
Tabela 3.3 – Diâmetros de cristalito de Ni <sub>2</sub> P e quimissorção de CO dos catalisadores Ni <sub>2</sub> P/C e Pd(s)-Ni <sub>2</sub> P/C .....	72
Tabela 3.4 – Valores de TOF e taxa de reação ( <i>r<sub>GUA</sub></i> ) para os catalisadores Ni <sub>2</sub> P/C e Pd(s)-Ni <sub>2</sub> P/C durante a reação de HDO do guaiacol a 300 °C e 30 bar (H <sub>2</sub> ) .....	73
Tabela 4.1 – Teores de Ni, P e Pd dos catalisadores reduzidos determinados por análise elementar .....	101
Tabela 4.2 – Composição, diâmetro de cristalito e parâmetros de rede obtidos por refinamento de Rietveld dos difratogramas dos catalisadores reduzidos .....	103
Tabela 4.3 – Fases cristalinas observadas por DRX <i>in situ</i> durante a redução dos precursores dos catalisadores com 30 % Ni <sub>2</sub> P .....	106
Tabela 4.4 – Valores de quimissorção de CO dos catalisadores reduzidos .....	107
Tabela 4.5 – Valores de taxa de reação e TOF para os catalisadores testados na reação de HDO do guaiacol a 300 °C e 30 bar (H <sub>2</sub> ) .....	110

Tabela 4.6 – Valores de seletividade inicial aos produtos primários observados na reação de HDO do guaiacol a 300 °C e 30 bar (H <sub>2</sub> ) com os catalisadores testados .....	117
Tabela 5.1 – Propriedades texturais dos suportes .....	135
Tabela 5.2 – Avaliação da densidade mássica e superficial de grupamentos oxigenados nos suportes .....	139
Tabela 5.3 – Análise elementar dos catalisadores reduzidos .....	142
Tabela 5.4 – Diâmetros de cristalito e tamanhos de partícula de Ni <sub>2</sub> P nos catalisadores reduzidos .....	143
Tabela 5.5 – Quimissorção de CO dos catalisadores reduzidos .....	153
Tabela 5.6 – Valores de taxa de reação e TOF para os catalisadores avaliados na reação de HDO do guaiacol a 300 °C e 30 bar (H <sub>2</sub> ) .....	149
Tabela 5.7 – Seletividade dos produtos primários das rotas de hidrogenação (HYD), desmetoxilação (DMO) e desoxigenação direta (DDO) para os diferentes suportes com presença ou não de paládio .....	159

# CAPÍTULO 1

## *Introdução*

A associação entre as crescentes preocupações ambientais e a necessidade de substituição dos combustíveis fósseis por fontes energéticas renováveis faz prever que haverá uma modificação na matriz energética mundial. A curto-médio prazo, os combustíveis obtidos através da tecnologia “*Biomass To Liquids*” representarão uma importante porcentagem na formulação de combustíveis e produtos de interesse da indústria química e petroquímica. Não só nesse período, mas também na chamada “Era da Economia do Hidrogênio”, a biomassa desempenhará um papel fundamental já que sua inserção na matriz energética tem a grande vantagem de apresentar um balanço neutro de carbono.

A biomassa pode ser considerada como o resultado final da acumulação da energia solar no planeta e, portanto, que possui uma energia química intrínseca. Dessa forma, apresenta um elevado potencial como fonte de energia renovável. Em termos de Brasil, a transformação da biomassa residual de atividades agrícolas em biocombustíveis é praticamente inexistente, sendo o bagaço e palha da cana-de-açúcar os principais resíduos da atividade agroindustrial. Apesar do grande potencial e disponibilidade dessa biomassa para a geração de bicompostíveis, o bagaço da cana-de-açúcar vem sendo progressivamente utilizado na cogeração de energia nas próprias usinas sucroalcooleiras, enquanto a palha não é utilizada.

Há três modos de se converter termicamente a biomassa residual em formas de energia mais convenientes para o ser humano: combustão, gaseificação e pirólise. Deles, a pirólise é definida como sendo a decomposição de biomassa na ausência de oxigênio e tem o bio-óleo como principal produto. Apesar da composição do bio-óleo estar relacionada à natureza da biomassa e as condições de operação, a presença de compostos oxigenados é sempre majoritária, havendo a necessidade de submetê-lo a tratamentos posteriores para a remoção do oxigênio presente.

O hidrotratamento (HTD) é um processo no qual o petróleo e suas frações reagem cataliticamente com o hidrogênio para remoção de heteroátomos, sendo a hidrodesoxigenação (HDO) o processo de remoção de oxigênio. Um dos trabalhos mais relevantes na literatura sobre HDT de cargas reais de bio-óleo (BAKER e ELLIOTT, 1986) mostra que catalisadores convencionais são ativos para a reação, mas sofrem desativação acentuada. Este trabalho mostra a necessidade de se desenvolver catalisadores com melhor desempenho no HDT de bio-óleos. Neste contexto, os fosfetos de metais de transição, em particular o fosfeto de níquel ( $\text{Ni}_2\text{P}$ ), aparecem na literatura como uma alternativa promissora e, além disso, um trabalho (SHU e OYAMA, 2005) sugere que o uso de carbono como suporte melhora o seu desempenho catalítico.

O maior problema relacionado à aplicação industrial de fosfetos como catalisadores é a elevada temperatura de redução necessária para obter estes materiais (normalmente  $T_{\text{red}} \geq 650 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Esta restrição motiva o estudo de métodos alternativos de síntese ou de adaptações aos métodos convencionais que permitam obtê-los em temperaturas mais baixas. Neste contexto, TEIXEIRA DA SILVA *et al.* (2011) abaixaram a temperatura de síntese do  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$  em  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  ao adicionar baixos teores de  $\text{PdCl}_2$  (0,1 / 0,5 / 1,0 % m/m Pd) ao fosfato de níquel (precursor) suportado. Em um outro trabalho, BUI *et al.* (2012) mostraram que o uso de fosfitos como precursores em substituição aos fosfatos tradicionalmente usados pode abaixar a temperatura de síntese destes materiais.

Levando em consideração o potencial do fosfeto de níquel como catalisador de HDO e a possibilidade de um melhor desempenho catalítico ao usar carbono como suporte, o objetivo geral deste trabalho foi estudar o uso do fosfeto de níquel suportado em carbono ( $\text{Ni}_2\text{P}/\text{C}$ ) na reação de HDO do guaiacol, que é uma molécula modelo representativa de bio-óleo. Pensando na problemática da temperatura de síntese do  $\text{Ni}_2\text{P}$  e do uso do carbono como suporte, a metodologia de adição de baixos teores de paládio (1 % m/m Pd) ao precursor foi empregada e o trabalho foi dividido no estudo de 3 efeitos distintos:

1. Efeito do sal de paládio;
2. Efeito do precursor (fosfato x fosfito);
3. Efeito da natureza do suporte de carbono.

# CAPÍTULO 2

## *Revisão Bibliográfica*

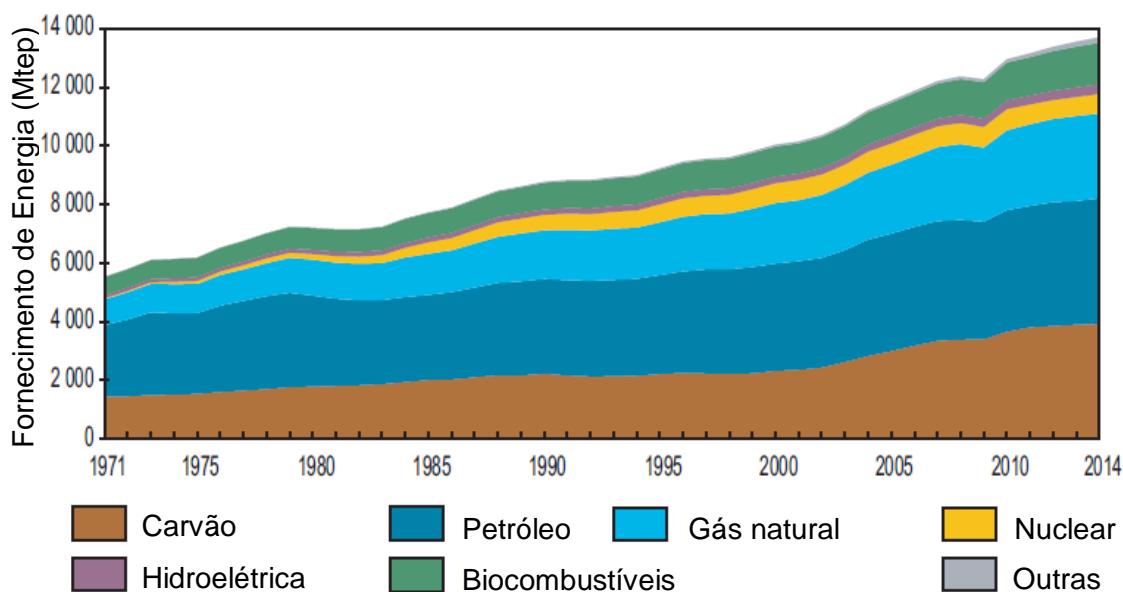
### **2.1. Combustíveis: Panorama Geral**

O uso de combustíveis fósseis, que ao longo do século passado definiu a sociedade tal como a conhecemos hoje, torna-se cada dia mais inviável. O petróleo não é mais visto como a fonte de energia que moverá o mundo para sempre, seja pelo já anunciado futuro esgotamento das reservas do chamado “ouro negro”, seja pelo seu caráter altamente poluente (VEJA ON-LINE).

Como pode ser visto na Figura 2.1, a demanda de energia mundial apresenta uma tendência de aumento com o passar dos anos e o petróleo foi e ainda é a principal fonte da matriz energética mundial (31,3 % do total utilizado em 2014, segundo o IEA). Há 12 anos, foi relatado em um relatório da *British Petroleum* que, considerando a distribuição da matriz energética na época e a tendência de aumento na sua demanda, a estimativa era de que as reservas de petróleo conhecidas durariam em torno de 40 anos (BP, 2004). Por mais que novas reservas tenham sido descobertas de lá para cá, o crescente aumento de demanda e o fato de as reservas não serem um recurso ilimitado ainda são uma realidade.

Segundo dados do *The Millenium Development Goals Report* (UNITED NATIONS, 2015), os níveis mundiais de emissão de CO<sub>2</sub>, principal produto da queima de combustíveis, aumentaram cerca de 11,4 bilhões de toneladas entre 1990 e 2012, atingindo o patamar de 33 bilhões de toneladas em 2012. Isso tem motivado políticas de redução dos níveis de emissão de CO<sub>2</sub>, tais como o Protocolo de Kyoto, e essa emissão é particularmente mais preocupante quando proveniente de fontes não renováveis, como é o caso do petróleo, por gerar um acúmulo no balanço de carbono do meio ambiente e, assim, contribuir para o aumento do efeito estufa.

Além disso, a maioria das reservas de petróleo atualmente conhecidas localizam-se no Oriente Médio (47,7 % do total em 2014, segundo o *BP Statistical Review of World Energy* de 2015), região do mundo constantemente afetada por conflitos geopolíticos que acabam afetando diretamente o preço do barril de petróleo.



**Figura 2.1 – Fornecimento total mundial de energia primária por combustível em megatoneladas equivalentes de petróleo - Mtep (IEA, 2016).**

Em razão destes fatores, vislumbra-se uma mudança a médio e longo prazo na matriz energética mundial, na qual o petróleo deverá ser gradativamente substituído por fontes limpas e renováveis. Nesse contexto, a biomassa residual se apresenta como uma alternativa atrativa porque, ao contrário das reservas de combustíveis fósseis, além de ser abundante e sustentável, também é uma fonte de energia renovável com balanço neutro de carbono (ver Figura 2.2) para a produção tanto de biocombustíveis quanto de produtos químicos de elevado valor agregado (BYKOVA *et al.*, 2012). Segundo HUBER *et al.* (2006), a biomassa de plantas é atualmente a única fonte sustentável de carbono orgânico e os combustíveis derivados da mesma são a única fonte sustentável de combustíveis líquidos, podendo gerar emissões muito menos agravantes para o efeito estufa do que os combustíveis fósseis ou até mesmo neutras se métodos eficientes para a produção de biocombustíveis forem desenvolvidos.



Na maioria dos países nos quais iniciativas para emprego de biocombustíveis estão em curso, os benefícios sociais, e não os de mercado, são muitas vezes a força motriz para aumentar o seu uso. Dentre estes benefícios têm-se (IEA, 2004):

- **Redução na demanda de petróleo.** Biocombustíveis podem substituir os combustíveis fósseis nos veículos de hoje. O etanol pode ser facilmente misturado até um percentual de 10 % na gasolina e utilizado em veículos convencionais movidos a gasolina e o biodiesel pode ser misturado ou até mesmo totalmente substituído pelo diesel de base fóssil e utilizado em veículos convencionais movidos a diesel.

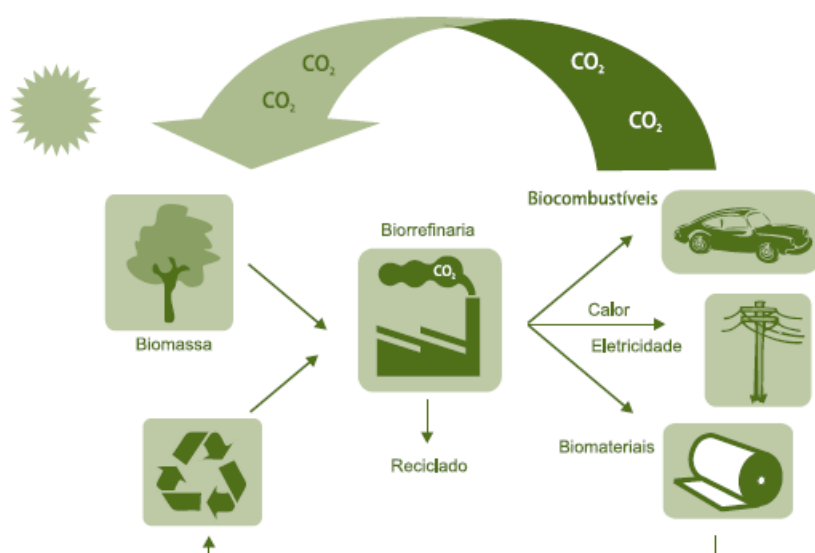


Figura 2.2 – Utilização da biomassa e o ciclo do carbono (BNDES, 2008).

- **Redução na emissão de gases do efeito estufa.** Como mencionado anteriormente e ilustrado na Figura 2.2, o fato do carbono presente nos biocombustíveis ser oriundo da própria natureza e voltar para a mesma pelo processo de fotossíntese das plantas faz com que o balanço de carbono se mantenha neutro, enquanto a utilização de combustíveis fósseis gera um acúmulo no balanço de carbono que reflete no aumento dos níveis de gases causadores do efeito estufa.
- **Melhora na qualidade do ar e redução de lixo.** Biocombustíveis puros ou misturas contendo biocombustíveis e combustíveis fósseis apresentam menores níveis de emissão de monóxido de carbono (CO), dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) e material particulado. Além disso, a produção de biocombustíveis pode diminuir a geração de resíduos por meio de

reciclagem, já que alguns resíduos (ex.: palha e bagaço de cana de açúcar) podem ser usados como fonte de biomassa.

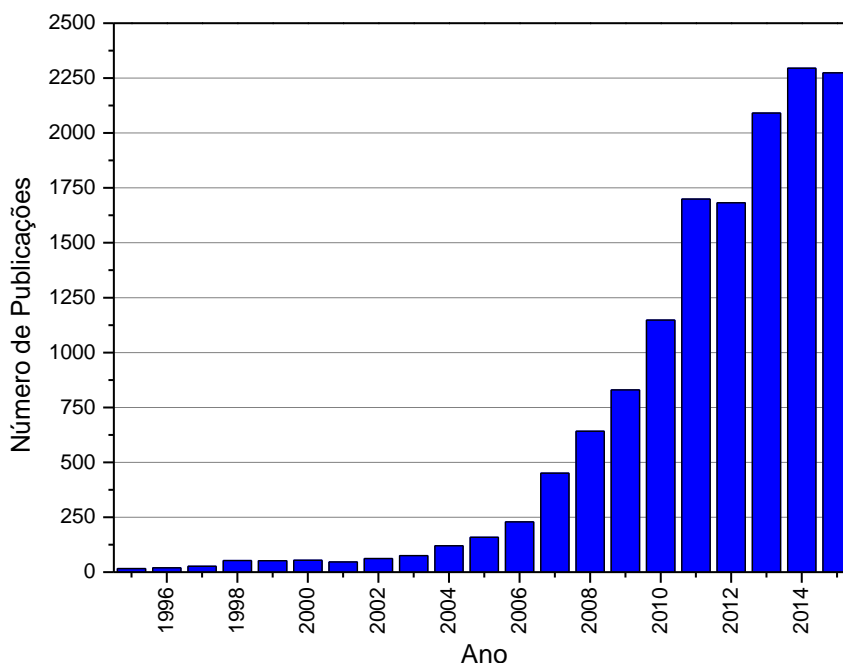
- **Melhor desempenho dos veículos.** O etanol tem um alto número de octanagem e pode ser usado para aumentar a octanagem da gasolina, enquanto o biodiesel pode melhorar a lubricidade e aumentar o número de cetano, melhorando assim o desempenho do combustível.
- **Benefícios na agricultura.** A produção de biocombustíveis a partir de culturas agrícolas (ex.: milho, trigo, soja, cana-de-açúcar) provê aos fazendeiros um produto adicional de mercado, o que pode trazer benefícios para comunidades agrárias. No entanto, a utilização desse tipo material como fonte de biomassa também pode ter um efeito negativo se não for feita de maneira adequada: ela pode desviar a produção dessas culturas de funções como a produção de alimentos e, com isso, aumentar os seus preços, refletindo em um aumento dos preços dos mesmos para o consumidor final.

Em termos de energia, a biomassa pode ser vista como o resultado final do acúmulo da energia solar na Terra. Uma vez que o conceito de energia renovável vem se tornando cada vez mais importante devido às mudanças climáticas globais pelas quais o planeta está passando e levando-se em conta que a biomassa se encontra presente na natureza sob as mais diversas formas (madeira, pó de serragem, grãos, resíduos agrícolas e florestais, resíduos orgânicos, etc.), pode-se dizer que ela apresenta um elevado potencial como fonte de energia renovável tanto em países industrializados quanto em países em desenvolvimento, além de contribuir para alcançar os objetivos do Protocolo de Kyoto no que diz respeito à diminuição das emissões dos gases causadores do efeito estufa (IEA, 1998).

Segundo HUBER *et al.* (2006), o Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA) e o *Oak Ridge National Laboratory* estimaram em 2005 que os Estados Unidos poderiam produzir sustentavelmente  $1,3 \times 10^9$  toneladas de biomassa seca por ano usando suas fontes agrícolas (72 % do total) e florestais (28 % do total) sem comprometer suas demandas de alimento e exportação, quantidade essa que contém energia equivalente a  $3,8 \times 10^9$  boe (barris de óleo equivalente). Ainda foi reportado que, segundo estimativas feitas pela *European Biomass Industry Association* (EUBIA), a Europa, África e América Latina poderiam produzir 8,9, 21,4 e

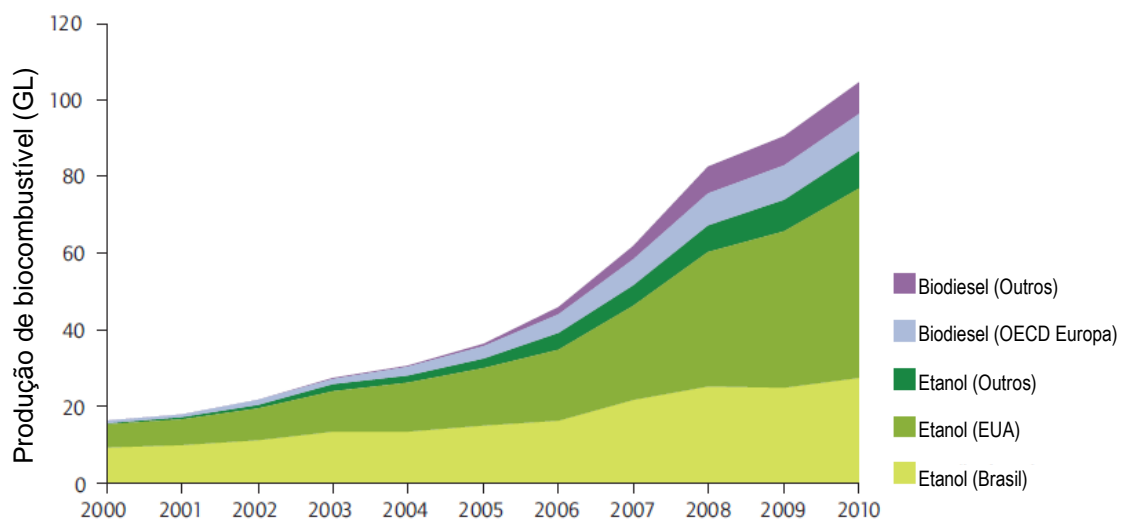
19,9 EJ de biomassa com uma energia equivalente a  $1,4 \times 10^9$ ,  $3,5 \times 10^9$  e  $3,2 \times 10^9$  boe, respectivamente. O IEA (2004) estimou que o potencial energético de biomassa bruta mundial em 2050 estará entre 150 – 450 EJ/ano, ou  $25 \times 10^9$  –  $76 \times 10^9$  boe. Para que se tenha uma noção do que isso quer dizer, fazendo-se uma aproximação grosseira e considerando linear o aumento do fornecimento de energia (Figura 2.1), os valores de 1973 (6101 Mtoe) e 2014 (13699 Mtoe) reportados pelo IEA (2016) levam a uma estimativa de fornecimento de energia de aproximadamente 20000 Mtoe em 2050, que equivalem aproximadamente a  $143 \times 10^9$  boe (o fator de conversão pode variar de 6,5 a 7,9, dependendo do tipo de óleo).

A tecnologia BTL (*Biomass To Liquids*), que, como o próprio nome diz, visa à conversão da biomassa em líquidos, tem ganhado cada vez mais importância e visibilidade no cenário mundial. Isso pode ser visto tanto no aumento do número de trabalhos de pesquisa envolvendo biomassa e biocombustíveis (Figura 2.3) quanto em iniciativas como a da Comunidade Europeia: através de um projeto com o *Energy Research Centre of the Netherlands* (ECN), a mesma vem investindo fortemente na pesquisa BTL visando a aumentar de 2 % para 15 % a utilização de biocombustíveis em sua matriz energética no período 2005 – 2020 (BOERRIGTER, 2006). Segundo o IEA (2008), espera-se que a produção de biocombustíveis pela tecnologia BTL esteja em condições comercialmente viáveis entre 2015 – 2020.



**Figura 2.3 – Número de publicações envolvendo biomassa e biocombustível (Fonte: [www.scopus.com](http://www.scopus.com) – acesso em 26 de setembro de 2016; palavras-chave: *biomass, biofuel*).**

O Brasil tem grande visibilidade mundial no contexto dos biocombustíveis no que diz respeito ao etanol produzido a partir da cana-de-açúcar, tendo a segunda maior produção de biocombustíveis levando-se em conta apenas o etanol (ver Figura 2.4). No entanto, a tecnologia BTL é praticamente inexistente aqui quando se trata de transformação de biomassa residual em biocombustível.



**Figura 2.4 – Produção mundial de biocombustíveis (IEA, 2011).**

Tomando por base apenas a cana-de-açúcar, é possível ter uma noção do potencial agrícola que o Brasil tem para geração de biocombustíveis a partir do processamento de biomassa residual. O histórico de produção de açúcar no Brasil apresenta uma nítida tendência de aumento, principalmente na última década (Figura 2.5), com uma produção de 739.267.042 toneladas em 2013. Se for levado em conta que cada tonelada de cana-de-açúcar processada gera 140 kg de bagaço de cana e mais 140 kg de palha de cana (BNDES, 2003), o total de biomassa residual gerada apenas pelo cultivo e processamento da cana-de-açúcar em 2013 seria de 206.994.772 toneladas.

Atualmente parte do bagaço de cana gerado no processamento da cana-de-açúcar é utilizada para co-geração de energia nas próprias usinas por meio da sua combustão, enquanto a palha de cana não é reaproveitada. Sendo assim, o emprego da tecnologia BTL para processamento dessa biomassa residual não se trata apenas de uma questão de aproveitar melhor o potencial da mesma para produção de biocombustíveis, mas também de conferir valor agregado a matérias-primas que hoje são tratadas como resíduo no Brasil.

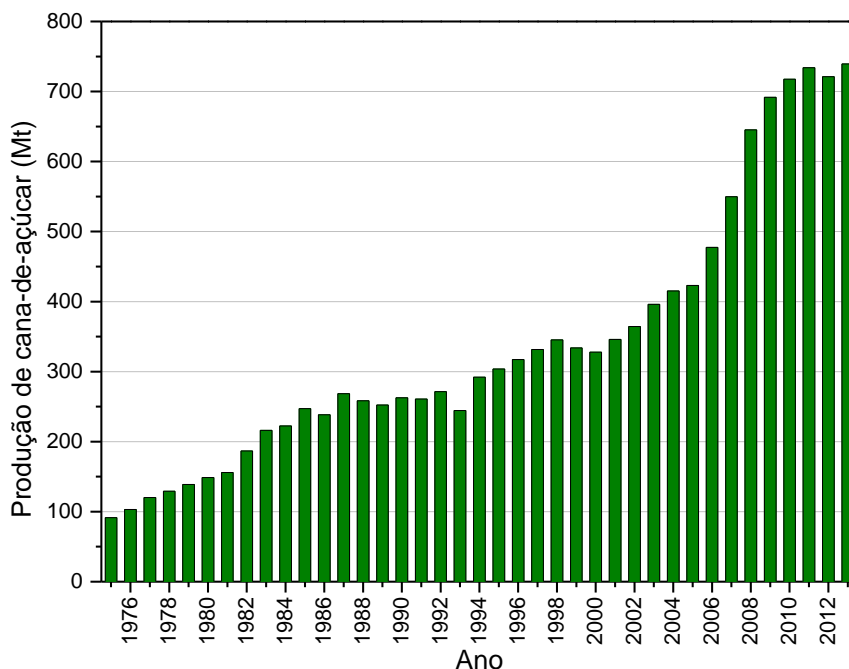


Figura 2.5 – Produção anual de cana-de-açúcar no Brasil (FAO, 2016).

## 2.2. A Biomassa na Produção de Combustíveis

Na seção 2.1 foi mostrada a importância da biomassa enquanto um dos possíveis substituintes do petróleo na mudança esperada para a matriz energética mundial. Uma vez entendido isso, é importante compreender o processo de transformação da biomassa residual em biocombustível para que se conheçam os desafios tecnológicos envolvidos nesse processo, particularmente na tecnologia BTL.

Os processos de transformação da biomassa podem ser classificados em térmicos ou biológicos. Não existem vantagens significativas ao se comparar um tipo e o outro e foi inclusive sugerido na literatura que estes dois tipos de processos podem ser aplicados sinergicamente em biorrefinarias integradas de modo a se ter mais flexibilidade e eficiência (APUD BUTLER *et al.*, 2011). No entanto, uma característica de alguns métodos térmicos que é particularmente interessante para a produção de biocombustíveis é a produção de compostos orgânicos com cadeias mais longas. Assim sendo, a seção a seguir abordará apenas as tecnologias de processamento térmico.

### 2.2.1. Rotas de Processamento Térmico da Biomassa

Como mostrado na Figura 2.6, as rotas de processamento térmico da biomassa podem ser classificadas basicamente em 3 tipos (combustão, gaseificação e pirólise), podendo-se ainda observar que o tipo de produto obtido varia de uma rota para a outra.

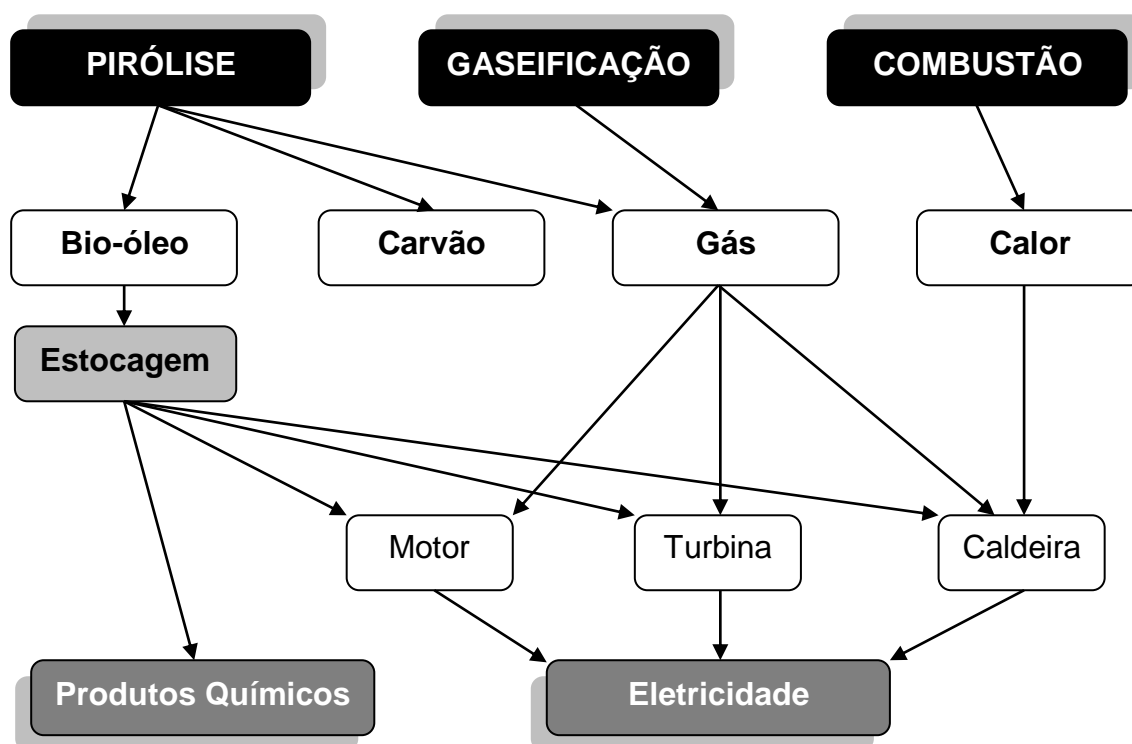


Figura 2.6 – Esquema geral dos métodos de processamento térmico da biomassa e seus produtos (adaptado de BRIDGWATER, 2003).

A combustão é o método mais antigo de utilização da biomassa e consiste basicamente na queima da mesma para geração de calor, sendo por essa razão uma tecnologia de conversão para uso imediato. A vantagem desse método é que se trata de uma tecnologia madura e comercialmente disponível. No entanto, as baixas eficiências obtidas (em torno de 15 % para plantas de pequeno porte, podendo chegar a 30 % em plantas novas e de maior porte) e a geração e descarte de cinzas ainda permanecem como problemas (BRIDGWATER, 2003).

A gaseificação é uma tecnologia cujos princípios básicos são conhecidos desde o século XVIII e cujas primeiras aplicações comerciais foram reportadas em 1830. Antes e durante a Segunda Guerra Mundial, houve um grande desenvolvimento

da gaseificação de biomassa empregando carvão vegetal ou madeira devido à escassez de petróleo, mas com o final da guerra e a comercialização em larga escala de combustíveis fósseis esse tipo de processo foi abandonado. Apenas com as crises energéticas das décadas de 70 e 80 foi que se retomou o interesse pela gaseificação de biomassa (STASSEN, 1995).

A gaseificação pode ser definida como um conjunto de reações termoquímicas na presença de oxigênio, ar e/ou vapor para a produção de uma mistura de gases (normalmente CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>). Este processo ocorre basicamente em 3 etapas: 1) secagem para eliminação de umidade; 2) pirólise para geração de gás, vapores de óleo e alcatrão e resíduo de carvão; 3) gaseificação dos produtos da pirólise. A composição da mistura gasosa depende de diversos fatores tais como composição da alimentação, teor de água, temperatura de reação, extensão da oxidação dos produtos da pirólise, natureza e origem da biomassa.

Como nem todos os produtos da etapa de pirólise são completamente convertidos devido a limitações geométricas do reator e das reações químicas envolvidas, um dos grandes problemas técnicos da gaseificação é a formação de alcatrão contaminante no produto final que, devido às altas temperaturas envolvidas na gaseificação, tende a se tornar refratário e de difícil remoção térmica, catalítica ou física. O gás obtido na gaseificação tem um alto custo envolvido na sua estocagem ou transporte, o que inviabiliza o seu armazenamento. A eficiência de gases quentes do gaseificador (energia total no gás produzido bruto dividido pela energia na alimentação) pode chegar a 95-97 % em alguns tipos de aplicações e até 85 % em termos de eficiência de gás frio. Para a geração de energia, as eficiências atingem até 50 % em plantas de grande porte e 35 % para aplicações de menor porte (BRIDGWATER, 2003).

A pirólise pode ser definida como sendo a decomposição térmica da biomassa na ausência de oxigênio. Apesar de ser um processo que data do antigo Egito (produção do alcatrão empregado na calafetagem de barcos e alguns agentes de embalsamamento) e que foi bastante desenvolvido e empregado na produção de coque e carvão vegetal, a descoberta e início do estudo da tecnologia que leva a um maior rendimento de líquidos (pirólise rápida) ocorreu apenas na década de 80, motivada pela crise energética da época. Por esta razão, é encarada como uma tecnologia mais nova do que a combustão e a gaseificação (MOHAN *et al.*, 2006).

A pirólise leva à formação de gases, líquidos (bio-óleo) e sólidos (carvão), sendo que a fração de cada um deles no produto final depende não só das condições de operação empregadas (Tabela 2.1), mas também do tipo e origem da biomassa.

**Tabela 2.1 – Distribuição típica de produtos (base seca) na pirólise da madeira (BRIDGWATER, 2003).**

Processo	Condições	Líquido (%)	Sólido (%)	Gás (%)
Pirólise Rápida	temperaturas moderadas e baixos tempos de residência.	75	12	13
Carbonização	temperaturas baixas e altos tempos de residência.	30	35	35
Gaseificação	temperaturas altas e altos tempos de residência.	5	10	85

O grande diferencial da pirólise em relação às demais rotas de processamento térmico da biomassa é a elevada produção de líquido, o qual é genericamente chamado de “bio-óleo”. A pirólise rápida, cujas condições de operação visam à maximização da produção de bio-óleo, tem como principal vantagem o fato de ser um método efetivo para densificação da biomassa e permitir a sua descentralização (IEA, 2008). Em outras palavras, a produção de bio-óleo é um meio de separar o local da produção da biomassa do seu local de processamento (descentralização), uma vez que este apresenta uma maior densidade energética que a biomassa original (densificação) e é um portador relativamente barato de energia que permite fácil transporte e estocagem para posterior aplicação em outro tipo de processo (combustível para combustão direta, matéria-prima para extração de produtos químicos em biorefinarias ou fonte para gaseificação e geração de gás de síntese).

Além disso, o combustível produzido a partir do bio-óleo apresenta vantagens ambientais em relação aos combustíveis de origem fóssil (XIU e SHAHBAZI, 2012): não afeta o balanço de carbono do meio ambiente; não gera emissões de SO<sub>x</sub> (quantidades muito baixas de enxofre presentes na biomassa); chega a gerar 50 % menos emissões de NO<sub>x</sub> que o diesel em turbinas a gás; pode favorecer a diminuição de resíduos orgânicos ao ser produzido a partir deles em países que os geram em grande escala.



Por estas razões, a pirólise rápida e os tratamentos necessários para a utilização do bio-óleo em determinadas aplicações (tecnologias BTL) têm sido muito estudados e serão abordados nas sessões a seguir.

### **2.2.2. Pirólise Rápida: A Produção de Bio-óleo**

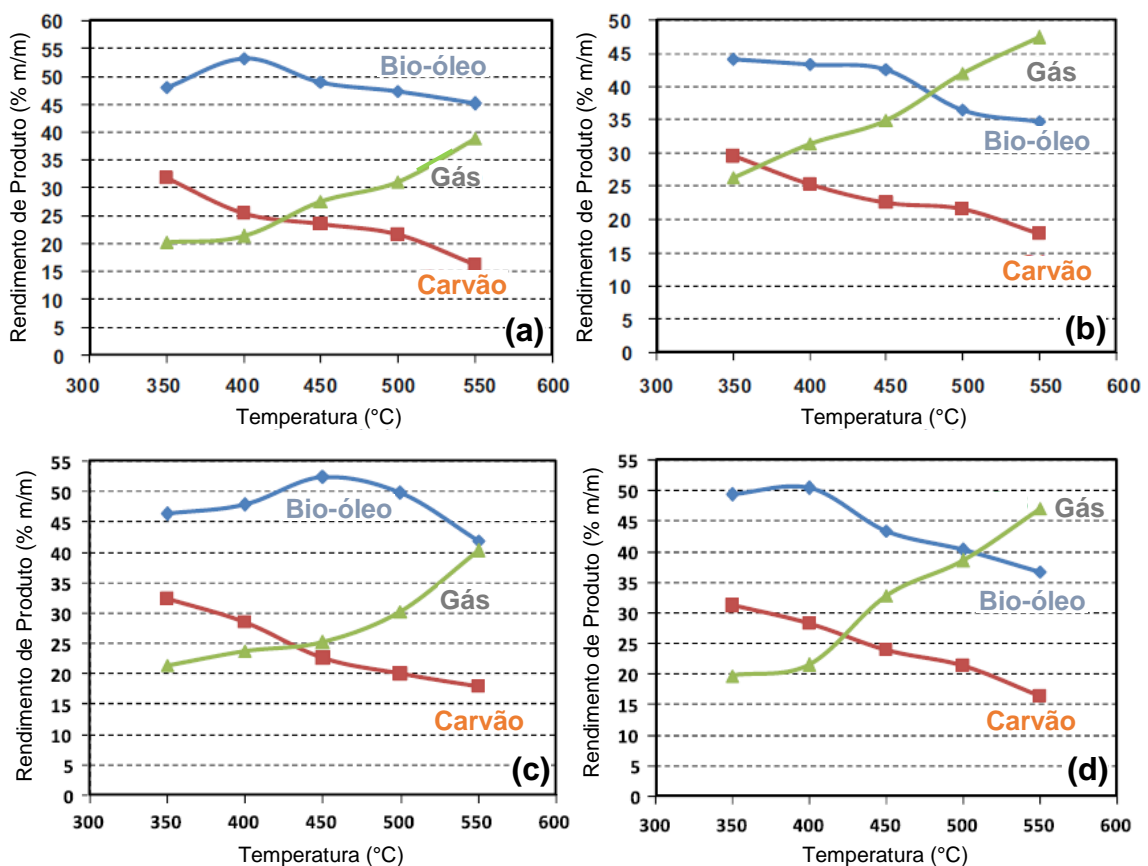
Conforme mostrado na Tabela 2.1, a pirólise rápida consiste na pirólise da biomassa empregando curtos tempos de residência (< 2 s) e temperaturas de reação moderadas ( $\cong 500$  °C), visando à maximização da produção de bio-óleo. Como a mesma ocorre em intervalos de tempo de poucos segundos ou menos, não apenas a cinética das reações químicas desempenha um papel importante, mas também os processos de transferência de calor e massa, assim como os fenômenos de transição de fase. Em linhas gerais, o que ocorre é a rápida decomposição da biomassa em vapores, aerossóis e um pouco de carvão e a posterior condensação dos mesmos após resfriamento para a formação de um líquido marrom escuro que tem em torno de metade do valor de aquecimento de um óleo combustível convencional. (BRIDGWATER, 2003).

Podem ser encontrados na literatura vários trabalhos desenvolvidos com o objetivo de estudar o efeito das diferentes variáveis de operação tanto no rendimento para bio-óleo quanto nas características do bio-óleo obtido. AKHTAR e AMIN (2012) publicaram um *review* abordando o efeito de cada um dos parâmetros de operação da pirólise (temperatura, tempos de residência do vapor, tamanho das partículas na alimentação, taxas de aquecimento da biomassa, gás de arraste, tipo de biomassa, presença de matéria mineral / íons metálicos e teor de umidade inicial da biomassa), elucidando as melhores condições para maximizar a obtenção de bio-óleo. De maneira geral, pode-se dizer que os aspectos essenciais para favorecer o rendimento de líquidos são (BRIDGWATER, 2003):

- Altas taxas de aquecimento e transferência de calor na interface de reação, o que normalmente requer a alimentação de uma biomassa finamente moída;
- Temperaturas de reação cuidadosamente controladas em torno de 500 °C e temperatura da fase vapor entre 400-450 °C;

- Curtos tempos de residência (normalmente menores que 2 s);
- Rápido resfriamento dos vapores da pirólise para a geração de bio-óleo.

Em trabalhos como o de PATTIYA *et al.* (2012) é fácil observar que, mesmo com as variações devidas à mudança da biomassa empregada, o comportamento geral no que tange aos rendimentos de sólidos (carvão), líquidos (bio-óleo) e gases tende a ser o mesmo. Nota-se que, para uma mesma velocidade espacial, o aumento e a diminuição da temperatura tendem a aumentar respectivamente os rendimentos de gás e carvão, enquanto a formação de bio-óleo normalmente apresenta uma temperatura intermediária na qual a sua produção é maximizada.



**Figura 2.7 – Rendimentos em base seca de sólidos (carvão), líquidos (bio-óleo) e gases em função da temperatura na pirólise rápida de (a) palha de cana, (b) bagaço de cana, (c) talo de mandioca e (d) rizoma de mandioca (PATTIYA *et al.*, 2012).**

Outro fator que tem sido bastante avaliado em estudos sobre pirólise é o tipo de reator empregado. Segundo BUTLER *et al.* (2011), dos tipos de reatores estudados, os que são reportados como sendo mais promissores para aplicações em escala de produção comercial são os de leito fluidizado borbulhante (*bubbling fluidised bed - BFB*) e leito fluidizado circulante (*circulating fluidised beds - CFB*). Existem, ainda, outras configurações de reator estudadas tais como reatores de cone rotativo (*rotary cone reactor – RCR*), reatores Auger e reatores ablativos. Na Tabela 2.2 é apresentado um apanhado geral dos desenvolvimentos na pirólise rápida, sendo listadas algumas empresas que trabalham com esse tipo de tecnologia e o tipo de reator empregado.

**Tabela 2.2 – Visão geral dos desenvolvimentos da pirólise rápida (BUTLER *et al.*, 2011).**

<b>Companhia</b>	<b>Reator</b>	<b>Desenvolvimentos</b>
Dynamotive	BFB	Diversas unidades, sendo a maior de 200 tpd instalada em West Lorne (Canadá).
Ensyn	CFB	Diversas unidades, sendo a maior de 100 tpd em Renfrew (Canadá). Anúncio da construção de uma planta de 400 tpd com a Tolko Industries LTD. Anúncio da construção de 9 plantas na Malásia até 2015.
Biomass Eng.	BFB	Instalação de 4,8 tpd (Reino Unido).
Pytec	Ablativo	Planta de 6 tpd (Alemanha).
BTG	RCR	Anúncio de planta de 120 tpd em Hengelo (Holanda). Produção de bio-óleo, eletricidade e ácidos orgânicos.
B-O H N.V	RCR	Maior planta de 12 tpd. Construção de 2 plantas de 5 tpd em andamento na Holanda e na Bélgica.
KIT/Lurgi	Auger	Planta de 12 tpd em Karlsruhe (Alemanha).
ARBI-Tech	Auger	Planta de 50 tpd a ser comissionada em breve.
ROI	Auger	4 unidades, a maior sendo de 4,8 tpd.
Agri-Term	BFB	3 unidades construídas de 1-10 tpd.
Anhui Yineng	FB	3 unidades de 14 tpd construídas (China).
Melso Consort	CFB	Planta piloto de 7,2 tpd em Tampere (Finlândia).

O produto de principal interesse da pirólise rápida, o bio-óleo, é um líquido de coloração marrom escura, odor enfumaçado e composição elementar semelhante à da biomassa de origem. Trata-se de uma mistura complexa de compostos orgânicos e uma porção de água oriunda tanto da umidade original da biomassa quanto das reações de desidratação que ocorrem durante a pirólise. Estes compostos formam uma mistura multicomponente composta de moléculas de diferentes tamanhos que são oriundos primariamente das reações de depolimerização e fragmentação dos 3 compostos chave que constituem a biomassa: celulose, hemicelulose e lignina. Para que se tenha uma noção do grau de complexidade dessa mistura, são apresentados na Tabela 2.3 os compostos que puderam ser identificados por cromatografia gasosa nos bio-óleos obtidos a partir da pirólise rápida da palha e bagaço de cana-de-açúcar e do talo e rizoma da mandioca.

**Tabela 2.3 – Compostos presentes em bio-óleos oriundos de diferentes fontes de biomassa e identificados por cromatografia gasosa (PATTIYA *et al.*, 2012).**

Composto	Porcentagem da área do pico cromatográfico (%)			
	<i>Cana-de-açúcar</i>		<i>Mandioca</i>	
	Palha	Bagaço	Talo	Rizoma
2-Butanona	0,37	1,04	0,87	0,51
Ácido Fórmico	0	0,21	0,64	0
Ácido Acético	11,68	12,25	16,29	16,54
1-hidroxi, 2-Propanona	7,77	7,02	7,73	8,63
Tolueno	0	0,51	0,3	0,22
3-hidroxi, 2-Butanona	0,57	0,45	0,29	0,27
Ácido Propanóico	1,23	0,93	0,81	0,76
Ciclopentanona	0,42	0,78	0,55	0,46
1-Hidroxi, 2-butanona	1,43	1,22	0,59	0,84
3-Hidroxipropanal	0,67	0,45	1,48	1,09
o-Xileno	0	0,29	0	0,13
3-Furaldeído	0,24	0	0	0,26
Furfural	4,73	0,21	0,37	2,31
Ciclohexanona	0,11	0,46	0,17	0,15
Estireno	0,22	0,19	0,11	0,06
3-Metil, Ciclopentanona	0,11	0,44	0	0
Ácido Butanóico	0,84	0,33	0,75	0,58

3-metil-furano	4,73	0	4,73	1,78
2-Furanometanol	1,03	1,75	0,66	0,74
1-(Acetiloxi), 2-Propanona	3,33	1,28	1,21	1,29
2-metil, 2-Ciclopenten-1-ona	0	2,17	1,32	1,49
1-(2-Furanil), etanona	0,52	0	0,4	0,44
2-Ciclopenteno-1,4-diona	0	0	0,23	0,13
Ácido Pentanóico	0,21	0,16	0	0
Benzaldeído	0,42	0,56	0,47	0,27
2,5-Hexanodiona	0,48	0,25	0	0
5-Metil, 2-furanocarboxaldeído	0,67	0,23	0,5	0,35
3-Metil, 2-ciclopenten-1-ona	2,24	2,29	1,5	1,58
Butirolactona	1,05	1,03	0,71	0,54
2(5H)-Furanona	0	0	1,36	1,58
5-Metil, 2(5H)-Furanona	0	0	0,44	0,33
2-Hidroxi-3-metil, 2-Ciclopenten-1-ona	6,54	3,26	3,81	4,45
2-Metil, benzofurano	0	1,28	0	0,14
Fenol	5,66	6,47	2,44	2,68
2-Metóxi, fenol	1,6	4,47	2,78	4,93
2-Metil, fenol	2,12	2,61	1,88	2
Maltol	0	0,38	0,41	0,38
2,6-Dimetil, fenol	1,66	1,31	0	1,19
2,5-Dimetil, fenol	0,58	0	2,02	0,41
Naftaleno	0	0,59	0,2	0,09
5-(Hidroximetil), 2-furanocarboxaldeído	0	0	0,83	0
4-Metil, fenol	5,83	3,13	2,47	2,16
3-Metil, fenol	0	2,41	1,93	2,04
2-Metóxi-4-metil, fenol	0,76	1,05	1,46	2,4
2-Etil, fenol	0	2,21	0	1,04
2,3-Dimetil, fenol	1,55	1,98	2,02	1,95
2,3,5-Trimetil, fenol	0,19	0,31	0,29	0,27
3-Etil, fenol	8,82	7,86	0,73	0,57
2,4-Dimetil, fenol	0,48	0,62	0,3	0,41
4-Etil-2-metóxi, fenol	2,17	2,9	1,25	2,03
2,4,6-Trimetil, fenol	0,35	0,35	0,75	0,1
2-Metóxi-4-vinilfenol	0	4,74	1,68	2,85
1-Trideceno	0,7	0,61	0,64	0
Eugenol	0,75	0,69	1,26	2,14
2-Metóxi-4-propil, fenol	0	0,18	0,27	0,51
1,2-Benzenodiol	4,82	1,76	5,73	2,12
2,6-Dimetóxi, fenol	1,58	3,16	1,78	3,67

2-Metóxi-4-(1-propenil), fenol	0	0,46	0	0
4-Metil, 1,2-Benzenodiol	0,45	0,22	3,72	0,24
4-(2-propenil), fenol	1,68	0,59	0	0
2-Metóxi-4-(1-propenil)-,(E), fenol	1,13	1,96	3,33	6,19
Vanilina	2,07	1,14	3,09	2,53
Hidroquinona	2,71	1,52	1,72	0,98
1-(4-hidroxi-3-metoxifenil), etanona	0	0	2,26	1,7
2,6-Dimetóxi-4-(2-propenil), fenol	0,5	0,81	1,12	2,96
4-Hidroxi-3,5-dimetóxi, benzaldeído	0	0	0,86	1,01
1-(4-Hidroxi-3,5-dimetoxifenil), etanona	0,21	0,18	0,47	0,53
Ácido n-Hexadecanóico	0	2,27	2,03	0

Quando se faz uma comparação entre o óleo combustível de origem fóssil e o bio-óleo, nota-se que apesar de ambos serem chamados genericamente de óleos e o segundo ser cotado como um dos substituintes do primeiro na produção de combustíveis, ambos apresentam diferenças entre si, algumas delas significativamente relevantes. Neste sentido, cabe ressaltar que o bio-óleo pode ser considerado não exatamente um óleo, mas sim uma microemulsão na qual a fase contínua é uma solução aquosa de produtos da decomposição da holocelulose, a qual estabiliza a fase descontínua das macro-moléculas de lignina pirolítica através de mecanismos como pontes de hidrogênio (BRIDGWATER, 2003). Na Tabela 2.4 são apresentadas algumas características físico-químicas típicas do bio-óleo obtido pela pirólise rápida da madeira e do óleo combustível pesado.

**Tabela 2.4 – Propriedades típicas do bio-óleo de pirólise de madeira e de óleo combustível pesado (CZERNICK e BRIDGWATER, 2004).**

Propriedade	Bio-óleo	Óleo Combustível
Teor de umidade (%)	15 – 30	0,1
pH	2,5	-
Densidade específica	1,2	0,94
Composição elementar (%)		
C	54 – 58	85
H	5,5 – 7,0	11
O	35 – 40	1,0
N	0 – 0,2	0,3
cinzas	0 – 0,2	0,1
HHV <sup>a</sup> (MJ/kg)	16 – 19	40
Viscosidade a 50 °C (cP)	40 – 100	180
Teor de sólidos (% m/m)	0,2 – 1	1
Resíduo de destilação (% m/m)	até 50	1

<sup>a</sup> Valor maior de aquecimento ou valor calorífico bruto.

Dentre as diferenças entre o bio-óleo e o óleo combustível, o maior teor de umidade, alta viscosidade, alto teor de cinzas, alta corrosividade (acidez) e o alto teor de oxigênio são indesejáveis para aplicações como combustível (XIU e SHAHBAZI, 2012), particularmente a última delas. Segundo CZERNICK e BRIDGWATER (2004), o oxigênio está presente na maioria dos 300 compostos que já foram identificados no bio-óleo e a sua presença é a causa primária das diferenças de propriedades e comportamento observados entre bio-óleos de pirólise e óleos combustíveis. O alto teor de oxigênio resulta numa menor densidade energética (menos da metade do valor convencional para combustíveis convencionais), na imiscibilidade em combustíveis convencionais e principalmente na instabilidade do bio-óleo. Como pode ser visto na Tabela 2.5, apesar da fonte de biomassa e as condições de operação gerarem algumas diferenças nas características dos bio-óleos obtidos, os altos teores de oxigênio são uma realidade para todos eles.

**Tabela 2.5 – Composição média do bio-óleo obtido de diferentes fontes de biomassa (adaptado de BUTLER *et al.*, 2011).**

Fonte de Biomassa	Composição do Bio-óleo (% m/m)				
	Umidade	Cinzas	C	H	O
<b>MADEIRA</b>					
Albizia	-	1,8	46	6	46
Faia	-	0,7	47	6	46
Eucalipto	7,6	0,4	50	6	44
Iroko	-	3,5	43	5	47
Lariço	9	0,2	51	7	42
Mallee	-	0,5	48	6	45
Carvalho Branco	10	2	50	6	43
<b>RESINOSAS</b>					
Pinho	11	0,2	47	6	46
Asbeto	-	0,4	48	6	45
<b>CULTURAS ENERGÉTICAS</b>					
Capim-amarelo	10	3,1	46	6	49
Phleum Pratense	3,9	3,2	47	6	46
<i>Miscanthus</i>	8	10	48	6	46
Campim-elefante	8,3	4,3	45	6	50
Salgueiro	7,8	1,3	48	6	46
<b>RESÍDUOS</b>					
Palha de Cevada	8,8	5,8	48	6	45
Caroço de Milho	2	1,6	43	6	48
Resíduo de Floresta (marrom)	4,9	3,8	51	6	43
Resíduo de Floresta (verde)	8,1	2,1	51	6	42
Caule de Milho	8	8	49	6	43
Casca de Arroz	9	16	53	7	38
Palha de Arroz	7	9	43	6	49
<b>LIXOS</b>					
Casca de Noz de <i>Jatropha</i>	-	3	50	7	38
Cachos de Frutas Vazios	8	5	49	6	38
<b>MICRO ALGAS</b>					
Undaria	9,5	26	34	5	57
Lamira	8	29	30	5	62
<i>Porphyra</i>	6	10	40	5	47



Em função do que foi apresentado, fica claro que, apesar do potencial para substituir os combustíveis fósseis como “combustível limpo”, o bio-óleo apresenta uma qualidade inferior enquanto combustível e, por essa razão, precisa passar por uma melhoria para se tornar adequado. Na Tabela 2.6 são apresentados os principais tratamentos usados para fazer o beneficiamento de bio-óleos.

Dos métodos apresentados na Tabela 2.6, o hidrotreatamento (HDT) visa especificamente à remoção do oxigênio. Uma vez que esse tipo de tecnologia já é madura e bastante empregada em escala industrial no tratamento de frações do petróleo, a aplicação desse tipo de tecnologia ao bio-óleo poderia viabilizar a utilização de refinarias para fazer o beneficiamento do bio-óleo. Na seção a seguir, o hidrotreatamento e sua aplicação no beneficiamento do bio-óleo serão abordados com mais detalhes.

**Tabela 2.6 – Descrição, caracterização e viabilidade das técnicas atuais de beneficiamento de bio-óleo (XIU e SHAHBAZI, 2012).**

Método de Beneficiamento	Condições de Tratamento / Exigências	Mecanismo de Reação / Descrição do Processo	Prós	Contras
Hidrotretamento / hidrorefinamento	Condições brandas ( $\cong 500$ °C / baixas pressões), compostos necessários: $H_2/CO$ , catalisador (ex.: CoMo, NiMo, HZSM-5)	Hidrogenação sem craqueamento simultâneo (eliminação de N, O e S como $NH_3$ , $H_2O$ e $H_2S$ )	Rota mais barata e já comercializada	Elevada desativação do catalisador (coqueamento e sinterização hidrotérmica) e baixa qualidade do combustível obtido
Hydrocraqueamento / hidrogenólise / craqueamento catalítico	Condições severas (> 350 °C, 100 – 2000 Psi), compostos necessários: $H_2/CO$ , solventes doadores, catalisador (ex.: $Ni/Al_2O_3-TiO_2$ )	Hidrogenação com craqueamento simultâneo Destrutivo (resulta em produtos de menor peso molecular)	Produz grandes quantidades de produtos leves	Precisa de equipamentos complexos, custos excessivos, desativação do catalisador, entupimento do reator
Fluido sub-/super-crítico	Condições brandas, necessário solventes orgânicos como álcool, acetona, acetato de etila, glicerol	Promove a reação pelas suas propriedades únicas de transporte: difusividade semelhante à de gás e densidade semelhante à de líquido, por isso dissolve materiais não solúveis tanto nas fases líquida quanto gasosa do solvente	Maior rendimento de óleo, melhor qualidade do combustível (menores viscosidade e teor de oxigênio)	Solvente caro
Adição de solvente (adição direta de solvente ou esterificação do óleo com álcool e catalisadores ácidos)	Condições brandas, necessário solventes polares como água, metanol, etanol e furfural	Reduz a viscosidade por 3 mecanismos: (1) diluição física; (2) diluição molecular ou mudança da microestrutura do óleo; (3) reações químicas como esterificação ou acetalação	A aproximação mais prática (simplicidade, baixo custo de alguns solventes e seus efeitos benéficos nas propriedades do óleo	Mecanismos envolvendo a adição do solvente ainda não são muito bem conhecidos
Emulsificação / emulsões	Condições brandas, necessário surfactante (ex.: CANMET)	Combina diretamente com o diesel. Bio-óleo é miscível com combustível diesel com a adição de surfactante	Simplex, menos corrosivo	Requer alta energia para a produção
Reforma a vapor	Altas temperaturas (800 – 900 °C), necessário catalisador (ex.: Ni)	Reforma a vapor catalítica + reação de deslocamento gás-água	Produz $H_2$ como uma fonte de energia limpa	Complicado, requer reatores estáveis, confiáveis e totalmente desenvolvidos
Extração de químicos do bio-óleo	Condições brandas	Extração por solvente, destilação ou modificação química	Extrai produtos químicos valiosos	Ainda necessários baixos custos de separação e técnicas de refino

### **2.2.3. HDT de Bio-óleo: Beneficiamento para Aplicação como Biocombustível**

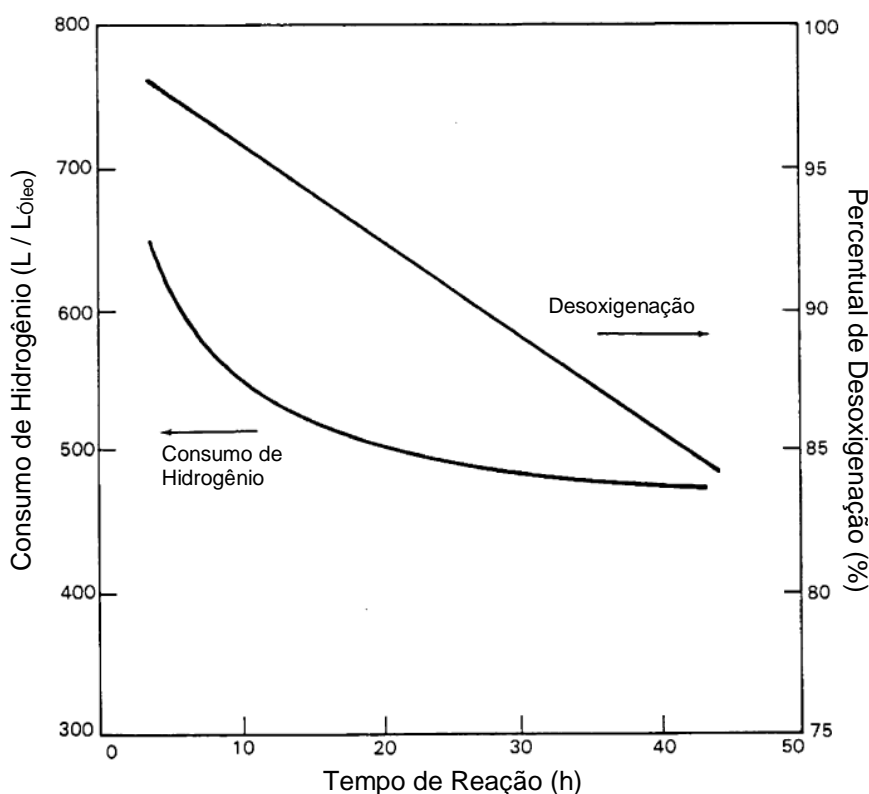
O hidrotratamento (HDT) consiste na remoção de heteroátomos de moléculas orgânicas a partir da sua reação com hidrogênio e que normalmente ocorre na presença de um catalisador. Atualmente, esta tecnologia tem sua maior aplicação industrial no tratamento de correntes de processamento de petróleo para a remoção principalmente de heteroátomos de enxofre (hidrodessulfurização – HDS) e nitrogênio (hidrodesnitrogenação – HDN). Considerando que o maior impeditivo da aplicação do bio-óleo como biocombustível são os seus altos teores de oxigênio, esse tipo de tecnologia surge como uma alternativa para promover o seu beneficiamento a partir da remoção de heteroátomos de oxigênio (hidrodesoxigenação – HDO) dos compostos presentes no bio-óleo.

A diferença entre o hidrotratamento das correntes de petróleo e de bio-óleo consiste na importância da reação de HDO para o segundo. Uma vez que o grande problema das correntes de petróleo são os compostos contendo enxofre (ex.: mecaptanas e sulfetos) e nitrogênio (ex.: pirróis e piridinas), o estudo de reações de HDO recebeu atenção limitada na literatura até o início das pesquisas avaliando a HDO de óleos derivados da biomassa. Nos últimos 20 anos, houve um aumento do interesse neste tipo de estudo, como pode ser visto em alguns *reviews* mais recentes. Em muitos casos, o foco tem sido estudar a química envolvida no hidrotratamento catalítico de moléculas modelo oxigenadas que sejam representativas do bio-óleo, tais como fenóis e éteres aromáticos (ELLIOTT, 2007).

Um dos primeiros trabalhos representativos no estudo de HDO de bio-óleo foi realizado por BAKER e ELLIOTT (1988). Cargas reais de bio-óleo foram submetidas a condições de HDT características do tratamento de frações de petróleo, empregando diferentes catalisadores comerciais de HDT (CoMo e NiMo suportados em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e zeólita Y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Foi observado que os catalisadores comerciais eram ativos para a remoção de oxigênio por HDO, chegando a atingir níveis de oxigênio adequados para utilização do bio-óleo tratado como combustível. No entanto, para a carga com maiores teores de umidade (29,0 %) e oxigênio (52,6 %), foi observada uma desativação acentuada do catalisador nas condições empregadas. Além disso, em um

teste de estabilidade de 48 horas feito com o catalisador mais ativo e uma carga com menores teores de umidade (5,1 %) e oxigênio (16,3 %), o problema da desativação também foi observado (Figura 2.8). Os autores relataram que a desativação inicialmente observada foi devida à formação de coque sobre o catalisador, como haviam observado em testes anteriores nas primeiras 10 horas de reação. Além disso, foi levantada como hipótese para a desativação em longo prazo uma contaminação do catalisador pelos metais presentes nas cinzas (3,0 %) da carga de bio-óleo (principalmente pela contaminação com sódio).

Uma terceira hipótese, que não foi levantada pelos autores, seria a ocorrência de sinterização hidrotérmica. A sinterização é um dos mecanismos através do qual o catalisador sofre desativação, e a mesma é favorecida pelo aumento de temperatura e normalmente acelerada pela presença de vapor d'água. Levando-se em conta os níveis de umidade das cargas tratadas e o fato de reações de HDO terem a água como subproduto, é possível que o vapor d'água presente no meio reacional (oriundo da umidade das cargas e gerado pela reação de HDO das mesmas) tenha favorecido a ocorrência de sinterização e, conseqüentemente, a desativação do catalisador.



**Figura 2.8 – Teste de estabilidade de catalisador comercial  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  na reação de HDO de uma carga real de bio-óleo a 400 °C, 13,8 MPa e LHSV = 0,1 (BAKER e ELLIOTT, 1988).**

ELLIOTT (2007) fez uma extensa revisão acerca dos desenvolvimentos no hidrotratamento de bio-óleos ao longo dos últimos 25 anos, e trabalhos como o *review* publicado por BULUSHEV e ROSS (2011) sobre pirólise e gaseificação de biomassa para produção de combustíveis normalmente dedicam uma parte do mesmo ao beneficiamento do bio-óleo por HDT. Pode-se observar que vários catalisadores têm sido testados nesse tipo de sistema, desde os usualmente empregados em HDT de frações de petróleo a outros que visam a contornar o problema da desativação observada nestes.

Em um trabalho desenvolvido na *Univeristé Catholique de Louvain* - UCL em 1995 (APUD ELLIOTT, 2007), foi relatado que a formação de coque observada nos catalisadores convencionais de HDT está relacionada ao uso da alumina como suporte, principalmente na presença de moléculas contendo mais de um átomo de oxigênio, tais como catecóis e guaiacóis. Levando isso em consideração, catalisadores CoMo e NiMo foram preparados substituindo a alumina por carvão e testados na HDO de uma série de moléculas modelo (catecol, guaiacol, fenol, 4-metil acetofenona, decanoato de etila e p-cresol). Foi observado que, de uma maneira geral, a hidrodesoxigenação de grupos carbonila, carboxila e metoxila é maior para os catalisadores suportados em alumina. No entanto, a recuperação dos produtos em uma proporção próxima à estequiométrica indicou que a troca do suporte desfavoreceu a formação de coque.

Podem ser encontrados alguns estudos na literatura empregando catalisadores à base de metais nobres em substituição aos catalisadores CoMo e NiMo. Em um trabalho desenvolvido na *Texas A&M University* em 1987 (APUD ELLIOTT, 2007), uma carga de bio-óleo de pinho foi hidrotratada com catalisadores suportados (alumina e carvão) de Pt, Pd, Ru, Rh, Re e níquel Raney e tiveram seu desempenho comparado com catalisadores CoMo, NiMo e NiW sulfetados. Foi observado que os catalisadores à base de metais nobres são muito mais ativos, no entanto apresentam uma maior formação de gases em relação aos catalisadores convencionais de HDT. Foi relatado ainda que a utilização do carbono como suporte para os metais nobres favoreceu a formação de gases. Em 2009, Wildschut *et al.* publicaram um trabalho comparando a utilização de diferentes catalisadores à base de metais nobres (Ru/C, Ru/TiO<sub>2</sub>, Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt/C, Pd/C) com catalisadores convencionais sulfetados no hidrotratamento de bio-óleo, sendo observado que o catalisador Ru/C apresentou uma

atividade superior em relação ao rendimento de líquido e nível de desoxigenação (APUD BULUSHEV e ROSS, 2011).

A busca por catalisadores mais ativos e resistentes à desativação no hidrotratamento de bio-óleo, seja de cargas reais ou de moléculas modelo, tem refletido no aumento do número de trabalhos publicados na literatura sobre o assunto. Analisando o banco de dados do *Scopus*, pode-se observar um aumento do número de trabalhos publicados envolvendo as palavras “*bio-oil*”, “*HDO*” e “*catalyst*” (1 publicação em 2005 contra 25 publicações em 2015). Isto mostra que a busca por melhores catalisadores para este tipo de sistema é um assunto atual e ainda em voga. Uma classe de materiais que tem se destacado nos últimos anos como bons catalisadores de HDT e que já apresenta alguns resultados promissores em reações de HDO de moléculas modelo de representativas de bio-óleo são os fosfetos de metais de transição.

## 2.3. Fosfetos de Metais de Transição

### 2.3.1. Classificação, Propriedades Gerais e Síntese

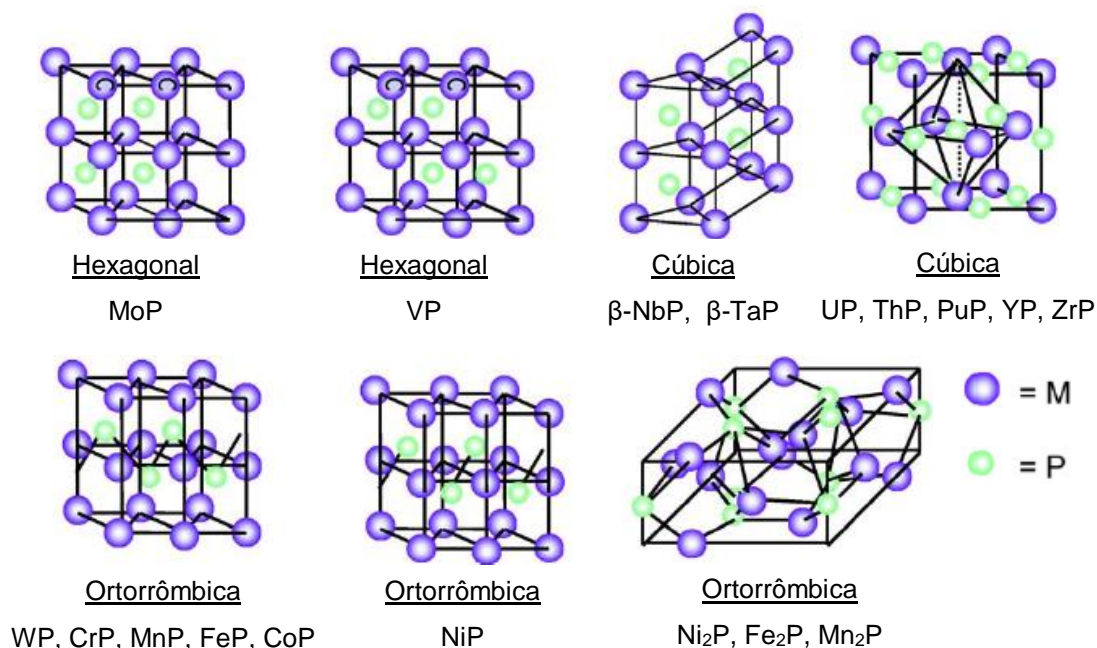
Fosfetos metálicos são compostos oriundos da reação entre um dado metal e o fósforo, o qual pode reagir com a maioria dos elementos da tabela periódica. O tipo de ligação existente nestes compostos pode ser tanto iônica (metais alcalinos e alcalinos terrosos) quanto covalente (metais de transição e elementos do grupo principal) e a sua classificação, proposta por Corbridge em 1974 (APUD AMORIM, 2005), pode ser feita com base na razão metal/fósforo (Me/P) dos mesmos:

- Fosfetos metal-ricos ( $Me > P$ );
- Monofosfetos ( $Me = P$ );
- Fosfetos fósforo-ricos ( $Me < P$ );
- Fosfetos iônicos.

Uma vez que apenas os fosfetos metal-ricos e monofosfetos apresentam propriedades de materiais metálicos e que os fosfetos fósforo-ricos são

semicondutores consideravelmente menos estáveis, apenas os dois primeiros serão abordados nesta revisão. Estes compostos basicamente apresentam propriedades físicas semelhantes às de compostos metálicos tais como carbetos, nitretos, boretos e silicetos, ou seja, são bons condutores térmicos e elétricos (resistividade < 200  $\mu\Omega$  cm), densos e duros (microdureza  $\cong$  600 kg mm<sup>-2</sup>) e apresentam elevada estabilidade térmica (ponto de fusão > 1020 °C) e química (OYAMA, 2003).

Apesar da semelhança em termos de propriedades físico-químicas, os fosfetos diferem significativamente dos carbetos e nitretos em termos de estrutura cristalina, e isso pode ser explicado a partir da comparação dos raios atômicos dos átomos de carbono, nitrogênio e fósforo. Observa-se que, no caso dos carbetos e nitretos, os átomos de carbono e de nitrogênio localizam-se nos interstícios da rede cristalina formada pelos átomos metálicos, formando preferencialmente estruturas do tipo cúbica de face centrada, hexagonal simples e hexagonal compacta, enquanto nos fosfetos as estruturas cristalinas obtidas normalmente são derivadas de combinações de prismas triangulares nos quais os átomos de fósforo encontram-se no centro (ver Figura 2.9). Ao fazer uma comparação entre os raios atômicos do carbono (0,071 nm), do nitrogênio (0,065 nm) e do fósforo (0,109 nm), nota-se que os dois primeiros são, além de semelhantes, muito menores que o terceiro. Segundo Aronsson *et al.* (APUD OYAMA, 2003), o maior raio do fósforo desfavorece a formação de uma coordenação octaédrica ao seu redor e por isso as estruturas obtidas são diferentes.



**Figura 2.9 – Estruturas cristalinas de alguns fosfetos de metais de transição (adaptado de OYAMA *et al.*, 2009).**

Fosfetos podem ser sintetizados por diferentes métodos, dentre os quais se podem citar (STINNER, 2001):

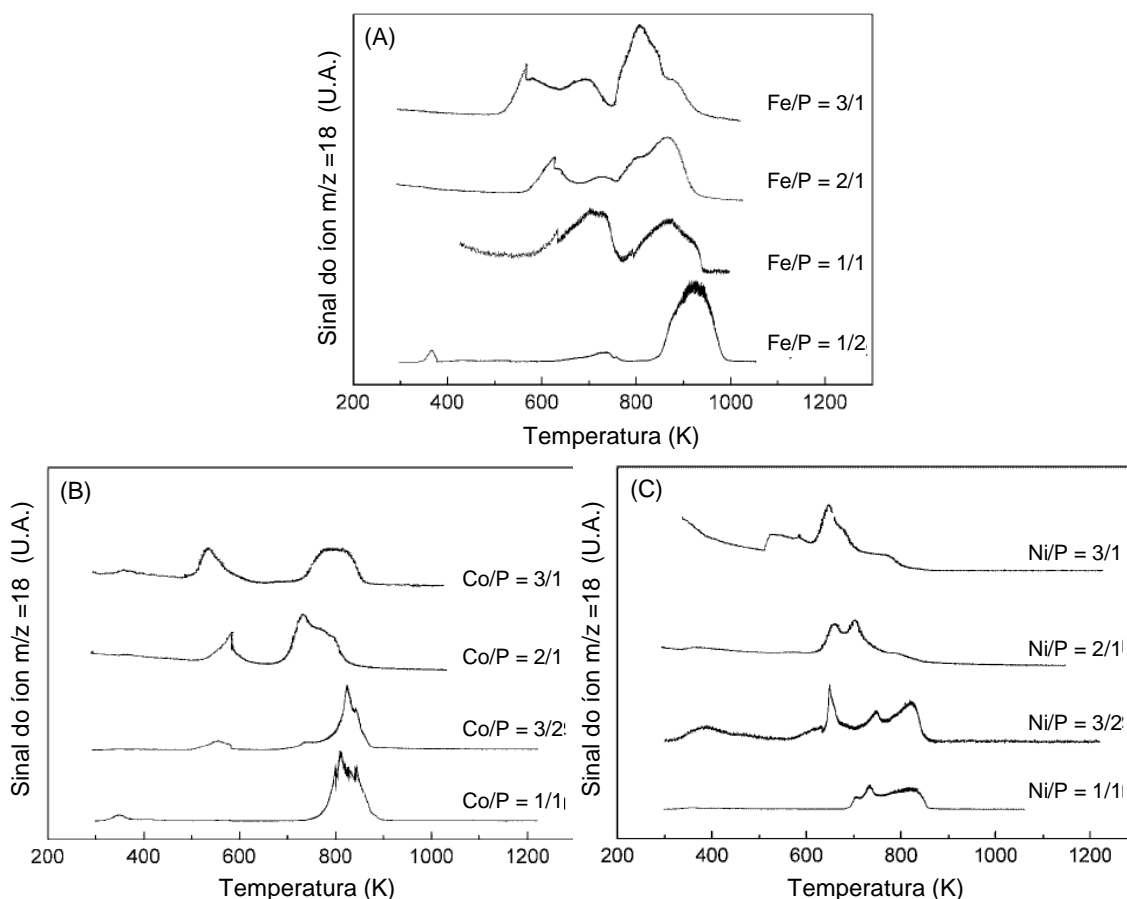
- Reação direta entre fósforo e o metal;
- Eletrólise de sais fundidos;
- Redução química;
- Reação de metátese (dupla troca);
- Deposição química a vapor;
- Deposição eletrolítica e não-eletrolítica;
- Redução com programação de temperatura (TPR) de fosfatos.

A maioria dos métodos citados envolvem altas temperaturas de síntese, gerando por isso materiais com baixos valores de área específica. Além disso, apenas o último permite a preparação de materiais suportados, sendo esta a sua principal vantagem em relação aos demais para a síntese de catalisadores. De um modo geral, este método divide-se nas seguintes etapas: 1) adição do fósforo a um nitrato do metal cujo fosfeto deseja-se obter, normalmente na forma de um precursor que possa ser termicamente decomposto (ex.:  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ); 2) secagem e calcinação do precursor obtido; 3) TPR do produto da calcinação para a obtenção do fosfeto. Dois aspectos relevantes dessa metodologia de síntese são a necessidade de se empregar uma quantidade de fósforo acima da estequiométrica para a obtenção da fase desejada e a utilização de elevadas velocidades espaciais para que a água formada durante a redução não afete a fase do fosfeto obtida (ALEXANDER e HARGREAVES, 2010).

WANG *et al.* (2002) utilizaram essa metodologia de síntese para preparar fosfetos de ferro, cobalto e níquel mássicos e suportados. Para a síntese dos precursores dos fosfetos, foram preparadas soluções aquosas de cada um dos nitratos e de ortofosfato de amônio. A solução de nitrato e de ortofosfato foram então misturadas, havendo formação de um precipitado em todos os casos, o qual foi dissolvido com agitação no caso do ferro e com adição de gotas de ácido nítrico nos casos do cobalto e do níquel. As quantidades de nitrato e ortofosfato empregadas foram previamente calculadas de modo a se obter, para cada metal, diferentes razões



metal/fósforo. No caso dos fosfetos mássicos, a solução resultante foi submetida a aquecimento a 120 °C por 3 h para evaporação da água e o sólido obtido foi calcinado a 500 °C por 6 h em uma mufla. No caso dos catalisadores suportados, a solução foi incorporada ao suporte (SiO<sub>2</sub>) por impregnação ao ponto úmido e submetida às mesmas condições de secagem e calcinação do precursor mássico. Após peneiramento para controle do tamanho de partícula, os precursores foram submetidos ao procedimento de TPR empregando uma taxa de aquecimento de 1 °C min<sup>-1</sup> e uma vazão de H<sub>2</sub> de 1500 mL min<sup>-1</sup> por grama de amostra. Os gases efluentes do reator foram monitorados continuamente por espectrometria de massas e os perfis de formação de água (íon m/z = 18) dos precursores mássicos são apresentados na Figura 2.10. As fases obtidas após cada TPR são apresentadas na Tabela 2.7.



**Figura 2.10 – Perfis de formação de água obtidos nos TPR dos precursores mássicos dos fosfetos de ferro (A), cobalto (B) e níquel (C) empregando diferentes razões metal/fósforo (WANG *et al.*, 2002).**

**Tabela 2.7 – Fases cristalinas após TPR dos precursores preparados com diferentes razões metal/fósforo (WANG *et al.*, 2002).**

Razão Metal/Fósforo	Fase Cristalina Obtida		
	Fe	Co	Ni
3/1	Fe <sub>3</sub> P	Co <sub>2</sub> P	Ni <sub>3</sub> P
2/1	Fe <sub>2</sub> P	Co <sub>2</sub> P	Ni <sub>2</sub> P
3/2	-	Co <sub>2</sub> P	Ni <sub>2</sub> P
1/1	Fe <sub>2</sub> P	CoP	Ni <sub>2</sub> P
1/2	FeP	-	-

Apesar das diferenças tanto nos perfis de formação de água durante o TPR quanto nas fases cristalinas obtidas, alguns efeitos observados com a variação da razão metal/fósforo são comuns aos três metais avaliados. Em relação às fases cristalinas obtidas, nota-se que a estequiometria empregada na síntese não reflete necessariamente a estequiometria do fosfeto obtido, havendo uma tendência a formar fases com razão metal/fósforo igual ou superior à razão empregada na síntese. Segundo os autores, este fato pode ser devido ou à perda de fósforo durante as etapas de síntese (sublimação durante a calcinação ou formação de PH<sub>3</sub> durante o TPR) ou à formação de fósforo amorfo (as fases com maior razão metal/fósforo seriam mais estáveis e o excesso em relação à razão da síntese permaneceria na amostra em forma amorfa). Isto está de acordo com fato reportado por alguns trabalhos da literatura de que normalmente é necessário empregar uma razão metal/fósforo superior à estequiometria do fosfeto que se deseja obter.

O outro fato relevante em relação a essa metodologia de síntese diz respeito às temperaturas empregadas. Ao observar os perfis de redução da Figura 2.10, nota-se que há uma tendência de aumento da temperatura final de redução com a diminuição da razão metal/fósforo. Segundo os autores, os picos observados nas temperaturas mais baixas são referentes à redução dos respectivos óxidos metálicos e os picos a temperaturas mais elevadas à redução dos fosfatos. Esta suposição está de acordo com o fato de que os picos em temperaturas mais baixas tendem a diminuir ou até mesmo desaparecer com a diminuição da razão metal/fósforo: quanto menor esta for, maior a quantidade dos fosfatos metálicos e menor quantidade dos óxidos. Sendo assim, pode-se dizer que as elevadas temperaturas finais de redução necessárias (> 650 °C) devem-se à redução das ligações P-O dos fosfatos.

Devido às elevadas temperaturas de síntese serem um problema nesse método de preparação de fosfetos, há um esforço no sentido de desenvolver formas de diminuí-la ou de desenvolver novos métodos que empreguem temperaturas mais baixas. Na Tabela 2.8 são apresentados os resultados obtidos em alguns trabalhos da literatura visando à redução da temperatura de síntese e observações pertinentes a cada um deles. De um modo geral, nota-se que mesmo que a maioria deles propicie uma redução significativa na temperatura, alguns apresentam problemas tais como a manipulação de compostos perigosos como  $\text{PH}_3$  e  $\text{P}_4$ , não permitirem a síntese de catalisadores suportados e a necessidade de síntese *ex situ*. Este último é um problema porque fosfetos, assim como carbetos de metais de transição, são compostos pirofóricos e, para procedimentos *ex-situ*, exigem uma etapa de passivação para manipulação em atmosfera ambiente. Para o seu uso posterior como catalisador, seria necessária uma etapa de ativação em  $\text{H}_2$ , o que altera as propriedades superficiais do material em relação ao material “pós-síntese”.

**Tabela 2.8 – Trabalhos relevantes da literatura onde se objetivou a redução da temperatura de síntese de fosfetos.**

Referência	Descrição	T <sub>Síntese</sub>	Observações
YANG e PRINS (2005) YANG <i>et al.</i> (2006 a)	<u>Redução com <math>\text{PH}_3</math>:</u> Impregnação do precursor de Ni em $\text{SiO}_2$ seguida de redução em $\text{H}_2$ . Posterior redução do Ni/ $\text{SiO}_2$ em 10 % $\text{PH}_3/\text{H}_2$ para obtenção do fosfeto.	150 °C	- Etapa anterior de redução em $\text{H}_2$ teve que ser realizada a 400 °C. - $\text{PH}_3$ é um composto de extrema periculosidade, o que dificulta a sua implementação tanto em escala industrial quanto laboratorial.
YANG <i>et al.</i> (2006 b)	<u>Emprego de surfactantes:</u> Adição de surfactante à solução de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ , seguida da adição de solução de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_3$ , separação por filtração precipitado obtido e redução em $\text{H}_2$ .	500 °C	- Método adequado apenas à preparação de fosfetos mássicos; - Foram testados dois surfactantes diferentes e apenas um deles permitiu a obtenção da fase desejada isoladamente a 500 °C.
CARENCO <i>et al.</i> (2008)	<u>Reação de <math>\text{P}_4</math> com metal zero valente:</u> Preparação de nanopartículas de Ni metálico a partir da reação de compostos complexos de Ni em meio orgânico. Reação das nanopartículas com $\text{P}_4$ em meio orgânico para a obtenção do fosfeto.	100 °C	- Método adequado apenas para a síntese de fosfetos mássicos; - Impossibilita a síntese <i>in situ</i> , fazendo necessária passivação e posterior ativação em $\text{H}_2$ e altas temperaturas. - $\text{P}_4$ é um composto altamente inflamável e de alta toxicidade, além de ser sensível à luz e ao calor.

WANG <i>et al.</i> (2008)	<u>Síntese por plasma de H<sub>2</sub>:</u> Coprecipitação de nitratos metálicos com (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>3</sub> , seguida de secagem a 120 °C e calcinação a 500 °C. Redução dos precursores com plasma de H <sub>2</sub> a temperaturas moderadas.	-	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Apesar da indicação das temperaturas de síntese serem moderadas, não foi possível medi-las no sistema empregado;</li> <li>- Impossibilita a síntese <i>in situ</i>;</li> <li>- Aparato experimental complexo, dificultando o <i>scale-up</i> para produção em grande escala.</li> </ul>
GUAN <i>et al.</i> (2009 a)			
GUAN <i>et al.</i> (2009 b)	<u>Redução de hipofosfitos:</u> Obtenção do hipofosfito a partir da reação entre NiCl <sub>2</sub> e NaPO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> e decomposição do mesmo em Ar.	250 °C	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Inconveniente por ter como subprodutos HCl e NaCl;</li> <li>- Impossibilita a síntese <i>in situ</i> (lavagem pós-síntese do material para remoção de impurezas).</li> </ul>
TEIXEIRA DA SILVA <i>et al.</i> (2011)	<u>Adição de baixos teores de Pd ao fosfato:</u> Adição de baixos teores de Pd (0,1 / 0,5 / 1,0 % m/m) ao fosfato precursor, seguido de redução em H <sub>2</sub> .	450 °C	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Redução de 200 °C na temperatura de síntese em relação ao fosfato sintetizado sem adição de Pd;</li> <li>- Permite síntese <i>in situ</i>;</li> <li>- Permite a síntese de catalisadores suportados.</li> <li>- Implementação em escala industrial é viável.</li> </ul>
BUI <i>et al.</i> (2012)	<u>Redução de fosfitos:</u> Obtenção de fosfitos de metais de transição a partir da mistura de soluções da fonte de metal (hidróxido, sal amoniacal ou nitrato, dependendo do metal) e H <sub>2</sub> PO <sub>3</sub> H seguida de impregnação ao ponto úmido do suporte e redução em H <sub>2</sub> .	-	<ul style="list-style-type: none"> <li>- O abaixamento atingido na temperatura de redução depende do fosfato preparado;</li> <li>- Permite síntese <i>in situ</i>;</li> <li>- Permite a síntese de catalisadores suportados.</li> </ul>

Dos métodos listados na Tabela 2.8, os propostos por TEIXEIRA DA SILVA *et al.* (2011) e por BUI *et al.* (2012) são os mais interessantes para aplicações em catálise por permitirem a preparação de materiais suportados e a redução *in situ* sem problemas como o uso de compostos de elevada periculosidade ou o uso de aparatos experimentais muito complexos. Dentre estes dois, o primeiro chama mais atenção por alcançar uma diminuição muito mais significativa na temperatura de redução do que as observadas no segundo.

No trabalho de TEIXEIRA DA SILVA *et al.* (2011), o precursor do Ni<sub>2</sub>P foi preparado (formas mássica e suportada) pela mesma metodologia proposta por WANG *et al.* (2002). Após a etapa de calcinação do precursor, PdCl<sub>2</sub> foi solubilizado e

adicionado ao material por impregnação seca, sendo a quantidade de sal empregada calculada de modo a se obter teores de Pd de 0,1 / 0,5 / 1,0 % m/m. Após a impregnação, o material foi calcinado a 500 °C por 2 h e depois submetido às mesmas condições de TPR empregadas para o precursor sem adição de Pd. O efeito de diminuição da temperatura de síntese pela adição de Pd pode ser observado na Figura 2.11.

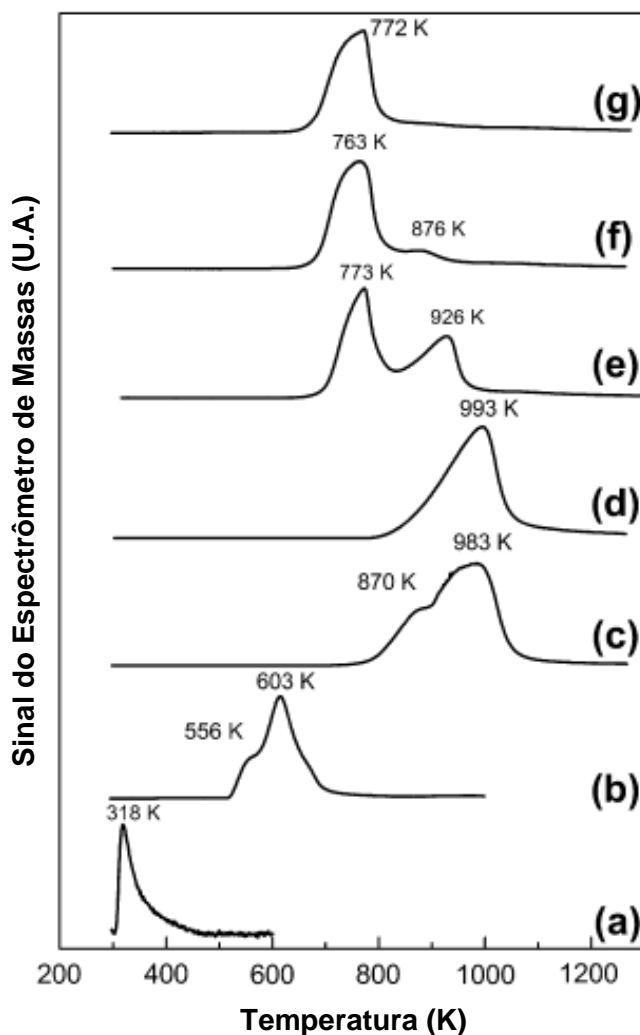
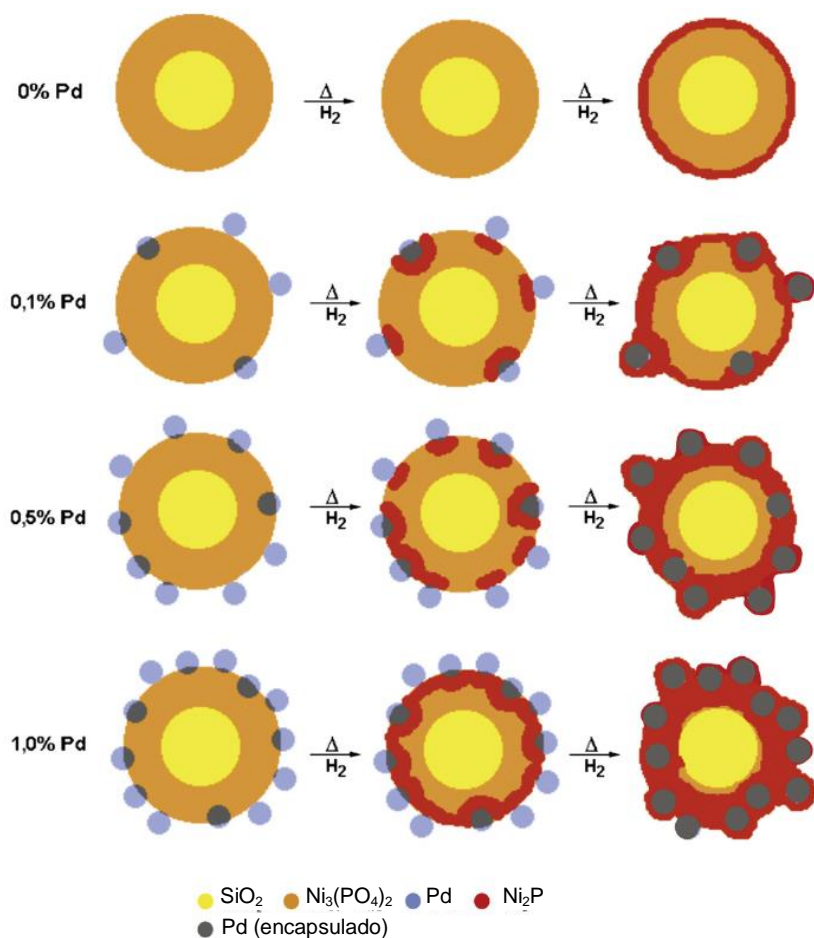


Figura 2.11 – Perfis de formação de água durante TPR dos precursores dos catalisadores Pd/SiO<sub>2</sub> (a), Ni/SiO<sub>2</sub> (b), Ni<sub>2</sub>P (c), Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> (d), 0,1 % Pd Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> (e), 0,5 % Pd Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> (f) e 1,0 % Pd Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> (g), empregando uma taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> (TEIXEIRA DA SILVA *et al.*, 2011).

Ao empregar os catalisadores cujos perfis de TPR foram apresentados na Figura 2.11 na reação de HDS do tiofeno, a diferença de seletividade observada entre o catalisador Pd/SiO<sub>2</sub> e os catalisadores à base de Ni<sub>2</sub>P (com e sem adição de Pd) indicaram que o metal nobre possivelmente não se encontra na superfície do catalisador. Com base nisso, os autores propuseram que as partículas de Pd são recobertas pela fase Ni<sub>2</sub>P formada durante o TPR e que a diminuição da temperatura de síntese se daria pela ocorrência do fenômeno de “derramamento de hidrogênio” (*spillover*) sobre as partículas de Pd, ou seja, as moléculas de H<sub>2</sub> seriam quimissorvidas e dissociadas sobre as partículas do metal nobre e migrariam para o fosfato, promovendo assim a redução do mesmo a fosfeto. Como o hidrogênio atômico é mais reativo que o hidrogênio molecular, a ocorrência desse fenômeno explicaria a diminuição na temperatura redução. O esquema geral proposto pelos autores é apresentado na Figura 2.12.



**Figura 2.12 – Esquema geral proposto por TEIXEIRA DA SILVA *et al.* (2011) para a redução de fostatos a fosfetos empregando baixos teores de paládio.**

### 2.3.2. Fosfetos como Catalisadores de HDT

A utilização de fosfetos de metais de transição como catalisadores já vem sendo estudada desde a década de 70. Um dos primeiros trabalhos reportando esse tipo de aplicação foi realizado por MUETTERTIES e SAUER (1974), no qual diferentes fosfetos metálicos tiveram seu desempenho catalítico avaliado nas reações de hidrogenação do acetileno, etileno, propileno, 1-buteno e isobutileno, além da reação de polimerização do etileno sob pressão. O fosfeto de níquel mostrou-se ativo principalmente na hidrogenação do acetileno a etileno a temperaturas entre 150-200 °C, na isomerização do 1-buteno a cis e trans-2-buteno, somente com a presença de H<sub>2</sub>, e foi o único dos fosfetos avaliados que produziu uma pequena quantidade de polímero de baixo peso molecular na polimerização do etileno.

Para sistemas de HDT, no entanto, os fosfetos de metais de transição só ganharam visibilidade no cenário científico na década de 90, sendo o trabalho desenvolvido por ROBINSON *et al.* (1996) o primeiro reportado na literatura a avaliar o desempenho de fosfetos em reações de HDT. Neste, compostos mássicos de níquel (Ni<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, NiPS<sub>3</sub> e Ni<sub>2</sub>P) e cobalto (Co<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> e CoPS<sub>3</sub>) foram caracterizados pós-síntese e após pré-tratamento térmico com H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> ou He e testados na reação de HDN da quinolina (370 °C e 30 bar). Foi observado que, durante o pré-tratamento ou reação, todos os compostos foram transformados nos respectivos fosfetos (Ni<sub>2</sub>P ou Co<sub>2</sub>P) e que o fosfeto de níquel apresentou um melhor desempenho (Figura 2.13).

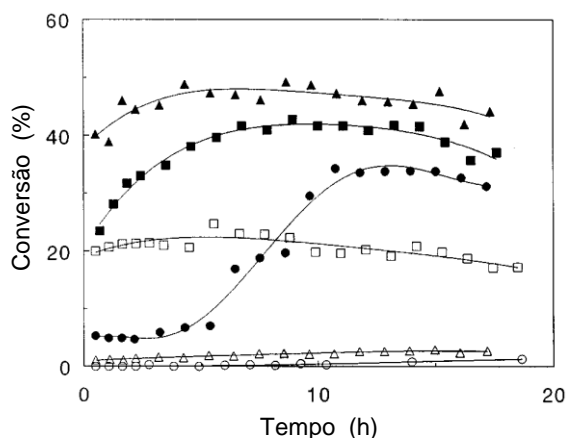
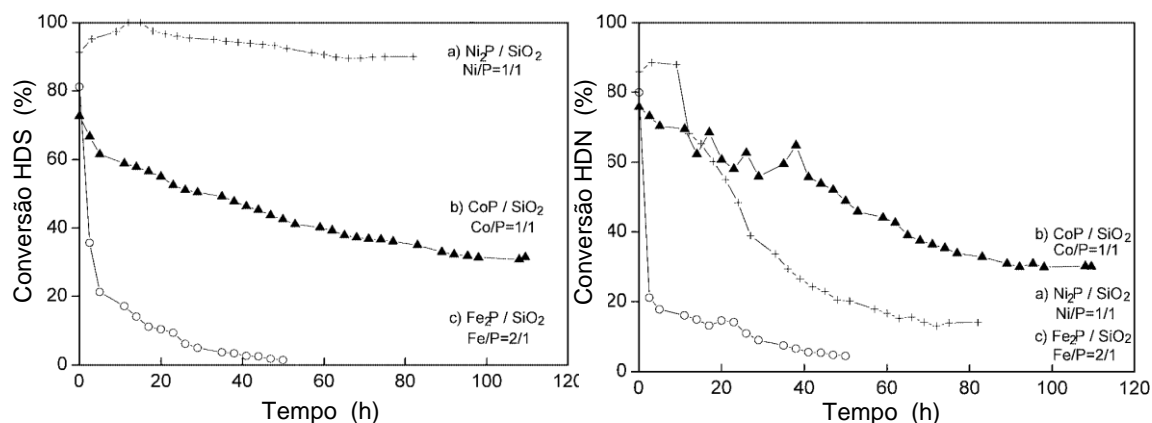


Figura 2.13 – Conversão da quinolina e 1,2,3,4-tetrahydroquinolina (intermediário de reação) a 370 °C e 30 bar para Ni<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (símbolos preenchidos) e Co<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (símbolos vazios) após sulfetação (■ , □), redução (▲ , △) e sem tratamento (● , ○) (ROBINSON *et al.*, 1996).

Na etapa seguinte do trabalho de ROBINSON *et al.* (1996), catalisadores de níquel suportado em carvão ativado, sílica, sílica/alumina, alumina e zeólita NaY, aos quais o fósforo foi adicionado por 3 métodos diferentes (impregnação seca para o carvão, troca iônica para a zeólita e impregnação úmida para os demais), foram pré-tratados de maneira semelhante aos catalisadores mássicos e também avaliados na reação de HDN da quinolina. De um modo geral, elevados valores de conversão foram alcançados, alguns deles inclusive muito próximos ou iguais a 100 %. Estes resultados foram atribuídos ao que se chamou de “uma nova fase ativa livre de enxofre”: Ni<sub>2</sub>P altamente disperso. Com estes resultados, os autores chamaram a atenção da comunidade científica para a aplicação de fosfetos como catalisadores de HDT.

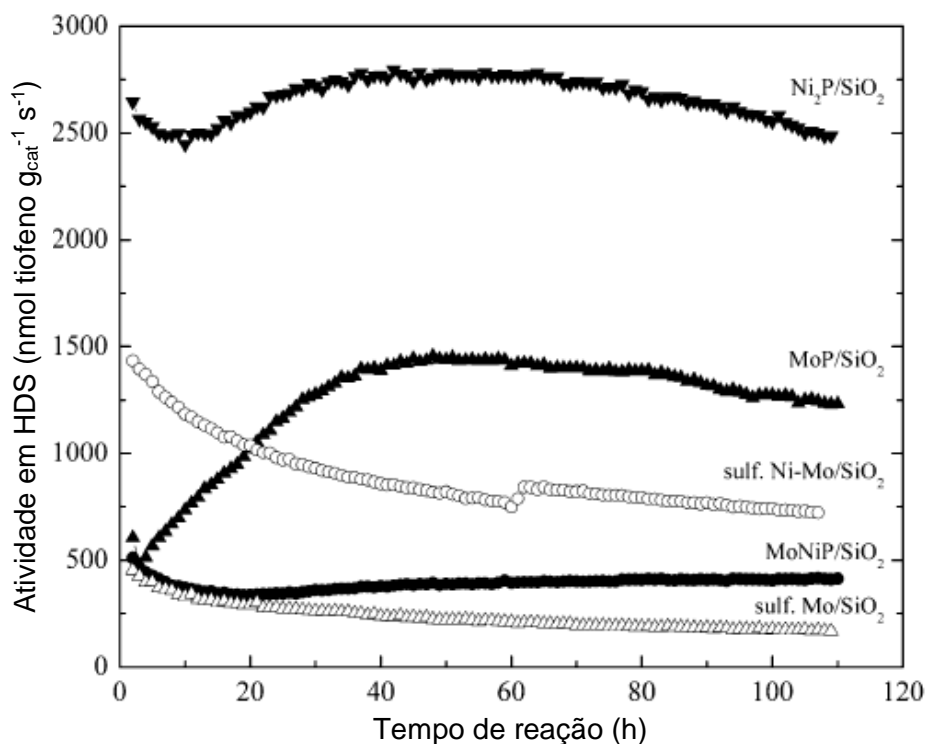
WANG *et al.* (2002) avaliaram o desempenho de Fe<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub>, CoP/SiO<sub>2</sub> e Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> para as reações de HDS e HDN. Os testes foram realizados em um reator *trickle-bed* utilizando uma carga modelo líquida contendo 2000 ppm de N (quinolina), 3000 ppm de S (dibenzotiofeno), 500 ppm de O (benzofurano) e 20 % de aromáticos (tetralina) empregando tetradecano como solvente. A quantidade de catalisador carregada no leito foi determinada a partir dos valores de quimissorção de CO (massa equivalente a 35 μmol de CO) e as condições operacionais foram próximas a condições industriais: 31 bar, 370 °C e uma razão gás-líquido de 9800 SCF H<sub>2</sub>/barril (vazão de líquido de 5 mL h<sup>-1</sup> e vazão de H<sub>2</sub> de 150 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>). Os resultados obtidos podem ser observados na Figura 2.14. O fosfeto de ferro não apresentou um bom desempenho, mas o fosfeto de cobalto levou a níveis de conversão em torno de 30 % mesmo após 120 h e o fosfeto de níquel apresentou conversão de HDS próxima a 100 % e sem tendência a desativação. Segundo os autores, levando-se em conta a mesma quantidade de sítios carregados no reator, o Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> seria mais ativo para HDS que catalisadores comerciais Ni-Mo-S/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.





**Figura 2.14 – Conversões para HDS do dibenzotiofeno (esquerda) e HDN da quinolina (direita) a 370 °C e 31 bar empregando Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> (+), CoP/SiO<sub>2</sub> (▲) e Fe<sub>2</sub>P (○) (WANG *et al.*, 2002).**

RODRIGUEZ *et al.* (2003) caracterizaram física e quimicamente os catalisadores MoP/SiO<sub>2</sub>, Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> e MoNiP/SiO<sub>2</sub> e os avaliaram cataliticamente na reação de HDS do tiofeno, comparando os resultados obtidos com catalisadores sulfetados Mo/SiO<sub>2</sub> e Ni-Mo/SiO<sub>2</sub>. Os testes foram realizados a 370 °C e pressão atmosférica, empregando 50 mL min<sup>-1</sup> de uma mistura 3,2 % mol/mol tiofeno/H<sub>2</sub>. Como pode ser visto na Figura 2.15, ambos os fosfetos monometálicos se mostraram mais ativos que os catalisadores sulfetados e estáveis nas condições de reação avaliadas. Particularmente o Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> mostrou-se 15 vezes mais ativo e que o Mo/SiO<sub>2</sub> sulfetado e 3 vezes mais ativo que o Ni-Mo/SiO<sub>2</sub>.



**Figura 2.15 – Atividades para a reação de HDS do tiofeno a 370 °C e pressão atmosférica empregando os catalisadores 30 % m/m Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub>, 25 % m/m MoP/SiO<sub>2</sub>, 30 % m/m MoNiP/SiO<sub>2</sub>, Mo/SiO<sub>2</sub> sulfetado (30,4 % m/m MoO<sub>3</sub>) e Ni-Mo/SiO<sub>2</sub> sulfetado (7,9 % m/m NiO, 30,4 % m/m MoO<sub>3</sub>, Ni/Mo = 0,5) (RODRIGUEZ *et al.*, 2003).**

OYAMA (2003) avaliou o desempenho de diferentes fosfetos suportados em sílica nas reações de HDS do dibenzotiofeno e HDN da quinolina, comparando os resultados obtidos com os de um catalisador comercial Ni-Mo-S/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. As condições empregadas foram: carga modelo líquida contendo 2000 ppm de N (quinolina), 3000 ppm de S (dibenzotiofeno) e 20 % de aromáticos (tetralina) em tetradecano; temperatura e pressão de reação iguais a 370 °C e 31 bar; vazões de líquido e hidrogênio respectivamente iguais a 5 mL h<sup>-1</sup> e 150 mL min<sup>-1</sup>; quantidade de catalisador empregada foi tal de modo a se ter 70 μmol de sítios ativos (quimissorção de CO para os fosfetos e de O<sub>2</sub> para o sulfetado). Os resultados obtidos são apresentados na Figura 2.16.

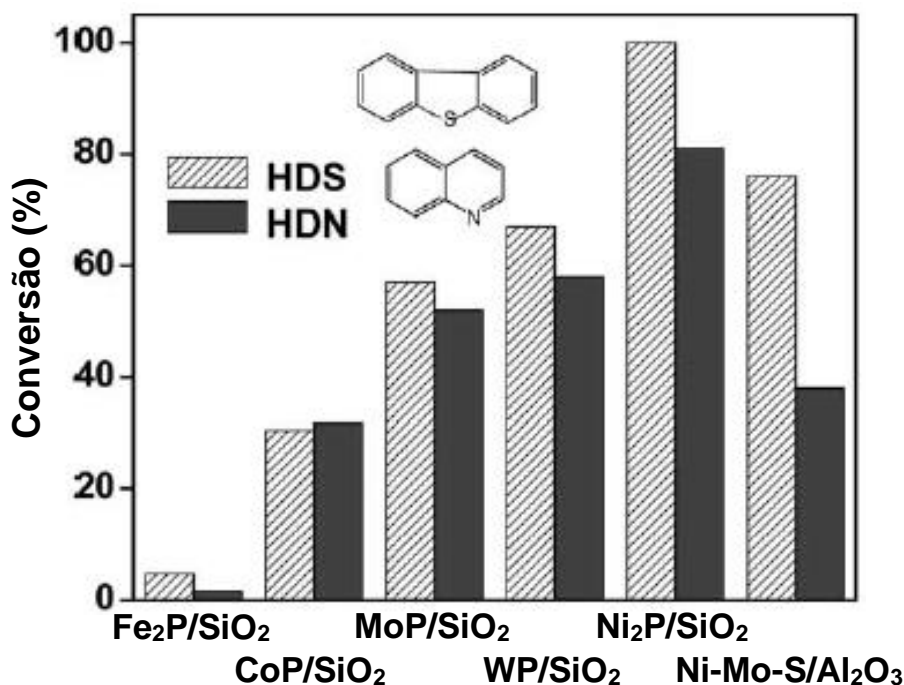


Figura 2.16 – Comparação de diferentes fosfetos e um catalisador comercial no hidroprocessamento a 370 °C e 31 bar de uma carga modelo (OYAMA, 2003).

Como pode ser visto, a ordem de atividade dos catalisadores aumenta na sequência  $Fe_2P < CoP < MoP < WP < Ni_2P$ , tendo os três últimos apresentado resultados notáveis. Os fosfetos de molibdênio, tungstênio e níquel apresentaram maiores conversões em HDN do que o catalisador comercial de HDT e o fosfeto de níquel se apresentou ainda melhor para a reação de HDS. Além disso, o fosfeto de níquel apresentou desempenho superior em termos de área específica e teve uma menor atividade para hidrogenação, indicando um uso mais efetivo do hidrogênio em relação ao catalisador comercial.

SHU e OYAMA (2005) avaliaram o desempenho de diferentes fosfetos suportados em carvão na reação de HDS do 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) e HDN da quinolina, comparando o desempenho destes com um catalisador comercial Ni-Mo-S/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e com o fosfeto de níquel suportado em sílica (Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub>). Os testes foram realizados com uma carga modelo contendo 500 ppm de S na forma de 4,6-DMDBT, 3000 ppm de S na forma de dimetildissulfeto, 200 ppm de N na forma de quinolina, 1 % de tetralina e 0,5 % m/m de n-octano (padrão interno) em n-tridecano. As condições de reação os critérios para a determinação das massas empregadas de cada catalisador foram as mesmas utilizadas por OYAMA (2003). As conversões obtidas com os catalisadores empregados são apresentadas na Tabela 2.9.

**Tabela 2.9 – Conversões obtidas por diferentes fosfetos suportados em carvão nas reações de HDS do 4,6-DMDBT e HDN da quinolina a 370 °C e 31 bar (adaptado de SHU e OYAMA, 2005).**

Reagente	Tipo	Conversão				
		MoP/C	WP/C	Ni <sub>2</sub> P/C	Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub>	Ni-Mo-S/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
4,6-DMDBT	HDS	13	17	94	76	68
	HYD <sup>a</sup>	8	11	0	0	0
Quinolina	HDN	48	54	100	92	94
	HYD <sup>a</sup>	34	32	0	6	0

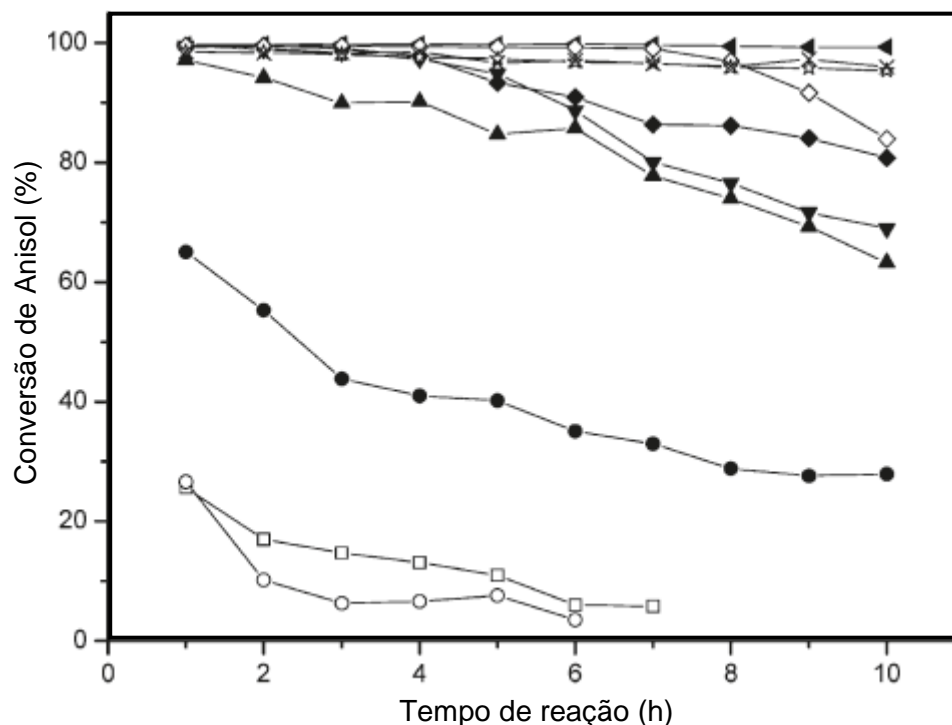
<sup>a</sup> Hidrogenação

Assim como observado por OYAMA (2003) para os fosfetos suportados em sílica, o aumento da ordem de atividade dos fosfetos avaliados foi MoP < WP < Ni<sub>2</sub>P. Além disso, o fosfeto de níquel apresentou, mais uma vez, um desempenho superior ao do catalisador comercial. É interessante ressaltar que o fosfeto de níquel suportado em carvão mostrou-se ainda mais ativo que o suportado em sílica, tendo sido observado ainda que a desativação do fosfeto suportado em carvão foi menor que a observada para o suportado em sílica. Os autores acreditam que estes fatos estão relacionados a uma maior dispersão em relação aos materiais suportados em sílica e a uma diferença na força de interação com o suporte.

Sobre a aplicação de fosfetos em reações de HDO, os trabalhos de LI *et al.* (2011) e ZHAO *et al.* (2011) reportam o emprego de diferentes fosfetos de metais de transição em reações com moléculas modelo oxigenadas (anisol e guaiacol) e a comparação do seu desempenho com o de catalisadores comerciais de HDT.

LI *et al.* (2011) avaliaram o desempenho de fosfetos de níquel e molibdênio (monometálicos e bimetálicos com diferentes razões molares Ni/Mo) suportados em sílica na reação HDO de uma carga modelo contendo 4 % m/m de anisol em n-octano a 300 °C e 15 bar, além de um catalisador Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para fins comparativos. Foram empregadas vazões de carga e hidrogênio respectivamente iguais a 10 g h<sup>-1</sup> e 100 mL min<sup>-1</sup> (razão H<sub>2</sub>/anisol igual a 24) e massas de catalisador de 0,1 ou 1,0 g (WSHV respectivamente iguais a 100 e 10 h<sup>-1</sup>). Como pode ser visto na Figura 2.17, à exceção do catalisador MoP/SiO<sub>2</sub>, todos apresentaram conversões próximas a 100 %

nas primeiras horas de reação. No entanto, o único fosfeto que não apresentou desativação e manteve níveis de conversão ligeiramente superiores aos do catalisador Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ao longo das 10 h de reação foi o Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub>.

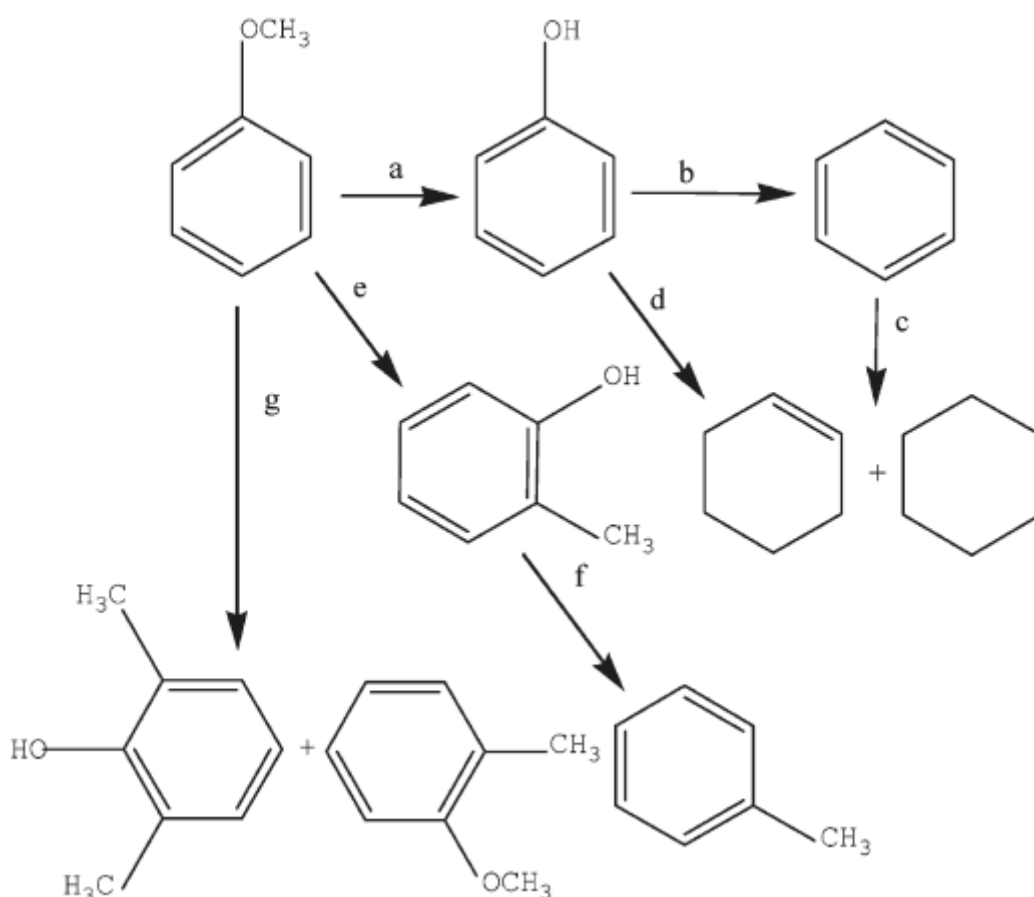


**Figura 2.17 – Conversões de anisol a 300 °C e 15 bar empregando MoP/SiO<sub>2</sub> (●), NiMo(0,5)P/SiO<sub>2</sub> (▲), NiMo(1,0)P/SiO<sub>2</sub> (▼), NiMo(2,0)P/SiO<sub>2</sub> (◆), Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> (◄), Ni/SiO<sub>2</sub> (◇), Ni-PO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> (□), P<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/SiO<sub>2</sub> (○), Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (☆) e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (×) (LI *et al.*, 2011).**

É importante observar que, no caso deste trabalho, o catalisador Ni-Mo não foi previamente sulfetado, procedimento normalmente realizado ao empregar estes catalisadores em reações de HDT. Este fato que faz diferença em testes de HDT, pois sabe-se da literatura que a fase ativa responsável pelo desempenho excepcional destes catalisadores em sistemas de HDT é justamente o sulfeto formado pelo contato desta fase ativa com o enxofre presente nas cargas de petróleo tratadas. No entanto, como a proposta deste trabalho foi simular uma carga modelo de bio-óleo e o mesmo praticamente não apresenta enxofre em sua composição, a sulfetação prévia do catalisador não representaria a realidade de um sistema de HDT de bio-óleo.

Na Figura 2.18 são apresentadas as rotas de reação para a HDO do anisol. Segundo este esquema, esta pode ocorrer via desmetilação, hidrogenação,

desoxigenação direta e transferência de metil. Como a ruptura da ligação  $C_{\text{metil}}-O$  é mais fácil que a ruptura da ligação  $C_{\text{aromático}}-O$ , propõe-se que a primeira etapa dessa reação seria a desmetilação da ligação  $C_{\text{metil}}-O$ , levando à formação de fenol como um produto primário de reação. Após isso, o fenol seria convertido a benzeno via desoxigenação direta da ligação  $C_{\text{aromático}}-O$  (DDO) e a hidrocarbonetos alicíclicos via hidrogenação do anel aromático seguida da desoxigenação direta da ligação  $C_{\text{alíciclico}}-O$  (HYD). Nos testes realizados, os principais produtos observados foram fenol, benzeno e ciclohexano, não sendo observada formação de ciclohexanol ou ciclohexanona. Com base nisso, os autores propuseram que a HDO do anisol ocorre em duas etapas: a conversão do anisol a fenol via desmetilação e a conversão do fenol a hidrocarbonetos via desoxigenação direta e hidrogenação.



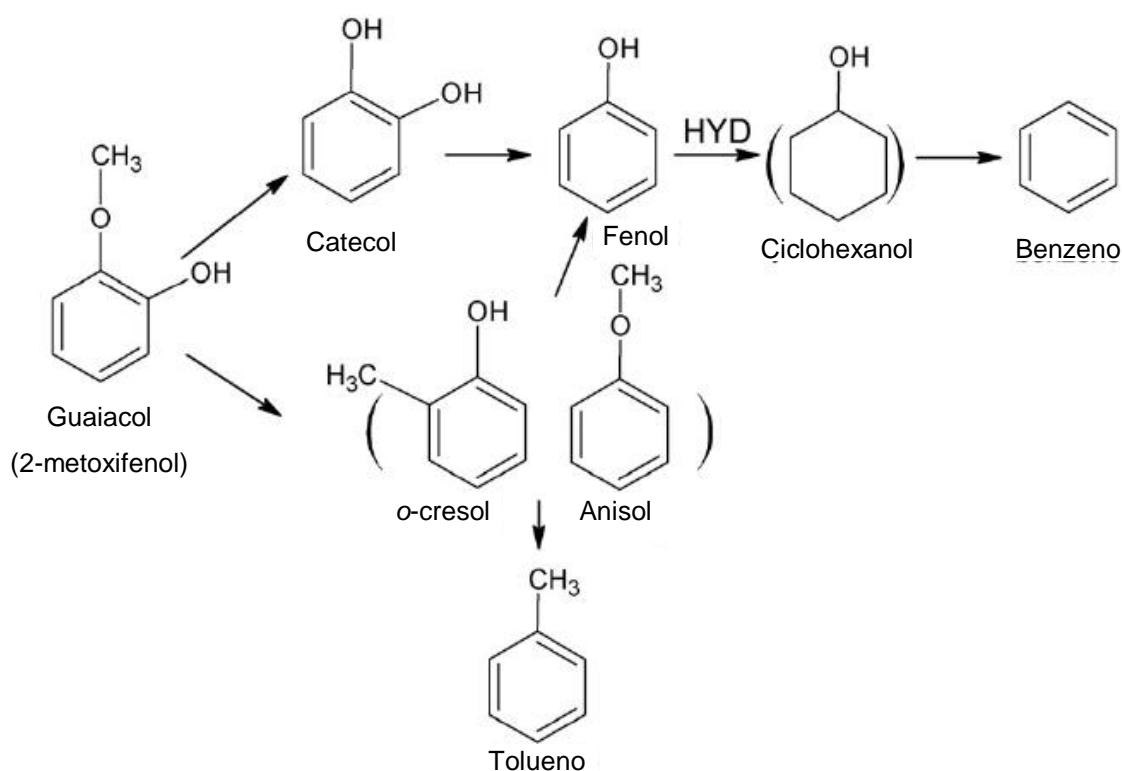
**Figura 2.18 – Rotas propostas para a reação de HDO do anisol: desmetilação (a), desoxigenação direta (b, f), hidrogenação (c), hidrogenação-desoxigenação direta (d) e transferência de metil (e, g) (LI *et al.*, 2011).**

Observando os dados de conversão do anisol apresentados na Figura 2.17 e considerando que a mesma está diretamente ligada à desmetilação do anisol a fenol, é possível fazer algumas observações acerca da natureza dos sítios ativos dos fosfatos. Quando se comparam os dados de conversão do catalisador Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e do suporte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nota-se que praticamente não há diferença entre eles. Isto indica que, para este catalisador, a etapa de desmetilação ocorre basicamente nos sítios ácidos de Lewis presentes no suporte. Além disso, as baixas conversões observadas sobre o catalisador P<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/SiO<sub>2</sub> indicam que sítios ácidos de Brønsted, dominantes neste, são menos ativos na desmetilação do anisol. Assim sendo, as altas conversões observadas para o Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> indicam que os sítios Ni<sup>δ+</sup> atuam como sítios ácidos de Lewis nesta etapa inicial da conversão do anisol e as menores conversões observadas para o MoP/SiO<sub>2</sub> em relação ao Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> mostram que os sítios Mo<sup>δ+</sup> são menos ativos que os sítios Ni<sup>δ+</sup> para esta reação.

A conversão HDO foi calculada neste trabalho em função das seletividades a benzeno (desoxigenação direta do fenol) e ciclohexano (hidrogenação do fenol), os dois principais produtos não oxigenados observados neste trabalho. Foi observado, para os fosfatos avaliados, que há um aumento na conversão em HDO com o aumento do teor de níquel (conversões inferiores a 10 % para o MoP e próximas a 100 % para o Ni<sub>2</sub>P, com valores intermediários para os fosfatos bimetálicos), o que sugere que o fosfato de níquel tem um melhor desempenho como catalisador de HDO do que o fosfato de molibdênio e os fosfatos bimetálicos avaliados neste trabalho.

Em outro trabalho, ZHAO et al. (2011) estudaram a reação de HDO do guaiacol sobre diferentes fosfatos suportados em sílica e catalisadores comerciais Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Co-Mo-S/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Além de apresentar dois grupamentos oxigenados (grupamentos fenol e metóxi) e, por esta razão, ser difícil de ser completamente desoxigenado, a escolha do guaiacol como molécula modelo deveu-se ao fato de ele representar uma classe de compostos presente em grande concentração nas frações derivadas da lignina e que apresenta uma alta tendência de formação de coque (principal razão da desativação de catalisadores empregados em HDO de cargas de bio-óleo). Acredita-se que a reação de HDO do guaiacol ocorre inicialmente pela desoxigenação direta da ligação O-CH<sub>3</sub> do grupo metóxi para formar o catecol, seguida pela eliminação dos grupamentos hidroxila para produzir fenol e água e, por fim, hidrocarbonetos (Figura 2.19).

Os testes de atividade catalítica foram realizados a pressão atmosférica, empregando massas de catalisador correspondentes a um total de 30  $\mu\text{mol}$  de sítios ativos (quantificação por quimissorção de CO para os fosfetos e o catalisador comercial de Pd e quimissorção de O<sub>2</sub> para o catalisador comercial Co-Mo-S/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Foi empregada uma vazão de mistura 4:1 de H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> igual a 150 mL min<sup>-1</sup> e o guaiacol foi inserido no sistema com a passagem deste gás por um saturador mantido a 25 °C, gerando uma concentração igual a 0,024 % mol/mol (razão hidrogênio/guaiacol igual a 33). Os catalisadores foram estabilizados por 6 h após a introdução da alimentação no reator e a temperatura de reação foi variada ao longo do tempo de teste (em torno de 100 h), iniciando a reação a 300 °C e diminuindo a mesma em diferentes valores até 200 °C e depois subindo novamente para repetir a temperatura inicial. Uma vez que o HDT de bio-óleos requer elevados tempos de contato ((quantidade de sítios [ $\mu\text{mol/g}$ ] x massa de catalisador [g]) / vazão de reagente [ $\mu\text{mol/min}$ ]) para remover o teor de oxigênio, os testes foram realizados com altos tempos de contato (20,2 min). Foram realizados ainda testes com baixo tempo de contato (0,339 min) para identificar a presença dos intermediários de reação.



**Figura 2.19 – Rotas propostas para a reação de HDO do guaiacol (ZHAO *et al.*, 2011).**



Como pode ser visto na Tabela 2.10, a atividade para a conversão do guaiacol aumentou na seguinte ordem: MoP/SiO<sub>2</sub> < WP/SiO<sub>2</sub> < Fe<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> < Co<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> < Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub>. Enquanto os fosfetos de níquel e cobalto não apresentaram sinais de desativação ao longo do tempo de reação, isto aconteceu com os demais e a reação com o fosfeto de ferro teve que ser parada após 50 h devido à acentuada desativação do catalisador. O benzeno, produto da completa desoxigenação do guaiacol, foi observado apenas nos testes com os fosfetos de níquel, cobalto e molibdênio. Além disso, não foi observada formação de catecol em nenhum dos testes realizados com o tempo de contato de 20,2 min, indicando que este tempo de contato possivelmente foi longo demais para detectar a formação deste intermediário de reação.

**Tabela 2.10 – Conversões e seletividades para a reação de HDO de guaiacol a 300 °C, pressão atmosférica, tempo de contato de 20,2 min empregando diferentes fosfetos suportados em sílica (ZHAO *et al.*, 2011).**

Catalisador	Conversão <sup>a</sup> (%)	Seletividade <sup>a</sup> (%)				
		Fenol	Benzeno	Anisol	Tolueno	C <sub>3</sub> -C <sub>5</sub>
Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub>	80	30	60	10	0	0
Co <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub>	70	32	52	1	0	15
Fe <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub>	64	94	0	6	0	0
WP/SiO <sub>2</sub>	60	100	0	0	0	0
MoP/SiO <sub>2</sub>	54	28	53	0	4	15

<sup>a</sup> Valores obtidos ao início de cada teste catalítico.

Os resultados obtidos com as reações realizadas empregando menor tempo de contato são apresentados na Tabela 2.11. Em relação aos fosfetos avaliados nos dois tempos de contato, foi observada uma diferença tanto na conversão quanto na seletividade dos produtos obtidos. Ao diminuir o tempo de contato, foi observada a formação de altos níveis de catecol para os fosfetos de cobalto e tungstênio, confirmando que a não detecção deste nos resultados apresentados na Tabela 2.10 foi devida ao alto tempo de contato empregado nos testes. Além disso, o fosfeto de níquel apresentou um aumento na seletividade para anisol e a formação de *o*-cresol, indicando uma mudança nos intermediários de reação formados em função do fosfeto

empregado. Além disso, a formação de benzeno foi observada apenas para o fosfeto de níquel nestes testes.

O Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou uma conversão maior que a dos fosfetos estudados, ocorrendo o oposto com o catalisador Co-Mo-S/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Apesar de o catalisador à base de Pd ter apresentado maior conversão, o mesmo não foi efetivo como catalisador de HDO porque foi 100 % seletivo para a formação de catecol, que é um intermediário com a mesma quantidade de átomos de oxigênio que o guaiacol. Já o catalisador comercial de HDT apresentou uma desativação tão rápida e acentuada que quase não foi observada conversão de guaiacol. Assim sendo, estes resultados mostraram que o Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> apresentou um desempenho superior ao dos catalisadores comerciais testados para a reação de HDO do guaiacol.

**Tabela 2.11 – Conversões e seletividades para a reação de HDO de guaiacol a 300 °C, pressão atmosférica, tempo de contato de 0,339 min empregando diferentes fosfetos suportados em sílica e catalisadores comerciais (ZHAO *et al.*, 2011).**

Catalisador	Conversão <sup>a</sup> (%)	Seletividade <sup>a</sup> (%)				
		Fenol	Benzeno	Anisol	Catecol	Cresol
Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub>	19	28	4	38	0	30
Co <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub>	35	1	0	0	99	0
WP/SiO <sub>2</sub>	12	12	0	0	88	0
Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	70	0	0	0	100	0
Co-Mo-S/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	0	0	100	0	0

<sup>a</sup> Valores obtidos ao início de cada teste catalítico.

Com o que foi apresentado ao longo dessa seção, nota-se que os fosfetos de metais de transição são uma classe de materiais promissores para serem empregados como catalisadores de HDT, apresentando em algumas situações desempenho igual ou até mesmo superior ao de catalisadores convencionais de HDT. Dentre eles, o fosfeto de níquel (Ni<sub>2</sub>P) é visivelmente o mais promissor.

### 2.3.3. Fosfeto de Níquel ( $\text{Ni}_2\text{P}$ )

Como pode ser visto na Figura 2.20, o níquel e o fósforo podem reagir formando diferentes fosfetos. Partindo do níquel puro e variando o teor de fósforo até 100 %, são observadas as fases Ni,  $\text{Ni}_3\text{P}$ ,  $\text{Ni}_5\text{P}_2$ ,  $\text{Ni}_{12}\text{P}_5$ ,  $\text{Ni}_2\text{P}$ ,  $\text{Ni}_5\text{P}_4$ ,  $\text{NiP}$ ,  $\text{NiP}_2$  e  $\text{NiP}_3$  e P. Assim sendo, entre o Ni e a fase  $\text{Ni}_2\text{P}$  existem 3 fases intermediárias. As fases  $\text{Ni}_3\text{P}$  e  $\text{Ni}_{12}\text{P}_5$  podem ser observadas em alguns trabalhos reportados na literatura, seja como fase desejada quanto como fase intermediária, no entanto a fase  $\text{Ni}_5\text{P}_2$  é mais difícil de ser obtida. Segundo o trabalho realizado por Pittermann e Ripper em 1986 (APUD AMORIM, 2005), esta fase é metaestável e acaba se decompondo numa mistura das fases  $\text{Ni}_3\text{P}$  e  $\text{Ni}_{12}\text{P}_5$  devido à sua labilidade térmica.

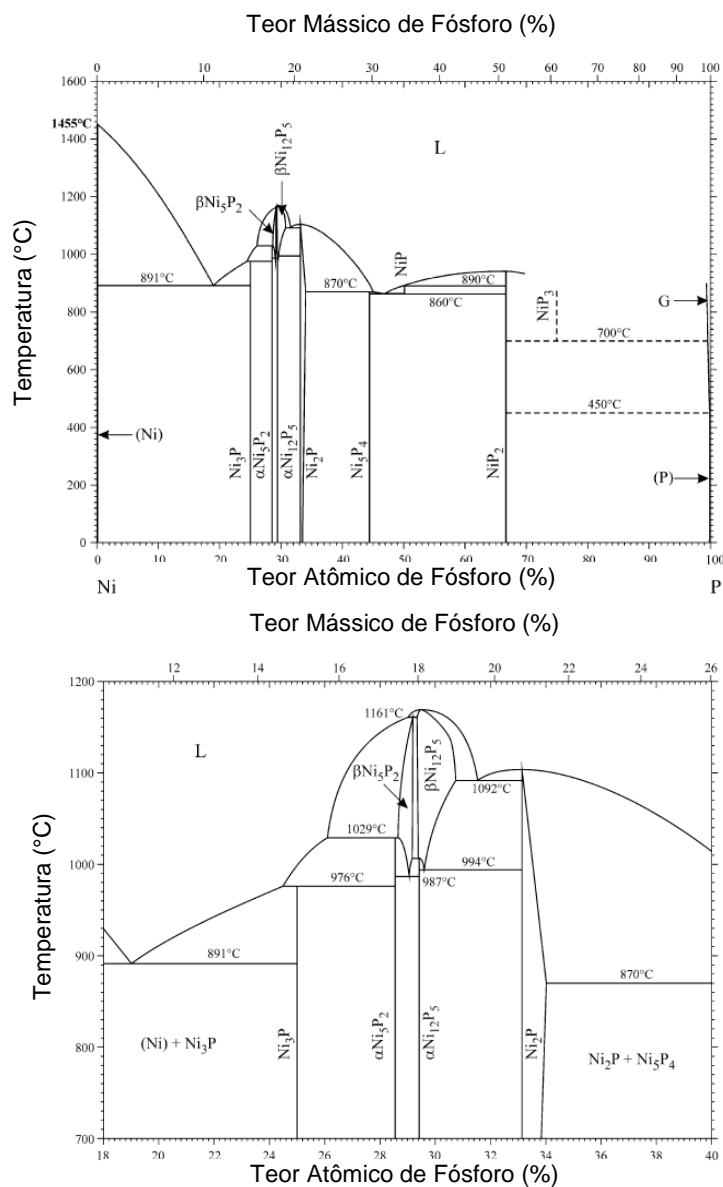
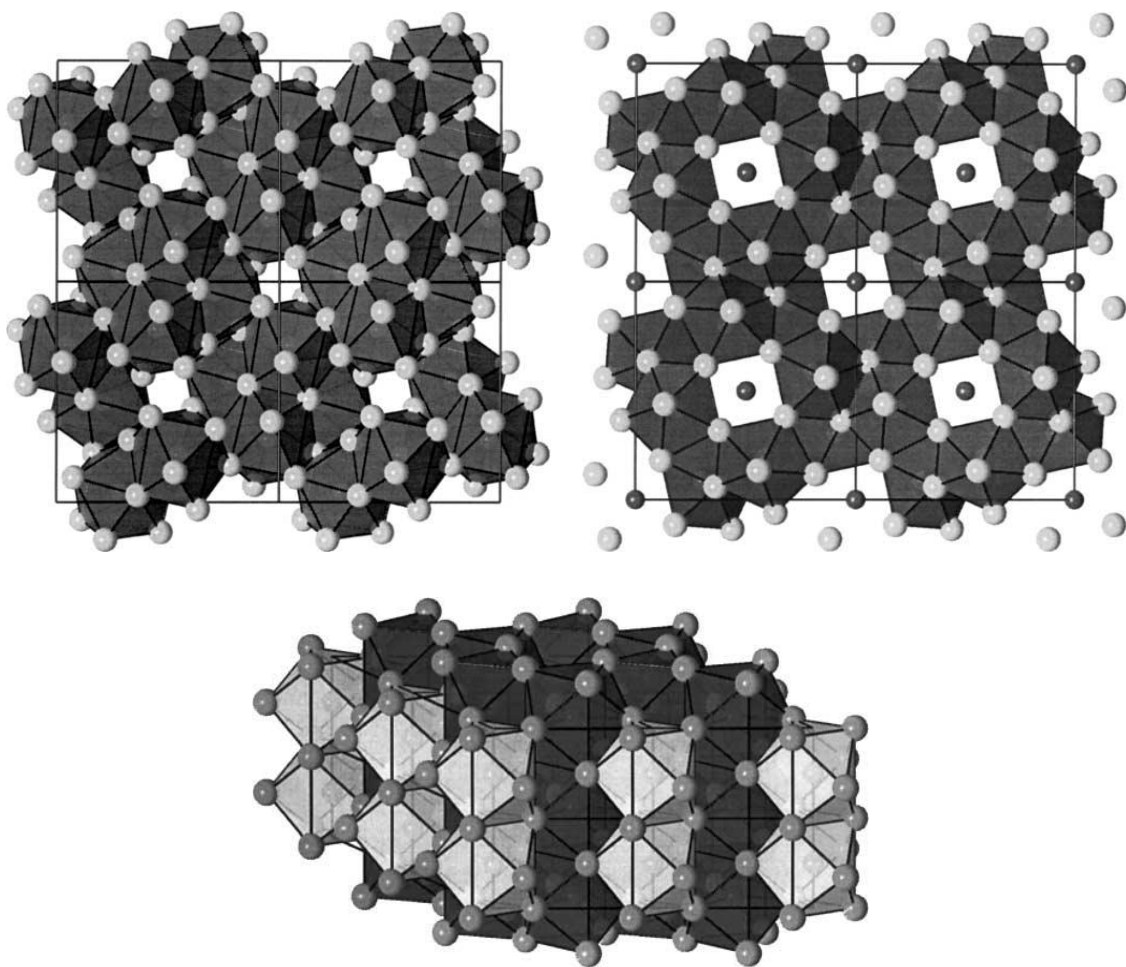


Figura 2.20 – Diagrama de fases Ni-P (em toda faixa de composição acima e destaque na faixa entre 18-40 % de P abaixo) (OKAMOTO, 2010).

RUNDQVIST e LARSSON (1959) determinaram a estrutura cristalina da fase  $\text{Ni}_{12}\text{P}_5$  e a compararam com a estrutura reportada na literatura para a fase  $\text{Ni}_3\text{P}$ . Foi observado que, mesmo com a existência de uma fase intermediária entre elas no diagrama de fases Ni-P, ambas apresentam estruturas bastante semelhantes, enquanto há uma diferença relativamente significativa entre as estruturas das fases  $\text{Ni}_{12}\text{P}_5$  e  $\text{Ni}_2\text{P}$ . Isto pode ser percebido, por exemplo, quando se comparam os valores dos parâmetros de rede cristalina do  $\text{Ni}_3\text{P}$  ( $a = b = 8,954 \text{ \AA}$ ;  $c = 4,386 \text{ \AA}$ ;  $\gamma = 90^\circ$ ), do  $\text{Ni}_{12}\text{P}_5$  ( $a = b = 8,646 \text{ \AA}$ ;  $c = 5,070 \text{ \AA}$ ;  $\gamma = 90^\circ$ ) e do  $\text{Ni}_2\text{P}$  ( $a = b = 5,859 \text{ \AA}$ ;  $c = 3,382 \text{ \AA}$ ;  $\gamma = 120^\circ$ ). As projeções das fases  $\text{Ni}_3\text{P}$  e  $\text{Ni}_{12}\text{P}_5$  e a estrutura da fase  $\text{Ni}_2\text{P}$  são apresentadas na Figura 2.21.



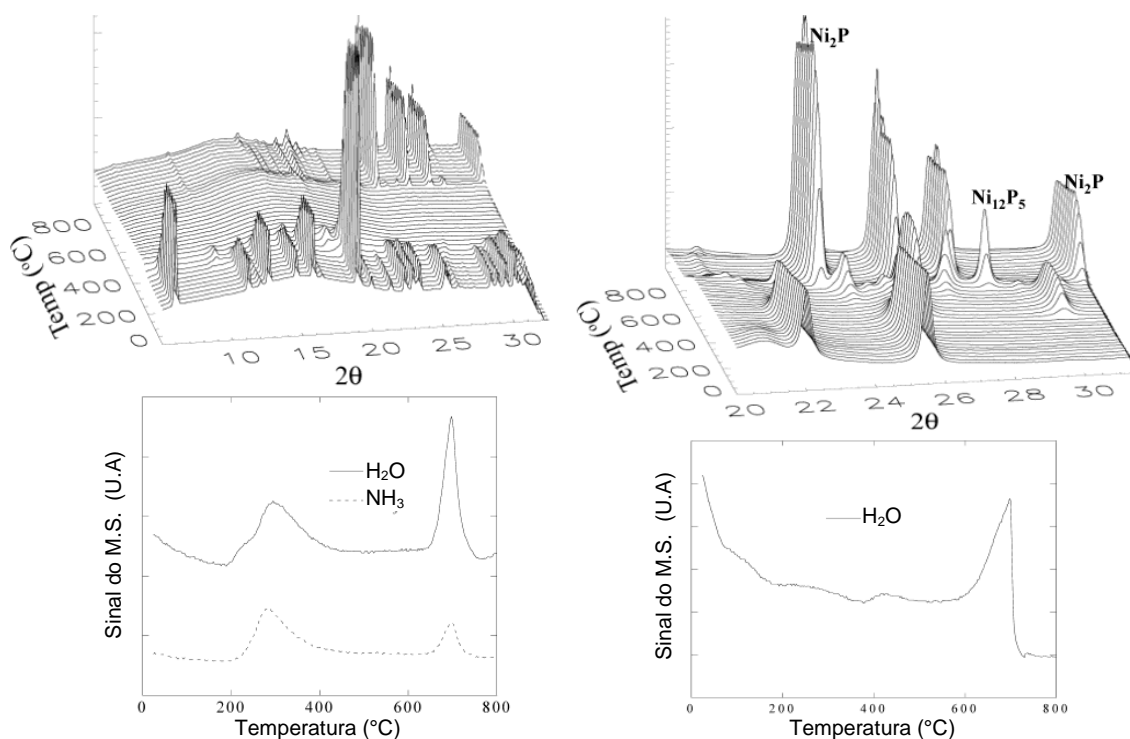
**Figura 2.21 – Projeções das estruturas das fases  $\text{Ni}_3\text{P}$  (superior à esquerda) e  $\text{Ni}_{12}\text{P}_5$  (superior à direita) e estrutura da fase  $\text{Ni}_2\text{P}$  (inferior). Os átomos de Ni são representados pelas esferas cinza claro e os átomos de P que estão fora dos poliedros pelas esferas cinza escuro. Na estrutura do  $\text{Ni}_2\text{P}$ , as duas cores diferentes dos poliedros representam sítios cristalográficos diferentes (STINNER *et al.*, 2002).**

Nestas estruturas, o  $\text{Ni}_3\text{P}$  apresenta apenas um tipo de sítio cristalográfico, enquanto o  $\text{Ni}_{12}\text{P}_5$  e o  $\text{Ni}_2\text{P}$  apresentam dois. Os átomos de P estão coordenados a 9 átomos de Ni no caso do sítio da fase  $\text{Ni}_3\text{P}$  e dos dois sítios da fase  $\text{Ni}_2\text{P}$ , enquanto na fase  $\text{Ni}_{12}\text{P}_5$  a coordenação do P depende do tipo de sítio que ele está ocupando (8 ou 10). No  $\text{Ni}_3\text{P}$ , os átomos de Ni formam um prisma trigonal distorcido em torno dos átomos de P, gerando canais vazios nas conexões entre os poliedros. No  $\text{Ni}_{12}\text{P}_5$ , átomos de P com coordenação 10 têm os átomos de Ni coordenados a ele formando poliedros irregulares, e os canais formados a partir da ligação destes poliedros estão preenchidos pelos átomos de P com coordenação 8. No  $\text{Ni}_2\text{P}$ , os átomos de P estão coordenados a 9 átomos de Ni que formam dois tipos diferentes de primas trigonais, formando estacas que estão conectadas pelo partilhamento de cantos e faces com as estacas vizinhas.

Se levar-se em conta que as fases  $\text{Ni}_3\text{P}$  e  $\text{Ni}_2\text{P}$  também podem ser escritas respectivamente como  $\text{Ni}_{12}\text{P}_4$  e  $\text{Ni}_{12}\text{P}_6$ , pode-se dizer que as transições  $\text{Ni}_3\text{P} \rightarrow \text{Ni}_{12}\text{P}_5 \rightarrow \text{Ni}_2\text{P}$  consistem basicamente em duas inserções consecutivas de 1 átomo de P cada. No caso da primeira transição, a presença dos canais vazios na estrutura do  $\text{Ni}_3\text{P}$  faz com que a adição desse primeiro átomo de P se dê a partir da difusão do mesmo para dentro dos canais vazios e de um pequeno rearranjo dos átomos de Ni para acomodá-lo. Já para a inserção do segundo átomo de P, a diferença entre as estruturas cristalinas das fases  $\text{Ni}_{12}\text{P}_5$  e  $\text{Ni}_2\text{P}$  mostra que se faz necessário um completo rearranjo da estrutura para a acomodação desse átomo adicional. Segundo STINNER *et al.* (2002), a necessidade desse rearranjo é a causa da síntese do  $\text{Ni}_2\text{P}$  suportado ser mais difícil que a do  $\text{Ni}_2\text{P}$  mássico (no primeiro, os átomos estão com um menor grau de liberdade e, por isso, a mobilidade dos mesmos para realizar este rearranjo seria menor).

Esse efeito reportado por STINNER *et al.* (2002) foi relatado por RODRIGUEZ *et al.* (2003) como a causa do fato da fase  $\text{Ni}_{12}\text{P}_5$  ter sido observada durante a síntese do  $\text{Ni}_2\text{P}$  suportado em  $\text{SiO}_2$  e não na síntese do fosfeto mássico. Neste trabalho, o precursor mássico foi preparado a partir da mistura de soluções aquosas de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  (razão molar Ni:P igual a 2:21) com agitação ao longo da noite, seguida de aquecimento a 87 °C por aproximadamente 48 h e posterior filtração e secagem a 100 °C do sólido obtido. Para a síntese do precursor suportado, a solução de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  foi impregnada ao ponto úmido ao suporte e o material obtido foi seco a 120 °C e calcinado a 500 °C por 3 h, seguido da impregnação ao ponto úmido da solução de  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  (razão Ni:P igual a 2:1,6). O estudo da síntese

do Ni<sub>2</sub>P mássico e suportado foi realizado em um sistema de difração de raios X (DRX) resolvido no tempo acoplado a espectrometria de massas, no qual os precursores obtidos foram submetidos a uma rampa de aquecimento de 15 °C min<sup>-1</sup> (de 25 a 800 °C) na presença de 20 mL min<sup>-1</sup> de uma mistura gasosa 5 % H<sub>2</sub>/He. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 2.22.



**Figura 2.22 – Difratomogramas resolvidos no tempo (acima) e sinais de espectrometria de massas (abaixo) obtidos na síntese do Ni<sub>2</sub>P mássico (esquerda) e suportado em sílica (direita) (RODRIGUEZ *et al.*, 2003).**

Como pode ser visto na Figura 2.22, o único fosfeto observado na síntese do material mássico foi o Ni<sub>2</sub>P, enquanto na síntese do material suportado observou-se primeiro a formação da fase Ni<sub>12</sub>P<sub>5</sub> e a sua posterior transformação na fase Ni<sub>2</sub>P. Os resultados de difração de raios X e espectrometria de massas indicam que o precursor mássico passa por duas transformações durante o TPR: 1) colapso da estrutura cristalina do precursor (NH<sub>4</sub>NiPO<sub>4</sub>·nH<sub>2</sub>O) com liberação de água e amônia entre 200-400 °C (decomposição do precursor em atmosfera inerte mostrou que essa etapa ocorre mesmo na ausência de H<sub>2</sub>, e portanto não está relacionada à redução do precursor); 2) redução do precursor amorfo a partir de 600 °C (os segundos picos não

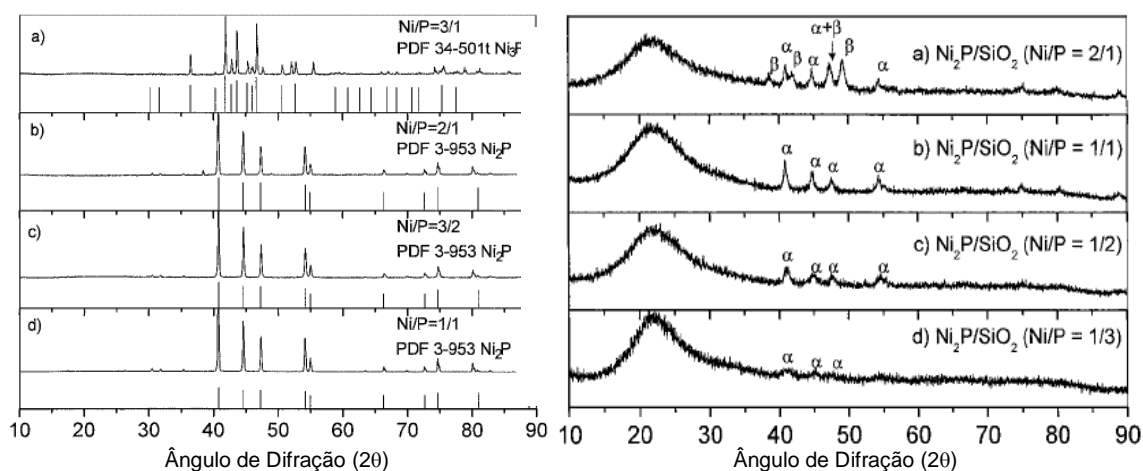
apareceram na decomposição com He), levando à formação da estrutura Ni<sub>2</sub>P. Já para o precursor suportado, cuja fase cristalina consistia em NiO, foi observado apenas um pico de formação de água, o qual foi relacionado nos difratogramas com a seguinte série de transformações: NiO → Ni → Ni<sub>12</sub>P<sub>5</sub> → Ni<sub>2</sub>P.

Apesar dos autores atribuírem a formação da fase Ni<sub>12</sub>P<sub>5</sub> à interação do precursor com o suporte e a uma maior dificuldade de mobilidade dos átomos de Ni, cabe salientar que pode haver outros motivos para a diferença observada. Uma vez que a metodologia de síntese dos precursores não é a mesma e que até mesmo a razão Ni/P empregada é diferente, pode ser que a diferença na natureza dos precursores tenha algum papel no fato observado. Os resultados de DRX, por exemplo, mostram que a fase cristalina no caso do material mássico se trata de um composto contendo Ni e P, enquanto a fase cristalina presente no material mássico contém apenas Ni (o P encontra-se numa forma amorfa). Assim sendo, mesmo que as condições de redução sejam as mesmas, se os precursores são diferentes a rota reacional não é necessariamente a mesma.

A respeito disso, BEARHAULT *et al.* (2009) estudaram a síntese do Ni<sub>2</sub>P mássico (mesma metodologia de síntese de RODRIGUEZ *et al.*, 2003) por DRX *in situ*, espectroscopia de absorção de raios X (XAS) *in situ*, ressonância magnética nuclear (<sup>31</sup>P RMN) e susceptibilidade magnética, comparando alguns resultados obtidos com dados da literatura para o Ni<sub>2</sub>P suportado. Segundo os autores, os resultados de <sup>31</sup>P RMN do Ni<sub>2</sub>P mássico obtido foram muito semelhantes aos apresentados por STINNER *et al.* (2002) para o Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub>, sugerindo que os ambientes eletrônicos ao redor dos núcleos de P são muito similares e que, conseqüentemente, o suporte não deveria interferir significativamente na formação da fase Ni<sub>2</sub>P.

Com base nestes resultados, BERHAULT *et al.* (2009) sugerem que a diferença observada por RODRIGUEZ *et al.* (2003) entre as fases obtidas para os fosfetos mássico e suportado pode ser devida à alta razão Ni:P empregada na síntese do precursor suportado e à metodologia de síntese empregada. Segundo eles, a alta razão empregada poderia levar à redução do Ni<sup>2+</sup> a Ni<sup>0</sup>. Além disso, a utilização da metodologia de impregnações sucessivas ao invés, por exemplo, da coimpregnação pode ter levado a um menor contato entre os átomos de Ni e P em relação ao material mássico, explicando a redução inicial do Ni<sup>2+</sup> a Ni<sup>0</sup> e a formação inicial de uma fase de fosfeto mais deficiente em P (Ni<sub>12</sub>P<sub>5</sub>).

No entanto, apesar da diferença na metodologia de síntese empregada no trabalho de RODRIGUEZ *et al.* (2003) dar margem a esse tipo de interpretação, outros reforçam a hipótese levantada STINNER *et al.* (2002). Em dois trabalhos publicados pelo grupo de Oyama (WANG *et al.*, 2002; OYAMA *et al.*, 2002), foi estudado o efeito da razão Ni:P nas fases obtidas dos fosfetos de níquel mássico e suportado, dessa vez empregando a mesma metodologia de síntese para o precursor da fase Ni<sub>2</sub>P. Os difratogramas obtidos são mostrados na Figura 2.23.



**Figura 2.23 –Efeito da razão Ni:P nas fases cristalinas obtidas a partir dos TPR dos precursores do fosfeto de níquel mássicos (esquerda - WANG *et al.*, 2002) e suportados em sílica (direita - OYAMA *et al.*, 2002). Nos difratogramas dos fosfetos suportados:  $\alpha$  = Ni<sub>2</sub>P;  $\beta$  = Ni<sub>12</sub>P<sub>5</sub>.**

Como pode ser visto, há uma diferença entre a máxima razão Ni:P necessária para se obter a fase Ni<sub>2</sub>P isoladamente no material mássico e no suportado. Enquanto a razão estequiométrica foi suficiente para a obtenção do Ni<sub>2</sub>P no caso do material mássico, o precursor suportado teve como produto final uma mistura das fases Ni<sub>12</sub>P<sub>5</sub> e Ni<sub>2</sub>P, ou seja, o material suportado exigiu um excesso de P para levar à formação da fase desejada. Como nestes dois trabalhos os precursores foram sintetizados a partir da mesma metodologia e as condições de redução foram as mesmas, fica claro que essa mudança é um efeito da interação precursor-suporte.

Ainda em relação ao efeito do suporte e da razão Ni:P na síntese e atividade catalítica do Ni<sub>2</sub>P, SAWHILL *et al.* (2005) estudaram os efeitos na razão Ni:P na síntese do Ni<sub>2</sub>P sobre SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (mesma metodologia de RODRIGUEZ *et al.*, 2003), avaliando tanto as fases obtidas e propriedades dos catalisadores obtidos quanto o



seu desempenho na reação de HDS do tiofeno. Como pode ser visto na Tabela 2.12, as razões Ni:P necessárias para a obtenção da fase Ni<sub>2</sub>P isoladamente são inferiores à razão estequiométrica para ambos os suportes, havendo ainda uma variação da razão ideal de síntese de acordo com o suporte empregado. Além disso, para as razões Ni:P superiores àquelas nas quais o Ni<sub>2</sub>P passou a ser obtido isoladamente para cada suporte, a fase Ni<sub>12</sub>P<sub>5</sub> aparece ou isoladamente ou em conjunto com a fase Ni<sub>2</sub>P, sugerindo que a mesma seria uma fase intermediária.

**Tabela 2.12 – Efeito da razão Ni:P e do suporte empregado nas fase cristalinas obtidas durante a síntese do fosfeto de níquel suportado e na sua atividade para a reação de HDS do tiofeno (adaptado de SAWHILL *et al.*, 2005).**

<b>Suporte</b>	<b>Razão Ni:P</b>	<b>Fase Obtida (DRX)</b>	<b>Composição Mássica (%)</b>	<b>Atividade HDS<sup>a</sup> (nmol<sub>tiofeno</sub> g<sub>cat</sub><sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>)</b>
SiO <sub>2</sub>	2,50 : 1	Ni <sub>12</sub> P <sub>5</sub>	Ni <sub>2,46</sub> P <sub>1,00</sub>	693
	2,00 : 1	Ni <sub>12</sub> P <sub>5</sub> ; Ni <sub>2</sub> P	Ni <sub>1,88</sub> P <sub>1,00</sub>	1970
	1,25 : 1	Ni <sub>2</sub> P	Ni <sub>1,64</sub> P <sub>1,00</sub>	2750
	1,00 : 1	Ni <sub>2</sub> P	Ni <sub>1,33</sub> P <sub>1,00</sub>	2130
	0,67 : 1	Ni <sub>2</sub> P	Ni <sub>0,89</sub> P <sub>1,00</sub>	805
	0,50 : 1	Ni <sub>2</sub> P	Ni <sub>0,58</sub> P <sub>1,00</sub>	575
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,00 : 1	Ni <sub>12</sub> P <sub>5</sub>	Ni <sub>1,88</sub> P <sub>1,00</sub>	166
	1,25 : 1	Ni <sub>12</sub> P <sub>5</sub>	Ni <sub>1,23</sub> P <sub>1,00</sub>	188
	1,00 : 1	Ni <sub>12</sub> P <sub>5</sub> ; Ni <sub>2</sub> P	Ni <sub>1,03</sub> P <sub>1,00</sub>	307
	0,67 : 1	Ni <sub>12</sub> P <sub>5</sub> ; Ni <sub>2</sub> P	Ni <sub>0,66</sub> P <sub>1,00</sub>	438
	0,50 : 1	Ni <sub>2</sub> P	Ni <sub>0,57</sub> P <sub>1,00</sub>	1020
	0,40 : 1	Ni <sub>2</sub> P	Ni <sub>0,47</sub> P <sub>1,00</sub>	396

<sup>a</sup> Conversão após 48 h de reação a pressão ambiente e 370 °C.

Dois fatos merecem atenção especial nos resultados apresentados. O primeiro dele diz respeito ao excesso de P aplicado em cada síntese. A necessidade de adição de excesso de P em relação à estequiometria da fase Ni<sub>2</sub>P poderia ser devida a uma perda de P durante o TPR. No entanto, quando se compara a estequiometria empregada em cada síntese e a composição mássica obtida em cada fosfeto, fica claro que a perda de P só passa a acontecer quando a fase Ni<sub>2</sub>P é obtida

individualmente (teores de Ni maiores do que os empregados na síntese indicam perda de P). Assim sendo, a hipótese de perda de P durante a síntese não explica a necessidade de adição de excesso deste elemento da síntese, e sim a fatores como o explicado por STINNER *et al.* (2002) ou até mesmo a uma interação do P com o suporte (no caso da  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , por exemplo, sabe-se que a reação do suporte com o P leva à formação de  $\text{AlPO}_4$ ).

O outro fator relevante é que a atividade em HDS do tiofeno mostrou-se função tanto da razão empregada quanto do suporte. Em relação à razão Ni:P, foi observado que, independentemente do suporte empregado, a variação do mesmo influenciou diretamente na atividade do catalisador e que o máximo de atividade foi alcançado para a razão Ni:P a partir da qual a fase  $\text{Ni}_2\text{P}$  foi obtida individualmente. Ficou claro ainda que a escolha do suporte é um aspecto importante para a atividade desta fase ativa na reação estudada, já que o fosfeto suportado em sílica apresentou um melhor desempenho que o suportado em alumina.

A importância do suporte empregado para a atividade do fosfeto de níquel já havia sido mostrada nesta revisão na seção 2.3.2 (Tabela 2.9). Como foi apresentado, a utilização do fosfeto de níquel suportado em carvão e suportado sílica mostrou, assim como no trabalho SAWHILL *et al.* (2005), que o desempenho do catalisador foi alterado com a mudança do suporte, sendo indicado que o emprego do carbono como suporte do  $\text{Ni}_2\text{P}$  é mais adequado para reações de HDT do que a sílica. No entanto, esta avaliação foi feita apenas para reações de HDS e HDN, indicando que o uso do fosfeto de níquel suportado em carbono ( $\text{Ni}_2\text{P}/\text{C}$ ) ainda é um campo a ser explorado.

# **CAPÍTULO 3**

## ***Síntese e Atividade de Hidrodesoxigenação do Ni<sub>2</sub>P/C – Efeito do Sal de Paládio na Diminuição da Temperatura de Síntese do Fosfeto de Níquel***

Leon F. Feitosa <sup>a</sup>, Gilles Berhault <sup>b</sup>, Dorothée Laurenti <sup>b</sup>, Thomas E. Davies <sup>c</sup>, Victor  
Teixeira da Silva <sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Universidade Federal do Rio de Janeiro (NUCAT/PEQ/COPPE/UFRJ), Rio de Janeiro, Brasil

<sup>b</sup> Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON/CNRS/UCBL1), Villeurbanne, France, 69626

<sup>c</sup> Stephenson Institute for Renewable Energy, Chemistry Department, University of Liverpool, L69 7ZD Liverpool, UK

\* Autor Correspondente. E-mail: victor.teixeira@peq.coppe.ufrj.br. Tel.: +55 21 39388344

**PALAVRAS CHAVE:** fosfeto de níquel, carbono, paládio, hidrodesoxigenação, guaiacol

## Resumo

O efeito da natureza do sal de Pd ( $\text{PdCl}_2$ ,  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  ou  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ ) na diminuição da temperatura de síntese do  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{C}$  e na reação de hidrodessoxigenação do guaiacol foi investigado. A adição de Pd levou à diminuição da temperatura de redução de apenas uma parte do  $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{C}$  (precursor). Para cada sal de Pd, ambos o decréscimo na temperatura de redução e o grau de redução do  $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z$  foram diferentes. Enquanto o último está relacionado com o tamanho das partículas de Pd (quanto maiores as partículas, maior a quantidade reduzida de  $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z$ ), o primeiro depende de ambos o contato entre Pd e  $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z$  (contato direto é necessário) e do tamanho das partículas de Pd (quanto menor as partículas, maior a diminuição na temperatura de síntese). Os dados de reação revelaram que a adição de Pd suprimiu a hidrogenação do guaiacol. A caracterização dos catalisadores revelou que a distribuição de produtos foi dependente da proporção relativa entre os dois tipos de sítios ativos de Ni do  $\text{Ni}_2\text{P}$ .

### 3.1. Introdução

Muitos estudos na literatura têm mostrando a importância da biomassa residual como uma fonte renovável para a produção de biocombustíveis e químicos [1-8]. Através de diferentes processos, a biomassa pode ser convertida em produtos sólidos (bio carvão), líquidos (bio-óleo) ou gasosos (biogás). Para a produção de biocombustíveis, o bio-óleo é particularmente interessante [9], mas seus elevados teores de oxigênio não permitem seu uso direto como combustível. Diferentes métodos de beneficiamento podem ser aplicados para reduzir os teores de oxigênio do bio-óleo [10-13], sendo um deles o hidrotreatamento (HDT). Esta tecnologia é bem desenvolvida e consolidada na indústria do petróleo, principalmente para a remoção de enxofre (hidrodessulfurização – HDS) e nitrogênio (hidrodesnitrogenação – HDN). Apesar disso, sua aplicação para a remoção de oxigênio (hidrodessoxigenação – HDO) recebeu atenção limitada até o aumento no interesse de combustíveis derivados da biomassa. O interesse em HDO começou em torno de 10 anos atrás, normalmente empregando moléculas modelo oxigenadas como sendo representativas de bio-óleo [14-18].

O grande problema em relação à HDO de bio-óleo empregando catalisadores convencionais de HDT  $\text{Co(Ni)-Mo(W)S}_2$  é que os mesmos apresentam desativação acentuada [19,20]. Por isso, vários estudos têm sido desenvolvidos procurando por catalisadores alternativos de HDO [14,21,22]. Dois trabalhos publicados durante a década de 90 usando fosfetos metálicos como catalisadores de HDT chamaram à atenção da comunidade científica [23,24]. Entre diferentes fosfetos metálicos, o fosfeto de níquel ( $\text{Ni}_2\text{P}$ ) apresenta performances catalíticas similares ou superiores à de catalisadores convencionais de HDT em reações de HDS e HDN [25-31]. Shu e Oyama [28] mostraram que o fosfeto de níquel suportado em carbono teve uma melhor performance para reações de HDS e HDN do que o fosfeto de níquel suportado em sílica e o catalisador  $\text{NiMoS/Al}_2\text{O}_3$ . Além disso, tem sido mostrado que o fosfeto de níquel apresenta boa atividade catalítica quando é usado para a HDO de moléculas modelo e sem problemas de desativação [20,32-35].

Apesar de ser apresentado na literatura como uma boa alternativa para os catalisadores convencionais de HDT, fosfetos de metais de transição preparados a partir dos respectivos fosfatos apresentam uma desvantagem relevante, que é a elevada temperatura de síntese ( $\geq 650\text{ }^\circ\text{C}$ ) destes materiais em comparação à de catalisadores convencionais de HDT. Em virtude disso, vários estudos têm sido realizados no sentido de sintetizar fosfetos de metais de transição em temperaturas mais baixas [36-42]. Entre eles, Teixeira da Silva *et al.* [41] foram capazes de abaixar a temperatura de síntese do fosfeto de níquel em aproximadamente  $200\text{ }^\circ\text{C}$  através da incorporação de pequenas quantidades de  $\text{PdCl}_2$  (0,1 / 0,5 / 1,0 % m/m Pd) ao precursor do fosfeto de níquel suportado em sílica. Os autores atribuíram a diminuição de temperatura à ocorrência da ativação e *spillover* do hidrogênio sobre as partículas de Pd durante a redução: o hidrogênio atômico formado é mais reativo do que o hidrogênio molecular e é capaz de reduzir as partículas de fosfato em temperaturas mais baixas. Baseado nos dados de atividade catalítica de HDS, eles também propuseram que as partículas de Pd são recobertas pela fase  $\text{Ni}_2\text{P}$  formada e por isso não participariam na reação.

Com base no que foi apresentado, os objetivos principais deste trabalho foram (1) avaliar o efeito da fonte de Pd ( $\text{PdCl}_2$ ,  $\text{Pd(NO}_3)_2$  ou  $\text{Pd(acac)}_2$ ) na diminuição da temperatura de síntese do fosfeto de níquel suportado em carbono e (2) avaliar os catalisadores obtidos na reação de HDO do guaiacol, já que esta molécula fenólica é normalmente usada como sendo representativa de compostos oxigenados refratários presentes em bio-óleos [20,43-51]. Mais precisamente, a razão principal para usar o

guaiacol como molécula modelo se baseia no fato de que este composto é um dos produtos da degradação da lignina. Ele também apresenta duas funções oxigenadas (fenol e metoxi), sendo difícil de ser completamente desoxigenado.

## 3.2. Experimental

### 3.2.1. Síntese

#### 3.2.1.1. Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/C

A síntese do precursor do Ni<sub>2</sub>P/C (Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/C) foi baseada em um procedimento de duas etapas compreendendo: (1) impregnação ao ponto úmido de um carvão ativado (Merck, 772 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, volume de poros de 0,64 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>) com uma solução preparada pela dissolução de quantidade adequadas de nitrato de níquel e fosfato de amônio e (2) tratamento térmico da amostra impregnada em atmosfera inerte (He) para ter as espécies de níquel transformadas em fosfato de níquel (Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub>). Por razões óbvias, *i.e.*, a oxidação total do carvão ativado, este tratamento não pode ser conduzido em atmosfera oxidante. Foram empregadas quantidades tais dos reagentes de modo a se obter um catalisador com 30 % m/m Ni<sub>2</sub>P após a etapa de redução.

Inicialmente, 12,12 g de nitrato de níquel(II) hexaidratado (Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O – Vetec, PA, 97 % puro) e 4,36 g de hidrogeno fosfato de amônio ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> – Vetec, ACS, 98 % puro) foram solubilizados cada um em 20,5 mL de água destilada. A solução A ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>) foi então gotejada na solução B (Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) sob agitação magnética. Após a completa adição da solução A, aproximadamente 4 mL de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub> – Vetec, PA, solução 65 % m/m) foi gotejado na solução sob agitação para solubilizar o precipitado formado a partir da mistura das soluções A e B. Após isso, 7 g do carvão ativado usado como suporte foi impregnado com a solução preparada por meio de impregnações sucessivas (impregnações ao ponto úmido intercaladas com etapas de secagem por 1 h a 110 °C).

Uma vez que toda a solução foi incorporada ao suporte, a amostra obtida foi submetida a uma secagem final a 110 °C ao longo da noite. O sólido obtido foi então submetido a um tratamento térmico a 500 °C / 6 h em um reator de quartzo sob vazão

de hélio ( $10 \text{ mL min}^{-1}$  He por grama de amostra) (He – Linde, 99,995 % puro). A amostra obtida foi codificada como  $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{C}$ .

### 3.2.1.2. Pd(s)- $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{C}$

A síntese das amostras contendo paládio (Pd(s)- $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{C}$ ) também foi baseada em um procedimento de duas etapas: (1) impregnação ao ponto úmido do precursor  $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{C}$  com soluções de paládio preparadas a partir de diferentes sais (cloreto, nitrato e acetilacetonato) e (2) tratamento térmico em atmosfera inerte. A quantidade de paládio foi tal a se obter um teor de 1 % m/m Pd após a etapa de redução.

Devido a questões de solubilidade, diferentes solventes (água, acetona e ácido clorídrico) foram usados para cada sal de Pd. Nitrato de paládio ( $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  – Aldrich, PA) foi solubilizado em água destilada, acetilacetonato de paládio ( $\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$  – Aldrich, PA) em acetona ( $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  – Vetec, PA, 99,5 % puro) enquanto o cloreto de paládio ( $\text{PdCl}_2$  – Aldrich, PA, 99 % puro) foi dissolvido com ácido clorídrico (HCl – Vetec, PA, solução 37 %) e água destilada.  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  e  $\text{Pd}(\text{acac})_2$  foram facilmente dissolvidos em seus respectivos solventes, enquanto o  $\text{PdCl}_2$  foi solubilizado empregando um procedimento descrito na literatura [41].

Uma vez que cada solução de fonte de Pd foi preparada, elas foram usadas para impregnar o  $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{C}$ . Impregnações sucessivas ao ponto úmido seguidas de etapas de secagem de 1 h a  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  foram realizadas até que toda a solução fosse utilizada. A amostra impregnada foi então seca a  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  ao longo da noite. Para decompor cada um dos sais de Pd adicionados, cada amostra foi submetida a um tratamento térmico a  $350 \text{ }^\circ\text{C} / 2 \text{ h}$  em vazão de hélio puro ( $10 \text{ mL min}^{-1}$  He por grama de amostra). Como foi concluído em estudos prévios realizados pelo nosso grupo de que cada um dos sais de paládio é totalmente decomposto a  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ , esta temperatura foi usada. As amostras obtidas foram codificadas como Pd(s)- $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{C}$ , onde (s) refere-se à fonte de Pd empregada: (C) para  $\text{PdCl}_2$ , (A) para  $\text{Pd}(\text{acac})_2$  e (N) para  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ .

### 3.2.1.3. 30%(m/m)Ni<sub>2</sub>P/C e 1%(m/m)Pd(s)-30%(m/m)Ni<sub>2</sub>P/C

Os catalisadores de fosfeto de níquel com e sem Pd foram obtidos por redução a temperatura programada dos seus respectivos precursores em vazão de hidrogênio puro (H<sub>2</sub> – Alphagaz, 1 mL min<sup>-1</sup> H<sub>2</sub> por mg de precursor) e taxa de aquecimento de 1 °C min<sup>-1</sup> até 650 °C / 0 h (Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/C) ou 550 °C / 1 h (Pd(s)-Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/C). Depois da redução, os catalisadores foram resfriados até a temperatura ambiente em atmosfera inerte usando ou hélio (He – Alphagaz, < 5,5 ppm de impurezas totais) ou argônio (Ar – Alphagaz, < 5,5 ppm de impurezas totais). As amostras reduzidas com e sem Pd foram respectivamente codificadas como Pd(s)-Ni<sub>2</sub>P/C e Ni<sub>2</sub>P/C, com (s) denotando o sal de paládio empregado.

Devido à natureza pirofórica do Ni<sub>2</sub>P, todas as amostras reduzidas foram passivadas por 2 h a temperatura ambiente com 50 mL min<sup>-1</sup> de uma mistura 2 % v/v O<sub>2</sub>/Ar antes de caracterizações *ex situ* (DRX e ICP-OES). Depois da etapa de passivação, todas as amostras puderam ser manipuladas em ar e armazenadas para posterior caracterização.

## 3.2.2. Caracterização

### 3.2.2.1. Redução a Temperatura Programada (TPR)

As análises de TPR foram conduzidas em um reator tubular de quartzo em linha com um espectrômetro de massas quadrupolar VG 40 Thermo. Para cada teste, o reator foi carregado com 0,05 g de ou Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/C ou Pd(s)-Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/C. As condições de análise foram as mesmas para todas as amostras: vazão de H<sub>2</sub> puro de 50 mL min<sup>-1</sup> e taxa de aquecimento de 1 °C min<sup>-1</sup> até 650 °C.

O sinal da água (m/z = 18) foi gravado durante o TPR para acompanhar o processo de redução. Outros sinais de massa por carga (m/z) também foram gravados: 2 (H<sub>2</sub>), 12 (C), 14 (N), 16 (CH<sub>4</sub>), 28 (CO e/ou N<sub>2</sub>), 31 (P), 32 (O<sub>2</sub>), 34 (PH<sub>3</sub>), 44 (CO<sub>2</sub>), 62 (P<sub>2</sub>). Os perfis de formação de água foram decompostos usando o software Peak Fit 4 e cada contribuição foi simulada usando uma função Gaussiana-Lorentziana ((65 %) Gaussiana / (35 %) Lorentziana).



### **3.2.2.2. Difração de Raios X (DRX)**

As análises de DRX dos precursores e dos catalisadores reduzidos foram realizadas em um difratômetro D8 Bruker equipado com um filtro de Ni (radiação Cu  $K\alpha_1$ ,  $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$ ). Os difratogramas foram gravados na região entre  $4^\circ < 2\theta < 90^\circ$  com passos de  $0,020^\circ$ . O banco de dados PDF4 (2013) foi usado para identificar as fases cristalinas observadas. Refinamento de Rietveld foi aplicado aos catalisadores reduzidos para calcular os tamanhos de cristalito de  $\text{Ni}_2\text{P}$  usando o software Topas.

### **3.2.2.3. Microscopia Eletrônica de Alta Resolução (HR-TEM)**

As análises de HR-TEM das amostras não reduzidas foram conduzidas em um microscópio JEOL JEM-2100 a 200 kV. As análises de Energia Dispersiva de Raios X (EDX) foram realizadas usando um analisador Oxford Instruments X-Max<sup>N</sup> e o software Aztec. As amostras foram preparadas por dispersão em metanol com sonicação antes de suportá-las em grades de cobre com filme de carbono perfurado.

### **3.2.2.4. Espectrometria de Emissão Ótica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES)**

ICP foi usada para determinar os teores de Ni, P e Pd nos sólidos reduzidos. As amostras foram primeiramente dissolvidas em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + água régia (amostras com Pd) ou  $\text{H}_2\text{SO}_4$  +  $\text{HNO}_3$  (amostras sem Pd) a  $250\text{-}300^\circ\text{C}$  e as soluções obtidas foram analisadas usando um espectrômetro ACTIVA – Horiba Jobin Yvon.

### **3.2.2.5. Quimissorção de CO *In Situ* e Dessorção de CO a Temperatura Programada (TPD de CO)**

As análises de quimissorção de CO *in situ* e TPD de CO foram conduzidas em uma unidade multipropósito fabricada em nosso laboratório. Um medidor de fluxo mássico de quatro canais Type 247 MKS foi usado para selecionar o gás a ser usado

em cada análise e os gases de saída foram analisados por um espectrômetro de massas QME 200 Pfeiffer.

Em um teste típico, um reator de quartzo foi carregado com 0,2 g da amostra a ser analisada e conectado à unidade mutipropósito. Depois de reduzir a amostra nas condições apresentadas na seção 3.2.1.3, H<sub>2</sub> foi substituído por He (50 mL min<sup>-1</sup>) e o catalisador reduzido foi resfriado até a temperatura ambiente. Depois da estabilização de todos os sinais na temperatura ambiente, pulsos de CO (2,4 mL de uma mistura 20 % v/v CO/He) foram injetados no reator até obter 3 picos sucessivos com a mesma intensidade, denotando a saturação completa da amostra. A quimissorção de CO (CO<sub>UPTAKE</sub> – μmol g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>) foi calculada usando a equação (1):

$$\text{CO}_{\text{UPTAKE}} = \frac{n_{\text{CO}} \cdot \sum_{i=1}^{n_{\text{pulsos}}} \left(1 - \frac{A_i}{A_{\text{CO}}}\right)}{m_{\text{cat}}} \quad (1)$$

onde  $n_{\text{CO}}$  (μmol) é a quantidade de CO injetada por pulso,  $A_i$  é a área do pico do sinal  $m/z = 28$  obtido com o pulso  $i$ ,  $A_{\text{CO}}$  é a área do pico do sinal  $m/z = 28$  após a estabilização (sem mais quimissorção de CO) e  $m_{\text{cat}}$  (g) é a massa catalisador após a redução.

Uma vez que o sinal do CO alcançou a estabilização, o reator foi aquecido até 1000 °C usando uma taxa de aquecimento de 15 °C min<sup>-1</sup> de modo a se obter o perfil de TPD de CO do catalisador analisado. O perfil do sinal  $m/z = 28$  foi decomposto usando o software Peak Fit 4. Baseado na literatura [52], foi assumido que o Ni<sub>2</sub>P apresenta 2 tipos diferentes de sítio ativo e ambas as componentes foram simuladas usando funções Gaussianas.

### 3.2.3. Testes de Atividade Catalítica de HDO

A HDO do guaiacol foi realizada em um reator autoclave Parr de 300 mL. A mistura reacional consistiu em 3 mL de guaiacol (Acros Organics, 99 % puro), 300 μL de hexadecano (Aldrich, 99 % puro) empregado como padrão interno e 100 mL de dodecano (Sigma-Aldrich, 99 % puro). Todos os experimentos foram conduzidos a 300 °C e 30 bar (H<sub>2</sub>) durante 6 h e com uma massa de catalisador de aproximadamente 0,15 g.

Em um experimento típico, 0,2 g do precursor do catalisador foi reduzido em um reator de quartzo em forma de U com válvulas de bloqueio, usando as condições descritas na seção 3.2.1.3. Uma vez que a redução foi concluída e a amostra foi resfriada até a temperatura ambiente, as válvulas de bloqueio foram fechadas e o reator contendo o catalisador reduzido foi transferido para uma câmara seca com luvas constantemente alimentada com vazão de argônio e equipada com uma balança de precisão. A autoclave e a mistura reacional também foram transferidas para a câmara seca e um procedimento de purga foi realizado por 30 min para todo o oxigênio residual dentro da câmara seca. Após isso, o catalisador reduzido foi pesado e carregado dentro da autoclave. Depois, a autoclave foi preenchida com a mistura reacional, retirada da câmara seca e conectada ao sistema do reator Parr. Um novo procedimento de purga com nitrogênio para retirar o oxigênio do volume morto do reator, a agitação (800 rpm) foi iniciada e uma amostra líquida inicial foi coletada, correspondendo ao tempo zero de reação a temperatura ambiente ( $t_{00}$ ). Após isso, o aquecimento foi iniciado e uma nova amostra foi coletada assim que a temperatura de reação (300 °C) foi atingida, correspondendo ao tempo zero de reação  $t_0$ . Estas duas amostras no tempo zero de reação foram coletadas para verificar se houve conversão de guaiacol durante a etapa de aquecimento (não aconteceu nos testes realizados). Após a amostragem, hidrogênio foi introduzido no sistema de modo a se alcançar uma pressão de 30 bar de  $H_2$  e a contagem do tempo de reação foi iniciada. Amostras líquidas foram coletadas após de 20 min de reação ( $t_1$ ) e depois disso a cada 1 h até o final das 6 h de reação ( $t_2$ - $t_7$ ). Todas as amostras coletadas foram analisadas em um cromatógrafo a gás (CG) Hewlett Packard 5890 SERIES II equipado um detector de ionização de chama (FID) e uma coluna DB-5MS (30 m x 0,32 mm x 0,25  $\mu$ m). Fatores de resposta teóricos para cada produto identificado foram calculados a partir da teoria do número de carbonos efetivos, permitindo a análise quantitativa dos produtos.

Dado que o guaiacol é uma molécula com 2 grupos oxigenados e um anel aromático, ela pode ser transformada em diferentes produtos, oxigenados ou não. Portanto, a conversão é expressada neste trabalho em termos de conversão total ( $X_T$ ) ou conversão HDO ( $X_{HDO}$ ). A primeira é definida como a soma de todos os produtos obtidos durante os testes catalíticos dividida pela quantidade inicial de guaiacol, enquanto a última é definida como a soma de todos os produtos totalmente desoxigenados dividida pela quantidade inicial de guaiacol. Os valores de seletividade foram calculados pela razão entre a fração molar de cada composto ( $y_i$ ) e a conversão total  $X_T$ . De acordo com esta definição, a seletividade no tempo zero de reação não pode ser matematicamente calculada porque  $X_T$  é nulo no início da reação. No

entanto, a extrapolação das curvas de seletividade para o tempo zero permite determinar se os produtos primários de reação são formados através de reações em paralelo (valores finitos de seletividade no tempo zero para os produtos primários) ou por reações sequenciais (seletividade igual a zero para produtos secundários, terciários, ...).

Os valores de *turnover frequency* (TOF) foram calculados como a razão entre as taxas de reação do guaiacol ( $r_{GUA}$  – mol g<sub>cat</sub><sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) e o número de sítios ativos determinados por quimissorção de CO ( $CO_{UPTAKE}$  – μmol g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>). Para cada teste, a quimissorção de CO foi determinada experimentalmente (seção 3.2.2.5) enquanto as taxas de reação foram calculadas pela equação (2):

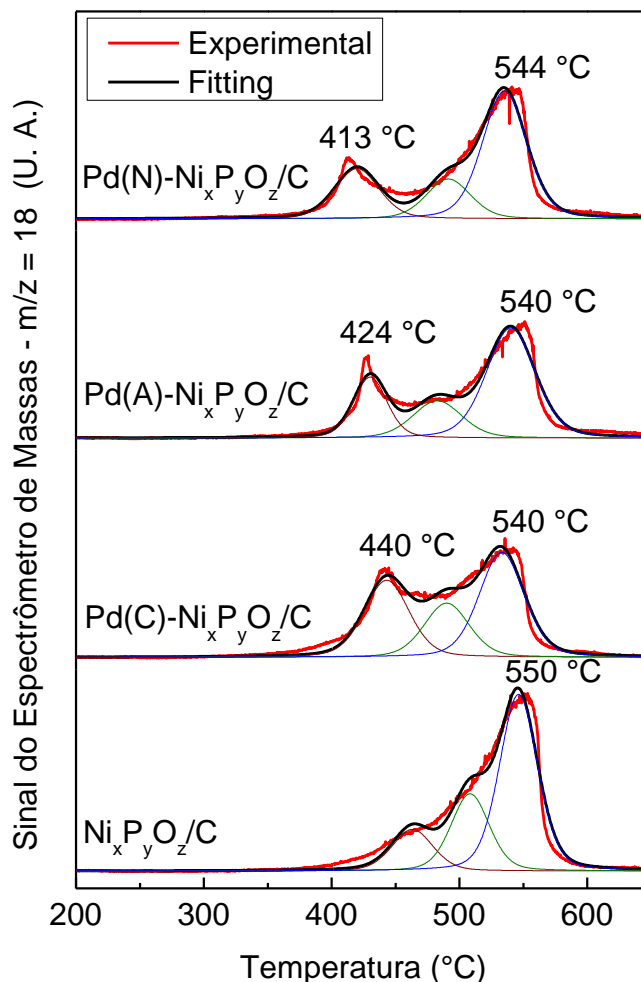
$$r_{GUA} = \frac{n_{GUA}^0 \cdot S}{m_{cat}} \quad (2)$$

onde  $n_{GUA}^0$  é a quantidade de matéria de guaiacol no tempo zero de reação (mol),  $S$  é a inclinação da curva de  $X_T$  vs tempo em  $t_0$  (s<sup>-1</sup>) e  $m_{cat}$  é a massa de catalisador (g).

### 3.3. Resultados

#### 3.3.1. Caracterização dos Precursores

Os perfis de formação de água obtidos durante o TPR dos precursores são apresentados na Figura 3.1. Enquanto o fosfato sem Pd mostra um pico de redução largo e assimétrico com máximo em 550 °C, as amostras com Pd apresentam um pico extra de redução entre 350-450 °C. O pico adicional é muito intenso e está em uma temperatura muito alta para ser atribuído à redução de Pd oxidado (1 % m/m), então é razoável atribuí-lo ao abaixamento da temperatura de redução do Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub> como resultado da presença do metal nobre. Ao contrário do que foi observado na redução do Pd-Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/SiO<sub>2</sub> [41], no qual apenas 1 pico de redução foi encontrado, os resultados na Figura 3.1 mostram que o efeito do Pd na diminuição da temperatura de redução das amostras suportadas em carbono foi apenas parcial. Além disso, dependendo do sal de Pd usado, o primeiro pico de redução é observado em temperaturas diferentes e possui intensidades diferentes.



**Figura 3.1 – Perfis de formação de água durante o TPR dos precursores  $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{C}$  e  $\text{Pd}(\text{s})\text{-Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{C}$  (condições de redução:  $1\text{ °C min}^{-1}$  até  $650\text{ °C}$ ).**

A deconvolução dos perfis de TPR é apresentada na Figura 1, onde pode ser visto que o perfil de redução da amostra  $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{C}$  apresenta 3 contribuições. A primeira pode ser relacionada com a redução superficial de partículas de fosfato de níquel, levando à formação de uma camada de fosfato de níquel parcialmente reduzido que retarda a difusão de hidrogênio e resulta na segunda e terceira contribuições representadas pelos picos de redução em temperaturas mais altas. Para as amostras  $\text{Pd}(\text{s})\text{-Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{C}$ , o primeiro pico se desloca para temperaturas mais baixas dependendo da fonte de Pd e a sua área relativa (apresentada na Tabela 3.1) muda de acordo com o tipo de precursor de Pd. A mudança no máximo do primeiro pico de redução segue a ordem  $\text{Pd}(\text{N}) > \text{Pd}(\text{A}) > \text{Pd}(\text{C})$ , enquanto a mudança na área relativa aumenta a ordem  $A_{\text{Pd}(\text{A})} < A_{\text{Pd}(\text{N})} < A_{\text{Pd}(\text{C})}$ . Portanto, as partículas oriundas do  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  levaram ao maior deslocamento na temperatura de síntese enquanto as

partículas resultantes do PdCl<sub>2</sub> foram capazes de reduzir uma maior quantidade de fosfato.

**Tabela 3.1 – Temperatura dos máximos e áreas relativas das componentes obtidas pela deconvolução dos perfis de formação da água da Figura 3.1 (picos ajustados por funções Gaussiana-Lorentziana).**

Amostra	1° Pico		2° Pico		3° Pico	
	T (°C)	A <sub>rel.</sub> (%)	T (°C)	A <sub>rel.</sub> (%)	T (°C)	A <sub>rel.</sub> (%)
Ni <sub>x</sub> P <sub>y</sub> O <sub>z</sub> /C	463	15,0	508	25,9	546	59,1
Pd(C)-Ni <sub>x</sub> P <sub>y</sub> O <sub>z</sub> /C	443	32,7	490	23,0	533	44,3
Pd(A)-Ni <sub>x</sub> P <sub>y</sub> O <sub>z</sub> /C	430	22,3	483	19,8	540	57,9
Pd(N)-Ni <sub>x</sub> P <sub>y</sub> O <sub>z</sub> /C	420	23,2	491	18,3	535	58,5

Os difratogramas dos diferentes precursores são apresentados na Figura 3.2. Todos eles apresentam um pico grande e largo em torno de 26° e um pequeno em 45°, os quais podem ser atribuídos ao suporte de carbono. Além disso, a ausência de qualquer pico devido ao fosfato de níquel indica que esta espécie estava presente como uma fase amorfa (ortofosfato de níquel – Ni<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) em todas as amostras, como pode ser visto em outros trabalhos da literatura [41]. Como é usado um excesso de fósforo na síntese para garantir a formação da fase Ni<sub>2</sub>P, pode-se assumir então que o Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub> é composto principalmente de Ni<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> amorfo e uma pequena quantidade de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Desta maneira, os perfis de formação de água durante a redução dos precursores são majoritariamente devido à redução do ortofosfato. Por outro lado, as amostras contendo Pd apresentaram um pico adicional em 2θ = 40°, atribuído a partículas de Pd metálico. Este resultado sugere que todos os diferentes sais de paládio foram decompostos durante o tratamento térmico em He e sofreram redução, muito provavelmente devido à natureza redutora do suporte de carbono. Além disso, os resultados mostram que o tamanho das partículas de Pd mudaram de acordo com o sal empregado. Considerando a largura a meia altura do pico em 2θ = 40°, o tamanho das partículas de Pd aumentou na ordem Pd(A) < Pd(N) << Pd(C).

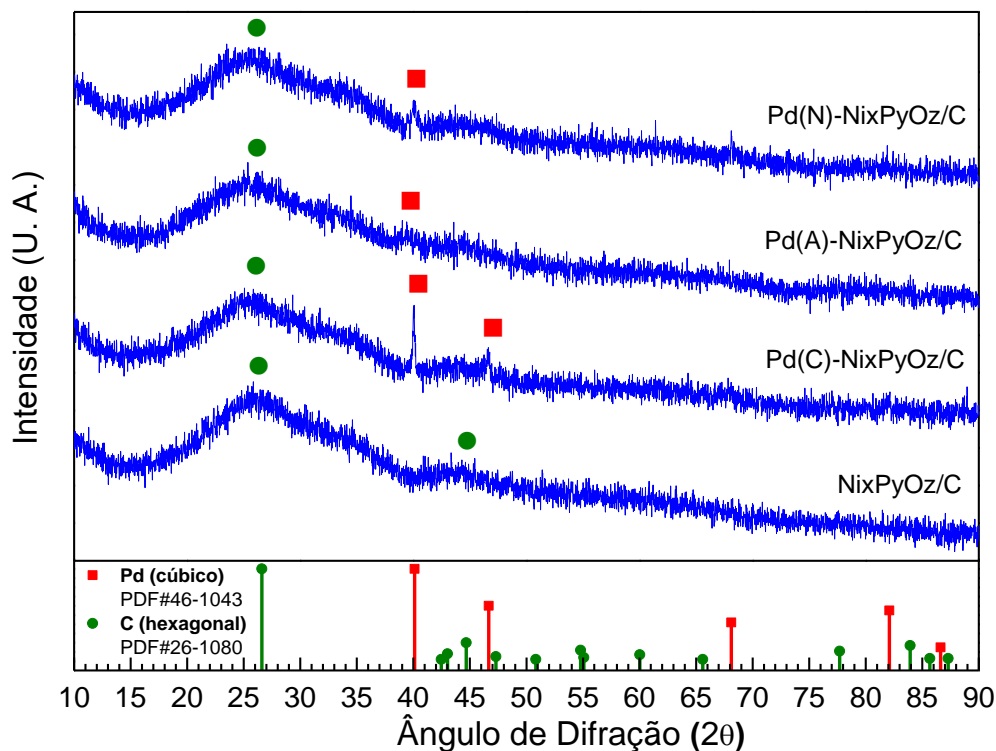
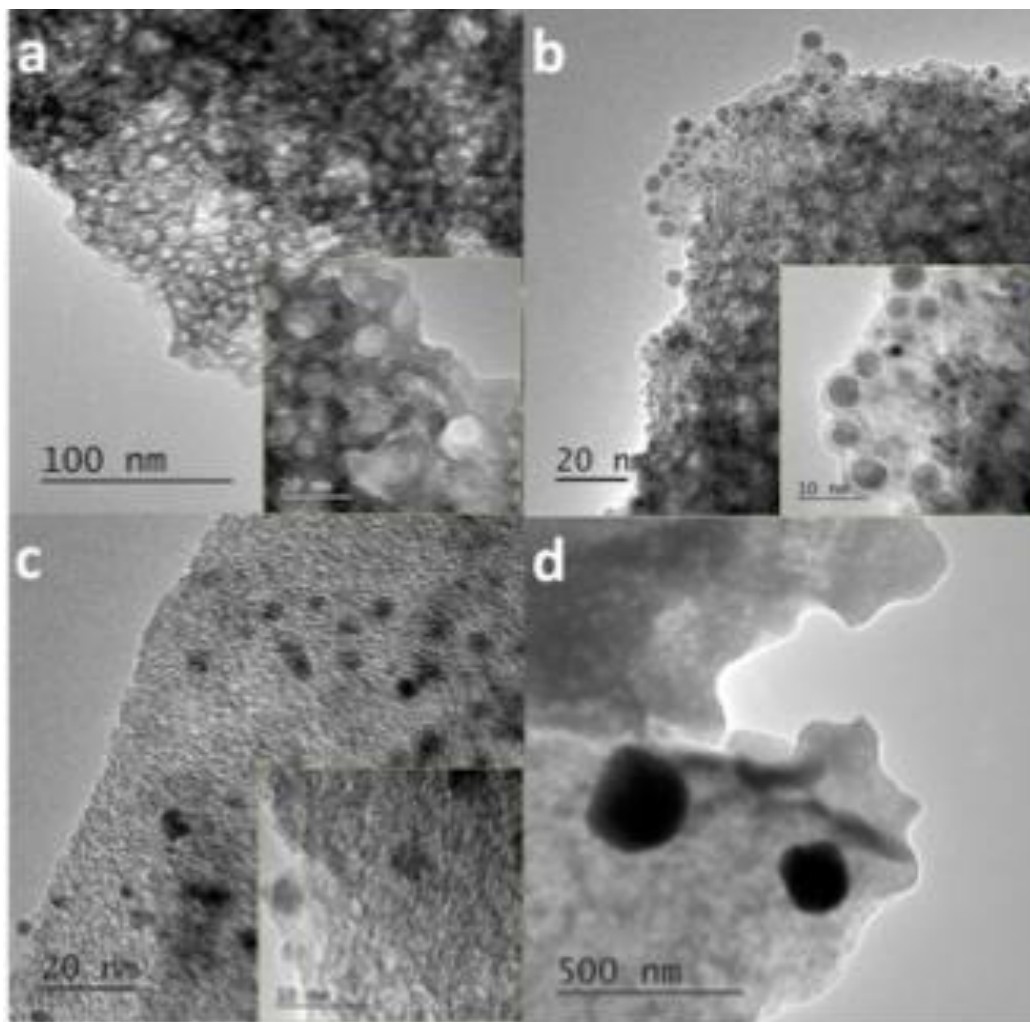


Figura 3.2 – Difratomogramas das amostras Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/C e Pd(s)-Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/C.

As micrografias dos precursores Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/C e Pd(s)-Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/C são apresentados na Figura 3.3. As partículas de Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub> apresentaram uma única morfologia correspondendo a *clusters* quase esféricos aglomerados sobre a morfologia tipo “casca de laranja” que é típica de carbono pouco cristalino ou amorfo (*inset* na Figura 3a). As amostras contendo Pd apresentaram uma morfologia similar, mas com as partículas impregnadas de paládio intimamente misturadas com o precursor Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/C (Figura 3b-d). Assim como foi observado por DRX (Figura 3.2), as partículas de paládio aumentam de tamanho na ordem Pd(A) < Pd(N) << Pd(C), com as maiores partículas de metal nobre nitidamente aparecerem no precursor Pd(C)-Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/C (Figura 3d).



**Figura 3.3 – Micrografias de HR-TEM dos precursores obtidas em diferentes escalas mostrando (a)  $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{C}$ , (b)  $\text{Pd(N)-Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{C}$ , (c)  $\text{Pd(A)-Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{C}$  e (d)  $\text{Pd(C)-Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{C}$ .**

Os resultados de mapeamento elementar por EDX dos precursores sintetizados são apresentados na Figura 3.4. Em todos os casos, os elementos Ni, P e O encontram-se dispersos sobre todo o suporte de carbono. No entanto, as imagens de EDX do C mostram a presença de algumas regiões ricas em carbono, indicando que nem toda a superfície do suporte foi recoberta pelas partículas de  $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z$ . Adicionalmente, as imagens de EDX do Pd sugerem que a dispersão do metal nobre aumenta na ordem  $D_{\text{Pd(C)}} \ll D_{\text{Pd(N)}} < D_{\text{Pd(A)}}$ , o que está de acordo com os resultados de DRX em relação aos tamanhos das partículas de Pd (*i.e.*, quando menor as partículas, maior a dispersão). A comparação entre as imagens de Pd e C também indica que uma parte das partículas de metal nobre está depositada diretamente sobre a fase  $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z$  enquanto o resto está sobre o suporte de carbono. Cabe salientar ainda que a



análise de EDX da amostra Pd(C)-Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/C revelou a presença de cloro em concentrações de c.a. 0,5 % m/m (ver a Figura A1 no APÊNDICE A).

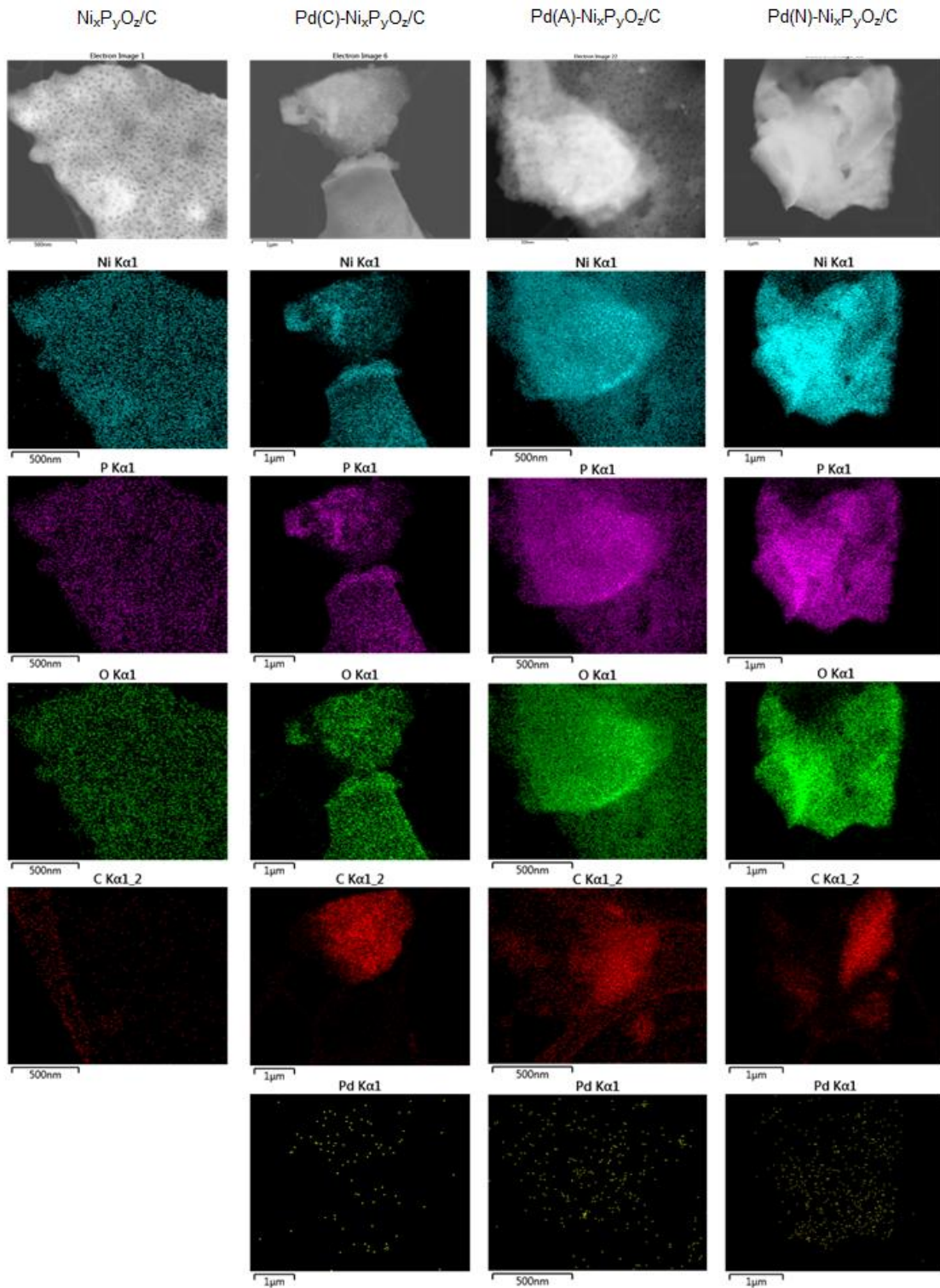


Figura 3.4 – Mapas de EDX dos precursores Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/C e Pd(s)-Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/C mostrando a distribuição dos elementos nas partículas selecionadas.

### 3.3.2. Caracterização dos Catalisadores

A análise elementar dos catalisadores reduzidos (Tabela 3.2) mostrou que as concentrações de Ni, P e Pd ficaram próximas dos valores nominais. O pequeno excesso de fósforo observado era esperado porque um excesso foi usado para preparar a solução. De fato, é bem sabido da literatura [53] que se a razão molar estequiométrica P/Ni de 0,5 é usada, uma fase rica em níquel ( $\text{Ni}_{12}\text{P}_5$ ) é formada, a qual é inativa para reações de HDT. Para evitar a formação desta fase indesejada, uma razão molar P/Ni de 0,8 foi empregada neste trabalho. Os resultados de TPR mostraram a formação de  $\text{PH}_3$  e  $\text{P}_2$  em pequenas quantidades durante a redução (ver Figura A2 no APÊNDICE A), explicando porque o excesso de fósforo reportado na Tabela 3.2 é menor do que o esperado pela síntese. Além disso, as amostras contendo Pd apresentaram um excesso de P menor do que o da amostra  $\text{Ni}_2\text{P/C}$ .

**Tabela 3.2 – Análise elementar dos catalisadores reduzidos.**

Catalisador	Teor (% m/m)			Teor de $\text{Ni}_2\text{P}^d$ (% m/m)	Excesso de $\text{P}^e$ (mol/mol)
	Ni <sup>a</sup>	P <sup>b</sup>	Pd <sup>c</sup>		
$\text{Ni}_2\text{P/C}$	26,3	7,4	-	33,2	0,4
$\text{Pd(C)-Ni}_2\text{P/C}$	27,5	7,5	0,9	34,7	0,2
$\text{Pd(A)-Ni}_2\text{P/C}$	26,5	7,2	1,3	33,5	0,2
$\text{Pd(N)-Ni}_2\text{P/C}$	28,3	7,7	1,1	35,7	0,2

<sup>a</sup> Valor nominal: 23,7 %.

<sup>b</sup> Valor nominal: 6,3 %.

<sup>c</sup> Valor nominal: 1,0 %.

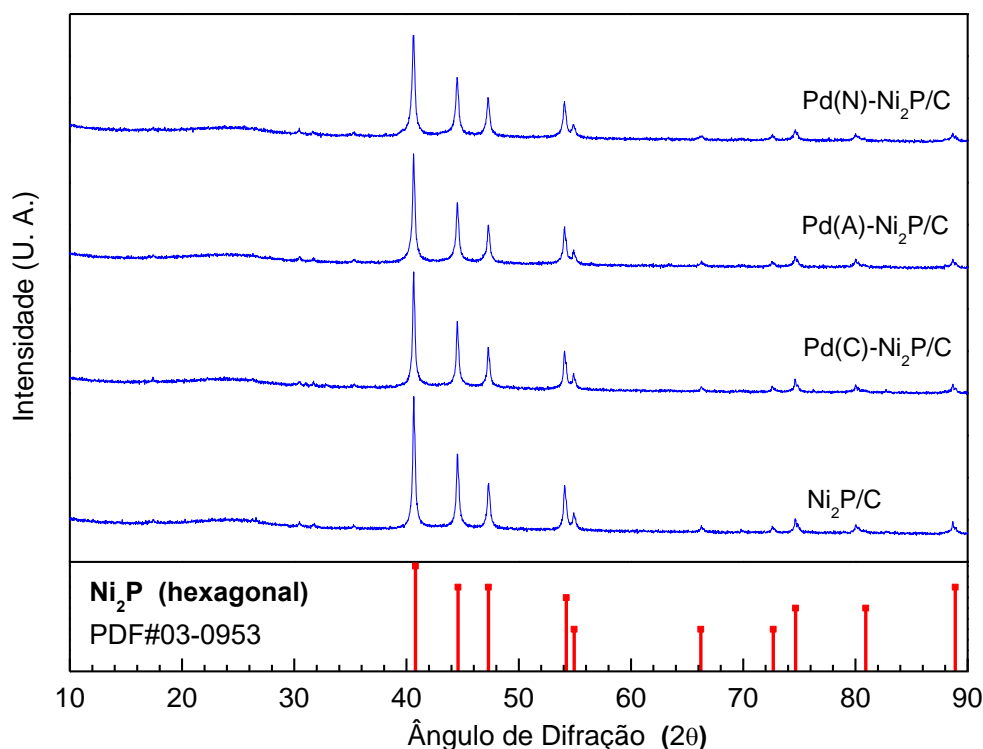
<sup>d</sup> Assumindo que todo o Ni está como  $\text{Ni}_2\text{P}$ .

<sup>e</sup> Valor nominal: 3,8 %.

Os resultados de DRX são apresentados na Figura 3.5 e os diâmetros de cristalito determinados a partir do refinamento de Rietveld dos difratogramas são apresentados na Tabela 3.3. Como pode ser observado, todos os picos de difração observados são característicos da fase  $\text{Ni}_2\text{P}$  (ficha PDF #03-0953), indicando que a adição de Pd não modificou a natureza da fase de fosfeto de níquel formada. Além disso, em comparação com o catalisador sem Pd, os tamanhos de cristalito de  $\text{Ni}_2\text{P}$  foram menores nas amostras em que o  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  e o  $\text{Pd}(\text{acac})_2$  foram usados.

Curiosamente, o uso do PdCl<sub>2</sub> levou à formação de cristalitos de Ni<sub>2</sub>P de tamanho similar ao observado no catalisador sem Pd. Este resultado mostra que há uma relação direta entre os tamanhos das partículas de Pd nas amostras Pd(s)-Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/C e os tamanhos de cristalito de Ni<sub>2</sub>P após a redução. Isto sugere uma influência direta do tamanho das partículas de Pd na dispersão final da fase ativa de fosfeto de níquel.

Para confirmar o efeito do Pd na diminuição da temperatura de síntese do Ni<sub>2</sub>P, a evolução das fases cristalinas em função da temperatura de redução foi estudada para o Ni<sub>2</sub>P/C e o Pd(C)-Ni<sub>2</sub>P/C. Amostras de Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/C e Pd(C)-Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/C foram reduzidas a 400, 450 e 500 °C e os difratogramas obtidos por DRX são apresentados na Figura A3 do APÊNDICE A. Os resultados mostraram que, como foi previamente reportado para o sistema Pd(C)-Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/SiO<sub>2</sub> [41], a adição de Pd realmente promoveu uma diminuição na temperatura de síntese do fosfeto de níquel.



**Figura 3.5 – Difratogramas dos catalisadores Ni<sub>2</sub>P/C e Pd(s)-Ni<sub>2</sub>P/C.**

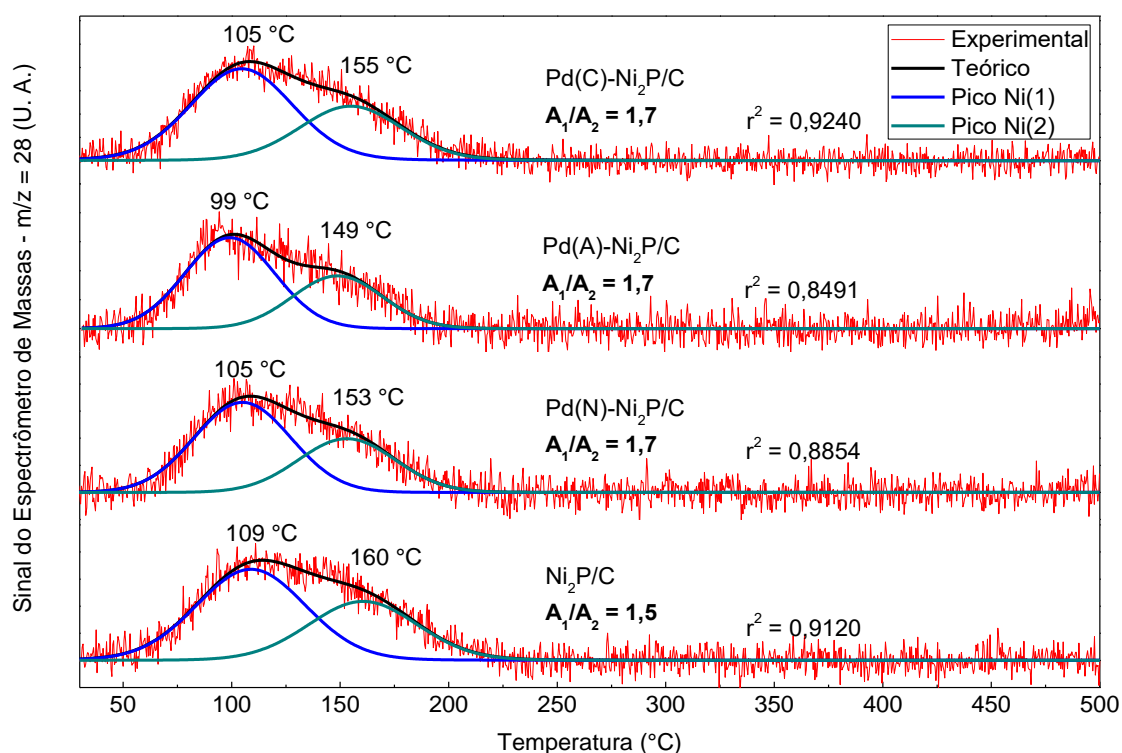
Os valores de quimissorção de CO são apresentados na Tabela 3.3. Como pode ser observado, a adição de Pd promoveu uma diminuição na quantidade de CO quimissorvido nos catalisadores Pd(A)-Ni<sub>2</sub>P/C e Pd(C)-Ni<sub>2</sub>P/C, mas não alterou a quantidade quimissorvida no catalisador Pd(N)-Ni<sub>2</sub>P/C em relação ao Ni<sub>2</sub>P/C.

**Tabela 3.3 – Diâmetros de cristalito de Ni<sub>2</sub>P e quimissorção de CO dos catalisadores Ni<sub>2</sub>P/C e Pd(s)-Ni<sub>2</sub>P/C.**

Catalisador	Tamanho de cristalito de Ni <sub>2</sub> P (nm) <sup>a</sup>	CO <sub>UPTAKE</sub> (μmol g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> )
Ni <sub>2</sub> P/C	45	19
Pd(C)-Ni <sub>2</sub> P/C	48	12
Pd(A)-Ni <sub>2</sub> P/C	38	15
Pd(N)-Ni <sub>2</sub> P/C	35	19

<sup>a</sup> Calculados usando refinamento de Rietveld.

Os dados de TPD de CO apresentados na Figura 3.6 revelam que todos os perfis são compostos de um pico largo que pode ser decomposto em dois picos: um em baixa temperatura (A<sub>1</sub>) apresentando um máximo na região entre 99-105 °C e outro em temperatura mais alta (A<sub>2</sub>) com um máximo na região entre 149-160 °C. Além disso, a área do pico em temperatura mais baixa é maior não importa a amostra considerada. Pode ser visto ainda na Figura 3.6 que a razão A<sub>1</sub>/A<sub>2</sub> é maior nos catalisadores Pd(s)-Ni<sub>2</sub>P/C do que no Ni<sub>2</sub>P/C.



**Figura 3.6 – Perfis de TPD de CO das amostras Ni<sub>2</sub>P/C e Pd(s)-Ni<sub>2</sub>P/C. Cada perfil foi decomposto em duas componentes, A<sub>1</sub> e A<sub>2</sub>. A razão A<sub>1</sub>/A<sub>2</sub> é dada para cada amostra.**

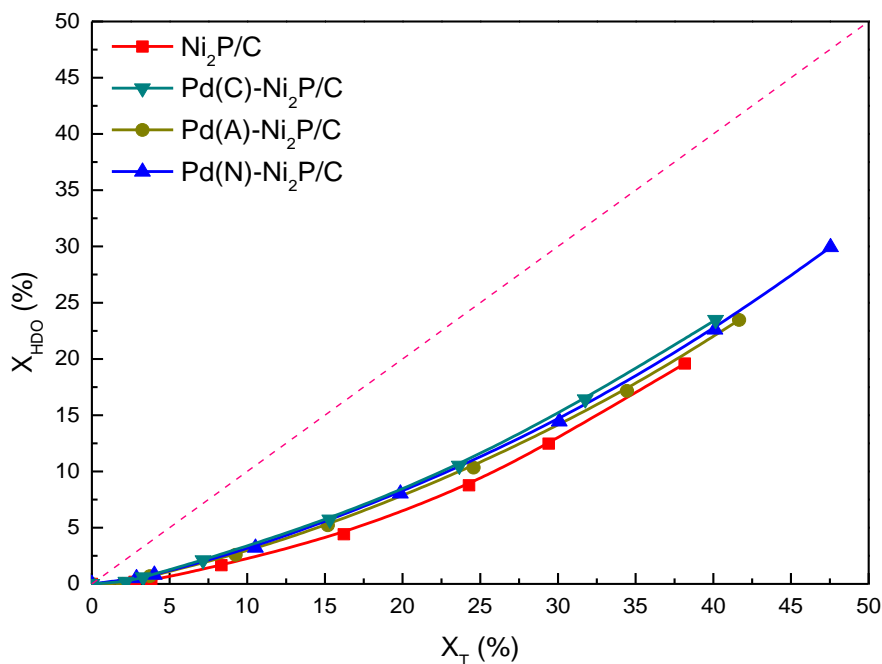
### 3.3.3. Avaliação de Atividade Catalítica de HDO

Valores de taxa de reação ( $r_{GUA}$ ) e *turnover frequency* (TOF) foram calculados para reação de HDO do guaiacol e apresentados na Tabela 3.4. É importante ressaltar que, independentemente da amostra, os valores de TOF são essencialmente os mesmos se forem levados em consideração os erros experimentais associados com as medidas de conversão e quimissorção de CO. De fato, os valores de taxa de reação mostram um efeito de aumento entre os catalisadores contendo Pd e o Ni<sub>2</sub>P/C, com o Pd(N)-Ni<sub>2</sub>P/C apresentando uma taxa de reação 20 % maior do que a do Ni<sub>2</sub>P/C.

**Tabela 3.4 – Valores de TOF e taxa de reação ( $r_{GUA}$ ) para os catalisadores Ni<sub>2</sub>P/C e Pd(s)-Ni<sub>2</sub>P/C durante a reação de HDO do guaiacol a 300 °C e 30 bar (H<sub>2</sub>).**

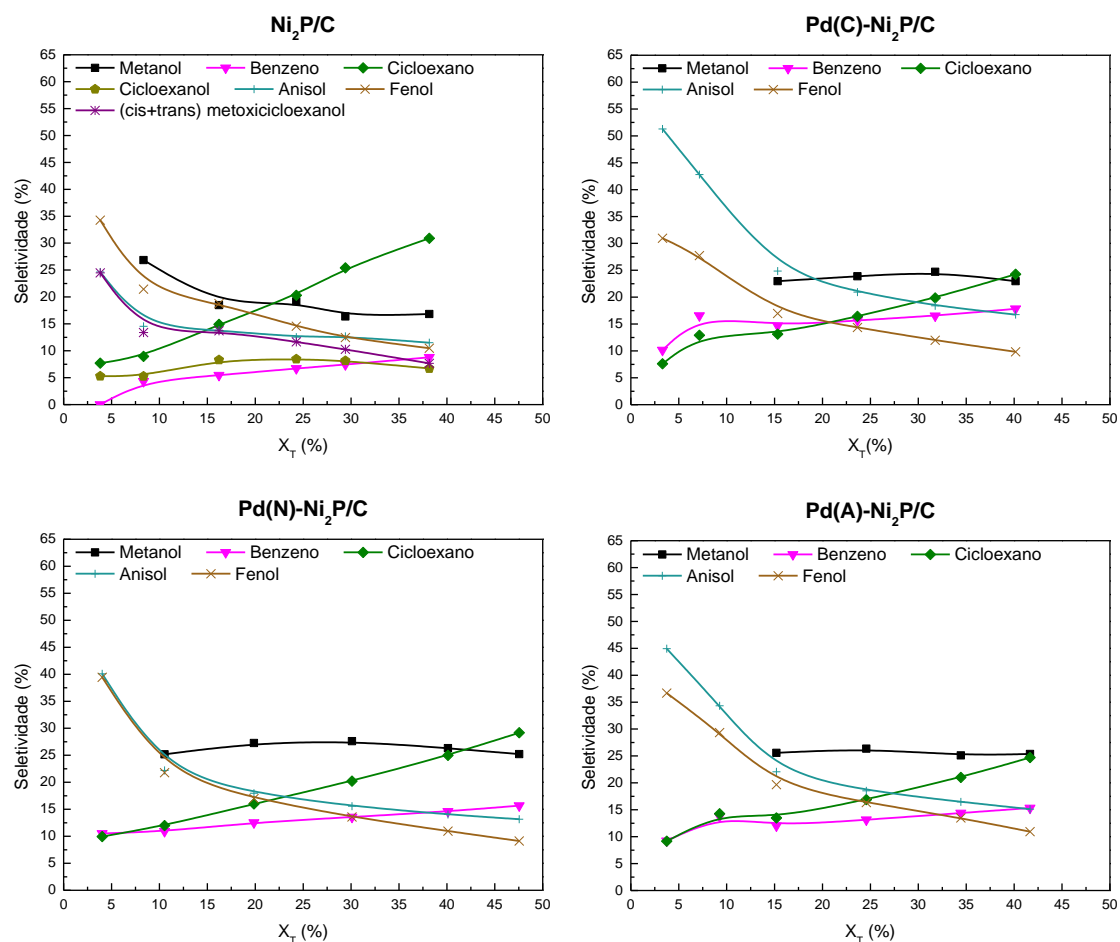
Catalisador	TOF (s <sup>-1</sup> )	$r_{GUA}$ (10 <sup>-6</sup> mol g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
Ni <sub>2</sub> P/C	0,22	4,2
Pd(C)-Ni <sub>2</sub> P/C	0,37	4,4
Pd(A)-Ni <sub>2</sub> P/C	0,30	4,5
Pd(N)-Ni <sub>2</sub> P/C	0,26	4,9

Tendo em consideração que os valores de taxa de reação são calculados com base na conversão total de guaiacol ( $X_T$ ) e que alguns produtos podem ser apenas parcialmente desoxigenados ou até mesmo não desoxigenados, é necessário comparar os resultados em termos de atividade de HDO. Considerando este fato,  $X_T$  e  $X_{HDO}$  foram comparados durante o curso de reação para cada catalisador e os dados obtidos são apresentados na Figura 3.7. Uma vez que as curvas de  $X_{HDO}$  em função de  $X_T$  estão praticamente sobrepostas para todas as amostras, pode-se concluir que a atividade de HDO segue tendências similares àquelas observadas para a conversão total.



**Figura 3.7 – Relação entre conversão HDO ( $X_{HDO}$ ) e conversão total ( $X_T$ ) para a reação de HDO do guaiacol nos catalisadores Ni<sub>2</sub>P/C e Pd(s)-Ni<sub>2</sub>P/C. As linhas de tendência foram adicionadas apenas para guiar os olhos.**

Os dados de seletividade aos principais produtos para todos os catalisadores são apresentados na Figura 3.8 (dados de seletividade abaixo de 10 % são apresentados na Figura A4 do APÊNDICE A). Benzeno e cicloexano aparecem como os principais produtos finais. Fenol, anisol e metoxicicloexanol (isômeros *cis* e *trans*) são os produtos primários, uma vez seus valores de seletividade inicial (extrapolação para a conversão zero) são valores finitos. Metanol, que é um produto primário formado da desmetoxilação do guaiacol, também pode ser formado em outras etapas do esquema de reação (será discutido adiante) e, por causa disso, apresenta um valor de seletividade que tende a ser constante. Para baixos valores de conversão, o metanol não foi identificado na mistura reacional e isso possivelmente é devido a sua adsorção no carvão ativado. Todos os demais produtos identificados apresentaram seletividades inferiores a 10 % e, por isso, são apresentados no APÊNDICE A.



**Figura 3.8 – Seletividade aos principais produtos de reação em função da conversão total ( $X_T$ ) para os catalisadores  $Ni_2P/C$  e  $Pd(s)-Ni_2P/C$ .**

Comparando os perfis de seletividade do catalisador  $Ni_2P/C$  com os dos catalisadores  $Pd(s)-Ni_2P/C$  é possível observar uma forte diminuição na formação de metoxicicloexanol e cicloexanol, a qual é acompanhada de um aumento nas seletividades a anisol e benzeno. Para verificar se as mudanças de seletividade observadas são devidas a reação paralela do guaiacol sobre sítios de Pd, um catalisador 1 % m/m Pd/C (reduzido nas mesmas condições usadas nas amostras com Pd) foi avaliado na reação de HDO do guaiacol. Como pode ser visto na Figura A5 do APÊNDICE A, a conversão total depois de 6 h foi de apenas 3,6 % e este catalisador apresentou uma distribuição de produtos totalmente diferente, havendo apenas a formação de catecol, metoxicicloexanol, fenol e cicloexanol.

### 3.4. Discussão

Como foi mostrado na Figura 3.1, o efeito do Pd na diminuição da temperatura de síntese do  $\text{Ni}_2\text{P}$  foi apenas parcial, contrariamente ao que foi reportado na literatura para o sistema suportado em sílica [41]. Comparando os dois casos, a explicação mais provável para esta mudança está na diferença dos valores de área específica de cada suporte: enquanto o carvão ativado usado neste trabalho tem uma área específica de  $772 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , a sílica usada no trabalho de referência [41] tinha uma área específica de  $205 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Uma vez que o teor de  $\text{Ni}_2\text{P}$  foi o mesmo em ambos os estudos (30 % m/m), é razoável assumir que, devido às diferenças de área específica, o recobrimento da superfície pelas partículas de  $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z$  antes da etapa de redução seja diferente em ambos os trabalhos, sendo o mesmo menor neste trabalho.

A partir dos valores de área específica do carvão ativado ( $772 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) e da sílica ( $205 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), é possível calcular o teor de  $\text{Ni}_2\text{P}$  necessário para formar uma monocamada teórica em cada suporte. Enquanto este valor corresponde a 34 % m/m para a sílica, um teor de  $\text{Ni}_2\text{P}$  de 66 % m/m seria necessário para o carvão ativado. Uma vez que ambos os catalisadores foram preparados com 30 % m/m  $\text{Ni}_2\text{P}$ , pode-se concluir que enquanto a superfície da sílica foi quase totalmente recoberta pelo  $\text{Ni}_2\text{P}$ , no carvão ativado o recobrimento foi apenas parcial. Esta hipótese é confirmada pelos resultados de EDX apresentados na Figura 3.4. De fato, os mapeamentos por EDX mostram a presença de regiões com elevada concentração de carbono para todas as amostras, confirmando a hipótese de que o recobrimento não foi completo. Uma vez que superfície da sílica no trabalho da literatura [41] foi quase totalmente recoberta, pode-se assumir que, neste caso, todas as partículas de Pd estavam em contato direto com o  $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z$ . No entanto, a mesma suposição não pode ser feita para o sistema suportado em carbono porque a distribuição de paládio é aleatória, com algumas partículas estando depositadas em cima e/ou em contato direto com a fase  $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z$ , enquanto outras estão depositadas em cima da superfície de carbono exposta e sem contato com as partículas de  $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z$ . Os resultados de EDX suportam essa descrição: a comparação entre os mapas de EDX de Pd e C mostram que as partículas de Pd estão presentes tanto em regiões pobres em carbono (*i.e.*, Pd em cima e/ou em contato direto com o  $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z$ ) quanto em regiões ricas em carbono (*i.e.*, Pd em contato com o suporte de carbono). Levando em consideração os resultados de TPR e EDX e comparando os sistemas suportados em sílica e em carvão ativado, os dados apresentados sugerem que as partículas de Pd e  $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z$  precisam estar em contato



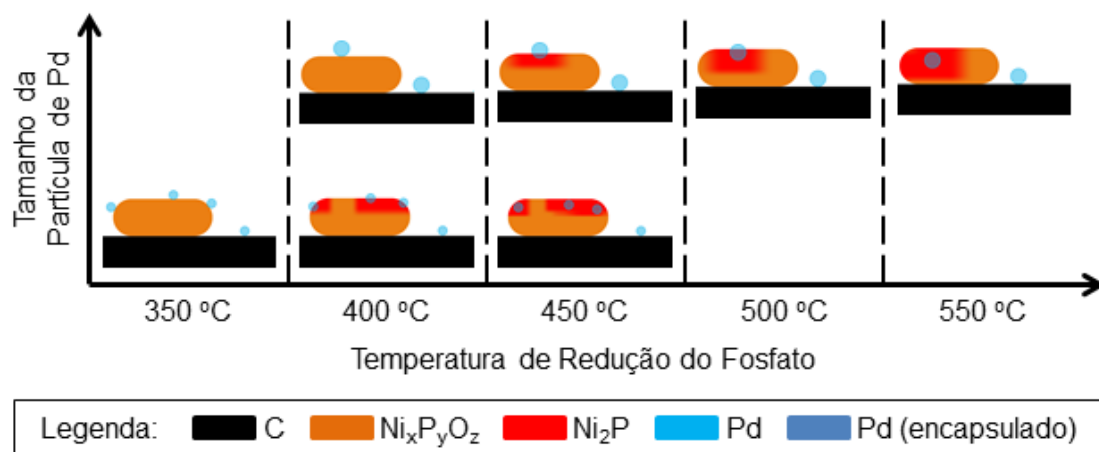
direto para que o metal nobre possa diminuir eficientemente a temperatura de síntese do  $\text{Ni}_2\text{P}$ .

Os resultados reportados na Tabela 3.1 mostram que tanto a diminuição na temperatura de redução como a quantidade de  $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z$  reduzida em temperatura mais baixa devido à adição de Pd foram diretamente afetadas pela escolha do sal de Pd. As análises de DRX e EDX permitiram concluir respectivamente que o tamanho dos cristalitos de Pd aumenta na ordem  $\text{Pd}(A) < \text{Pd}(N) \ll \text{Pd}(C)$  enquanto a dispersão do metal nobre aumenta na ordem  $\text{Pd}(C) \ll \text{Pd}(N) < \text{Pd}(A)$ . Analisando as quantidades de  $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z$  reduzidas pelo Pd e os máximos do primeiro pico de formação de água para cada precursor contendo Pd ( $\text{Pd}(s)\text{-Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{C}$ ), duas tendências podem ser claramente observadas. A primeira delas é que, quanto menor a partícula de metal nobre, maior foi a diminuição de temperatura mostrada pelo primeiro pico de formação de água. A segunda é que, quanto maior a partícula de Pd, maior foi a quantidade de  $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z$  reduzida em temperatura mais baixa.

De fato, como foi mostrado na Tabela 3.1, a área relativa do primeiro pico de redução (*i.e.*, a quantidade relativa de  $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z$  reduzida) aumenta na ordem  $A_{\text{Pd}(A)} < A_{\text{Pd}(N)} < A_{\text{Pd}(C)}$ , a qual segue a mesma tendência de aumento do tamanho dos cristalitos de Pd. É proposto na literatura [41] que a diminuição da temperatura de redução do  $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z$  devida ao paládio acontece em duas etapas: (1) ativação do hidrogênio e *spillover* sobre as partículas de Pd, que diminuiria a temperatura de redução do  $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z$  e (2) o recobrimento do Pd pela fase  $\text{Ni}_2\text{P}$  formada durante a redução (ou a migração do metal nobre para o interior da fase  $\text{Ni}_2\text{P}$ ), que encerraria a ativação do hidrogênio e o *spillover*, com conseqüente diminuição na redução do fosfato. Levando estas hipóteses em consideração e considerando a relação observada entre o tamanho das partículas de Pd e a quantidade de  $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z$  reduzida pela adição de Pd, fica claro que a quantidade reduzida de fosfato parece ser dependente de por quanto tempo o metal nobre permanece exposto durante a etapa de redução. Assumindo que o modelo proposto também seja válido neste estudo, seria razoável esperar que partículas maiores demorem mais para serem recobertas. Conseqüentemente, quanto maiores forem as partículas de Pd, por mais tempo o efeito de *spillover* permaneceria acontecendo e isso resultaria em uma maior quantidade de  $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z$  reduzida em temperaturas mais baixas.

As diferenças nos máximos de temperatura observados para o primeiro pico de redução (Figura 3.1) podem ser explicados se grau de contato entre as partículas de Pd e  $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z$  for levado em consideração. Se é aceito que as partículas de paládio

promovem a ativação de hidrogênio e o *spillover*, então o hidrogênio atômico formado precisa entrar em contato com o fosfato para reduzi-lo a fosfeto. A recombinação do hidrogênio atômico (formação de hidrogênio molecular) depende diretamente do quão longe o paládio está do fosfato, implicando, em casos extremos, na completa ausência de efeito na temperatura de redução. Em outras palavras, as partículas de paládio e fosfato precisam estar em contato direto de modo que seja possível observar um efeito na temperatura de redução. Uma vez que o teor de Pd é o mesmo em todas as amostras com metal nobre estudadas neste trabalho, uma maior dispersão implica na formação de menores partículas e, conseqüentemente, na obtenção de um maior número de partículas de Pd. Com isso, a probabilidade de uma partícula de Pd estar em contato direto com o  $Ni_xP_yO_z$  é conseqüentemente maior. Isso explica, por exemplo, porque o  $PdCl_2$ , com a menor dispersão, foi o menos efetivo em diminuir a temperatura de redução. Isto também parece influenciar diretamente o tamanho final dos cristalitos de  $Ni_2P$ , uma vez que aumento na dispersão do Pd foi acompanhado de uma diminuição nos tamanhos de cristalito de  $Ni_2P$ . Por fim, deve-se notar que, se a dispersão do metal nobre fosse homogênea ao longo de toda a superfície exposta (superfície de  $Ni_xP_yO_z$  + superfície de C que não foi recoberta pelo  $Ni_xP_yO_z$ ), o grau de contato deveria estar diretamente relacionado à dispersão do metal nobre e seu diâmetro de partícula). No entanto, dependendo da interação do Pd com ambos o suporte e o  $Ni_xP_yO_z$ , uma deposição preferencial sobre uma superfície ou outra pode acontecer dependendo do sal de Pd usado. Esta hipótese pode explicar porque o  $Pd(NO_3)_2$  apresenta o melhor efeito na diminuição da temperatura enquanto é o  $Pd(acac)_2$  que apresenta a melhor dispersão. Uma representação esquemática resumindo o efeito do Pd na diminuição da temperatura de redução do  $Ni_xP_yO_z/C$  é apresentada na Figura 3.9.



**Figura 3.9 – Representação esquemática do efeito do Pd na diminuição da temperatura de redução do  $Ni_xP_yO_z/C$ : partículas menores promovem uma maior diminuição da temperatura de síntese e partículas maiores promovem um aumento na quantidade reduzida do precursor.**

Com respeito aos dados de atividade catalítica, uma diferença relevante foi observada nos dados de seletividade. Um esquema geral para a reação de HDO do guaiacol sobre  $Ni_2P/C$  é proposto na Figura 3.10. Basicamente, o guaiacol foi diretamente convertido por três rotas distintas: (1) desmetoxilação (DMO) a fenol, (2) desoxigenação direta (DDO) a anisol e (3) hidrogenação (HYD) a metoxicicloexanol. Em etapas subsequentes, diferentes rotas adicionais levaram à formação de benzeno ou cicloexano como principais produtos finais e outros produtos adicionais em menores quantidades (seletividade abaixo de 10 %). Para o  $Ni_2P/C$ , o guaiacol foi convertido via DMO, DDO e HYD em proporções similares e o cicloexanol apareceu como um intermediário adicional em quantidade significativa. Com a adição de Pd, a diminuição observada na seletividade a metoxicicloexanol e cicloexanol mostrou que a rota de HYD foi notadamente suprimida. Este fato foi seguido de um aumento nas seletividades a anisol e benzeno, mostrando que a rota de DDO foi então favorecida em detrimento da rota de HYD para as amostras contendo Pd.



Figura 3.11 para os catalisadores com paládio. No entanto, esta hipótese pode ser excluída porque o teste catalítico usando o catalisador 1 % m/m Pd/C levou a uma conversão final abaixo de 4 % e as seletividades a anisol e fenol foram nulas (Figura A4 no APÊNDICE A). Contrariamente ao que alguns trabalhos da literatura relatam [54-56] sobre o bom desempenho do Pd/C para a reação de HDO do guaiacol, a baixa conversão alcançada com o catalisador 1 % m/m Pd/C neste trabalho pode ser explicada pela elevada temperatura de redução empregada (550 °C / 1 h). Esta condição foi empregada para permitir uma comparação direta com os catalisadores contendo paládio que foram reduzidos nesta mesma condição.

Se o paládio tivesse qualquer papel na atividade dos catalisadores contendo metal nobre, seria esperado encontrar catecol (produto primário obtido pela desmetilação do guaiacol) entre os produtos. Como este composto não foi detectado, a hipótese de que as partículas de Pd em contato direto com o  $Ni_xP_yO_z$  são recobertas durante o TPR parece ser de fato possível. Supondo que as partículas de Pd isoladas não são recobertas, poder-se-ia esperar a formação de catecol nos testes com os catalisadores Pd(s)- $Ni_2P/C$ . No entanto, como a conversão com o catalisador 1 % m/m Pd/C foi muito baixa, a quantidade remanescente (não recoberta) de Pd provavelmente apresentou uma atividade ainda menor. Conseqüentemente, produtos devidos a Pd não recoberto nas amostras Pd(s)- $Ni_2P/C$  ficaram abaixo da faixa de detecção.

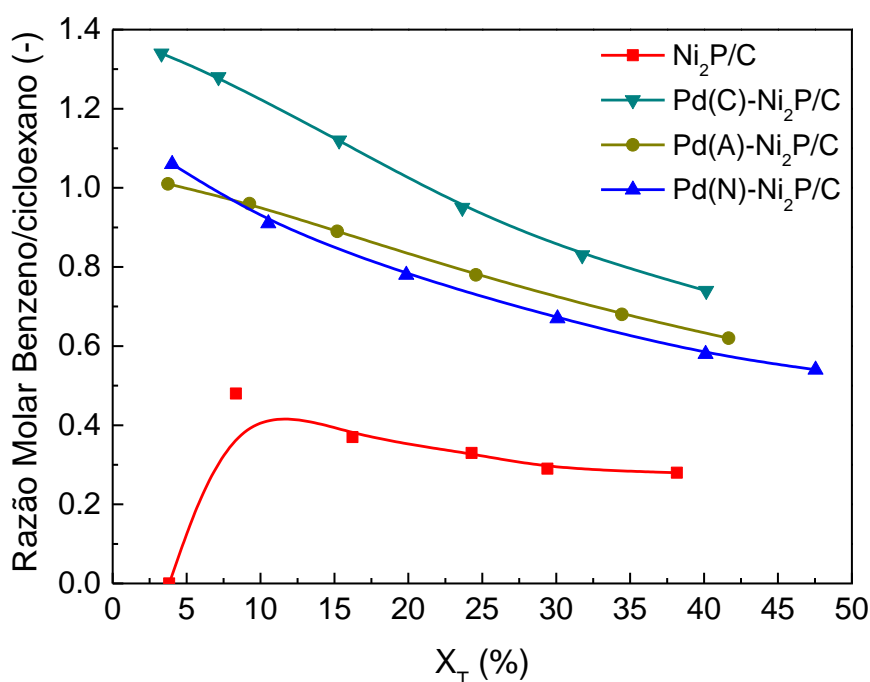


Figura 3.11 – Razões molares benzeno/cicloexano em função da conversão total ( $X_T$ ) para a reação de HDO do guaiacol sobre  $Ni_2P/C$  e Pd(s)- $Ni_2P/C$ .

Baseados na estrutura cristalina do Ni<sub>2</sub>P e em resultados de EXAFS, Oyama e Lee [52] reportaram a existência de dois tipos de sítios de Ni no Ni<sub>2</sub>P:

- **Ni(1)**, que são sítios quase-tetraédricos cercados por 4 átomos de P como vizinhos mais próximos e 8 átomos de Ni como segundos vizinhos mais próximos,
- **Ni(2)**, que são sítios piramidais quadrados cercados por 5 átomos de P como vizinhos mais próximos e 6 átomos de Ni como segundos vizinhos mais próximos.

Ni(1) tem um menor número de coordenação e foi associado pelos autores com a rota de dessulfurização direta (DDS) em HDS, enquanto Ni(2) apresenta um maior número de coordenação e foi associado com a rota de HYD. Os autores também reportaram que as razões Ni/P depois da redução foram menores para os catalisadores contendo mais sítios Ni(2).

A deconvolução dos perfis de TPD de CO (Figura 3.6) resultou em dois picos, cada um associado com um sítio ativo diferente. Em todos os casos, os sítios ativos associados com a dessorção de CO em temperaturas mais baixas foram mais abundantes do que aqueles associados com a dessorção em temperaturas mais elevadas. Este resultado é importante porque ele implica na possibilidade de determinar a proporção relativa entre sítios Tipo 1 e Tipo 2 pelo uso de uma técnica simples como a dessorção de CO.

As diferenças entre as temperaturas dessorção de CO podem ser interpretadas como sendo devidas a diferenças na força de ligação *sítio ativo* – CO. De fato, a ligação *metal* – CO é complexa e envolve doações de carga entre os orbitais moleculares do CO e os orbitais do metal, podendo ser aproximada como a doação de carga do orbital molecular 5σ do CO para o orbital *d* do metal e a retrodoação de carga do orbital *d* do metal para o orbital molecular 2π\* do CO. Portanto, seria razoável esperar que sítios ativos contendo um maior número de elétrons (sítios menos positivamente carregados) poderiam promover retrodoação em uma maior extensão e, conseqüentemente, se ligar mais fortemente com a molécula de CO. Levando isso em consideração, pode-se sugerir que o primeiro pico de dessorção nos perfis de TPD de CO está relacionado a sítios de Ni com maior carga positiva (Ni(1)) enquanto o segundo está associado a sítios com menor carga positiva (Ni(2)). Se os sítios tipo

Ni(1) são mais fracos do que os sítios tipo Ni(2), então é possível propor que eles estão respectivamente relacionados ao primeiro e segundo picos de dessorção nos perfis de TPD de CO.

Oyama e Lee [52] reportaram que a quantidade de sítios Ni(1) e Ni(2) depende do tamanho das partículas, sendo o primeiro predominante em partículas maiores e o segundo em partículas menores. O fato de que todos os perfis de TPD de CO apresentam dois picos de dessorção sugere que todas as amostras apresentam partículas com tamanhos diferentes. De fato, resultados de HR-TEM do catalisador reduzido Ni<sub>2</sub>P/C revelaram a existência de partículas em uma distribuição ampla de tamanhos (Figura A6 do APÊNDICE A). Esta distribuição larga de tamanho de partícula é comum em amostras de fosfeto de níquel com teores elevados [54,60,61].

A Figura 3.6 mostra que a adição de Pd induz a um pequeno aumento na quantidade relativa de sítios Ni(1). Este resultado está de acordo com a pequena diminuição observada no excesso de P dos catalisadores com P após a redução (Tabela 3.2), já que os sítios Ni(1) apresentam um menor número de coordenação. Por fim, se os sítios Ni(1) são associados com a rota de DDS em reações de HDS, poder-se-ia considerar por analogia que eles estão associados com a rota de DDO em reações de HDO. Em outras palavras, os perfis de TPD de CO e os dados de análise elementar sugerem que a adição de paládio aumenta a quantidade relativa dos sítios de Ni relacionados com a rota DDO às custas da rota de HYD, o que está de acordo com a forte supressão do caráter hidrogenante observado nas amostras com Pd. No entanto, a baixa razão sinal / ruído observada nos perfis da Figura 3.6 não permite comparar precisamente as mudanças na razão benzeno/cicloexano entre os catalisadores Pd(s)-Ni<sub>2</sub>P/C.

O modelo de “dois sítios ativos” proposto aqui não pode ser usado para explicar as diferenças de seletividade entre anisol e fenol, uma vez que estes compostos são respectivamente oriundos das rotas de DDO e DMO do guaiacol. Os dois tipos de sítio ativo de Ni observados por Oyama e Lee [52] foram considerados responsáveis pelas mudanças no caráter hidrogenante de catalisadores de fosfeto de níquel e podem ser contemplados aqui para a única etapa de hidrogenação significativa ocorrendo em todos os catalisadores (com e sem Pd) e correspondendo à transformação benzeno – cicloexano.

Também é claro que a deconvolução dos perfis de TPD de CO em duas componentes permanece muito aproximada devido à razão sinal / ruído relativamente

baixa na Figura 3.6. Portanto, a mudança na razão  $A_1/A_2$  de 1,68 para 1,73 para os catalisadores Pd(s)-Ni<sub>2</sub>P/C não pode ser considerada significativa o bastante para ser relacionada aos dados de razão benzeno/cicloexano apresentados na Figura 3.11. No entanto, a mudança da razão  $A_1/A_2$  para 1,55 no catalisador Ni<sub>2</sub>P/C explica de maneira satisfatória a mudança mais marcante das razões benzeno/cicloexano do catalisador Ni<sub>2</sub>P/C para os catalisadores Pd(s)-Ni<sub>2</sub>P/C.

### 3.5. Conclusões

O presente estudo sobre o efeito do sal de Pd na diminuição da temperatura de síntese do Ni<sub>2</sub>P/C mostra que tanto o grau de contato entre as partículas de Pd como Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub> e o tamanho das partículas de Pd são de fundamental importância para entender como o Pd promove a diminuição na temperatura de redução do fosfato de níquel. Em respeito a isso, o Pd só é capaz de abaixar a temperatura de redução do Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub> se o metal nobre e o fosfato estiverem em contato direto. Além disso, dependendo da natureza do sal de Pd, uma mudança no tamanho das partículas de Pd é observada e isto influencia diretamente nas condições de redução do Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub>. A mudança no tamanho das partículas de Pd tem efeitos opostos na redução da temperatura de obtenção do Ni<sub>2</sub>P e na quantidade de Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub> reduzida: enquanto o aumento no tamanho das partículas de Pd aumenta quantidade de Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub> reduzida pela adição de Pd, ele conduz a um menor abaixamento na temperatura de síntese. A efetividade na diminuição de temperatura de redução também influencia diretamente no tamanho dos cristalitos de Ni<sub>2</sub>P e na atividade catalítica intrínseca do fosfato de níquel. A adição de Pd também modifica as propriedades de seletividade. Uma forte supressão dos intermediários obtidos por rotas de HYD (metoxicicloexanol e cicloexanol) foi observada nos catalisadores com Pd. Levando em conta os perfis de dessorção de CO a temperatura programada e dados de análise elementar, a mudança de seletividade pôde ser associada com o aumento na quantidade relativa de sítios Ni(1), que são responsáveis pela rota de HDO.



## Agradecimentos

Os autores agradecem o Conselho Nacional de Desenvolvimento Tecnológico (CNPq) pelo suporte financeiro. Thomas Davies gostaria de agradecer o complexo de pesquisa em Harwell pelo acesso às facilidades através do UK Catalysis Hub financiado pelo EPSRC (EP/K014706/1, EP/K014668/1, EP/K014854/1 e EP/K014714/1).

## Material Complementar

Os dados complementares associados com este capítulo encontram-se no APÊNDICE A.

## Referências Bibliográficas

- [1] A. V. Bridgwater, *Chem. Eng. J.* **2003**, *91*, 87-102.
- [2] G. W. Huber, S. Iborra, A. Corma, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4044-4098.
- [3] A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2411-2502.
- [4] P. O'Connor, in: K. S. Triantafyllidis, A. A. Lappas, M. Stöcker (Eds.), *The Hole of Catalysis for the Sustainable Production of Bio-fuels and Bio-chemicals*, Elsevier, Oxford, **2013**, 1-26.
- [5] I. M. Lokman, U. Rashid, R. Yunus, Y. H. Taufiq-Yap, *Catal. Rev.* **2014**, *56*, 187-219.
- [6] M. Besson, P. Gallezot, C. Pinel, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 1827-1870.
- [7] S. K. Maity, *Renew. Sustainable Energy Rev.* **2015**, *43*, 1427-1445.
- [8] Y. Shen, J. Wang, X. Ge, M. Chen, *Renew. Sustainable Energy Rev.* **2016**, *59*, 1246-1268.
- [9] S. Czernik, A. V. Bridgwater, *Energy & Fuels* **2004**, *18*, 590-598.
- [10] S. Xiu, A. Shahbazi, *Renew. Sustainable Energy Rev.* **2012**, *16*, 4406-4414.

- [11] D. A. Ruddy, J. A. Schaidle, J. R. Ferrell III, J. Wang, L. Moens, J. E. Hensley, *Green Chem.* **2014**, *16*, 454-490.
- [12] Z. Yang, A. Kumar, R. L. Huhnke, *Renew. Sustainable Energy Rev.* **2015**, *50*, 859-870.
- [13] N. Koike, S. Hosokai, A. Takagaki, S. Nishimura, R. Kikuchi, K. Ebitani, Y. Suzuki, S. T. Oyama, *J. Catal.* **2016**, *333*, 115-126.
- [14] D. C. Elliot, *Energy & Fuels* **2007**, *21*, 1792-1815.
- [15] P. M. de Souza, R. C. Rabelo-Neto, L. E. P. Borges, G. Jacobs, B. H. Davis, U. M. Graham, D. E. Resasco, F. B. Noronha, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 7385-7398.
- [16] K. Lee, G. H. Gu, C. A. Mullen, A. A. Boateng, D. G. Vlachos, *ChemSusChem* **2015**, *8*, 315-322.
- [17] S.M. Schimming, O. D. LaMont, M. König, A. K. Rogers, A. D. D'Amico, M. M. Yung, C. Sievers, *ChemSusChem* **2015**, *8*, 2073-2083.
- [18] P. M. Mortensen, J.-D. Grunwaldt, P. A. Jensen, A. D. Jensen, *Catal. Today* **2016**, *259*, 277-284.
- [19] E. G. Baker, D. C. Elliott, in: E. J. Soltes, T. A. Milne (Eds.), *Pyrolysis Oils From Biomass*, American Chemical Society, **1988**; 228-240.
- [20] H. Y. Zhao, D. Li, P. Bui, S. T. Oyama, *App. Catal. A: Gen.* **2011**, *391*, 305-310.
- [21] E. Furimsky, *Catal. Today* **2013**, *217*, 13-56.
- [22] H. Wang, J. Male, Y. Wang, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 1047-1070.
- [23] W. R. A. M. Robinson, J. N. M. Van Gestel, T. I. Korányi, S. Eijsbouts, A. M. Van Der Kraan, J. A. R. Van Veen, V. H. J. De Beer, *J. Catal.* **1996**, *161*, 539-550.
- [24] W. Li, B. Dhandapani, S. T. Oyama, *Chem. Lett.* **1998**, *3*, 207-208.
- [25] X. Wang, P. Clark, S. T. Oyama, *J. Catal.* **2002**, *208*, 321-331.
- [26] J. A. Rodriguez, J. Y. Kim, J. C. Hanson, S. J. Sawhill, M. E. Bussell, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 6276-6285.
- [27] S. T. Oyama, *J. Catal.* **2003**, *216*, 343-352.
- [28] Y. Shu, S. T. Oyama, *Carbon* **2005**, *43*, 1517-1532.
- [29] S. T. Oyama, T. Gott, H. Zhao, Y. K. Lee, *Catal. Today* **2009**, *143*, 94-107.
- [30] A. Infantes-Molina, J. A. Cecilia, B. Paweleca, J. L. G. Fierro, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, *App. Catal. A: Gen.* **2010**, *390*, 253-263.

- [31] R. Prins, M. E. Bussell, *Catal. Lett.* **2012**, *142* (12), 1413-1436.
- [32] K. Li, J. Wang, J. Chen, *Energy & Fuels* **2011**, *25*, 854-863.
- [33] S. K. Wu, P. C. Lai, Y. C. Lin, H. P. Wan, H. T. Lee, Y. H. Chang, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2013**, *1*, 349-358.
- [34] J. A. Cecilia, A. Infantes-Molina, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, S. T. Oyama, *App. Catal. B: Environ.* **2013**, *136-137*, 140-149.
- [35] J. Chen, H. Shi, L. Li, K. Li, *App. Catal. B: Environ.* **2014**, *144*, 870-884.
- [36] S. Yang, R. Prins, *Chem. Commun.* **2005**, *33*, 4178-4180.
- [37] S. Yang, C. Liang, R. Prins, *J. Catal.* **2006**, *241*, 465-469.
- [38] S. Carenco, I. Resa, X. Le Goff, P. Le Floch, N. Mézailles, *Chem. Commun.* **2008**, *22*, 2568-2570.
- [39] J. Guan, Y. Wang, M. Qin, Y. Yang, X. Li, A. Wang, *J. Solid State Chem.* **2009**, *182*, 1550-1555.
- [40] Q. Guan, W. Li, M. Zhang, K. Tao, *J. Catal.* **2009**, *263*, 1-3.
- [41] V. Teixeira da Silva, L. A. Sousa, R. M. Amorim, L. Andrini, S. J. A. Figueroa, F. G. Requejo, F. C. Vicentini, *J. Catal.* **2011**, *279*, 88-102.
- [42] P. Bui, J. A. Cecilia, S. T. Oyama, A. Takagaki, A. Infantes-Molina, H. Zhao, D. Li, E. Rodríguez-Castellón, A. J. López, *J. Catal.* **2012**, *294*, 184-198.
- [43] V. N. Bui, G. Toussaint, D. Laurenti, C. Mirodatos, C. Geantet, *Catal. Today*, **2009**, *143*, 172-178.
- [44] V. N. Bui, D. Laurenti, P. Delichère, C. Geantet, *App. Catal. B: Environ.* **2011**, *101*, 246-255.
- [45] C. Sepúlveda, N. Escalona, R. García, D. Laurenti, M. Vrinat, *Catal. Today* **2012**, *195*, 101-105.
- [46] C. R. Lee, J. S. Yoon, Y.-W. Suh, J.-W. Choi, J.-M. Ha, D. J. Suh, Y.-K. Park, *Catal. Commun.* **2012**, *17*, 54-58.
- [47] M. V. Bykova, D. Y. Ermakov, V. V. Kaichev, O. A. Bulavchenko, A. A. Saraev, M. Y. Lebedev, V. A. Yakovlev, *App. Catal. B: Environ.* **2012**, *113-114*, 296-307.
- [48] J. Sun, A. M. Karim, H. Zhang, L. Kovarik, X. S. Li, A. J. Hensley, J.-S. McEwen, Y. Wang, *J. Catal.* **2013**, *306*, 47-57.

- [49] M. V. Bykova, S. G. Zavarukhin, L. I. Trusov, V. A. Yakovlev, *Kinetics and Catal.* **2013**, *54*, 40-48.
- [50] D. Gao, C. Schweitzer, H. T. Hwang, A. Varma, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 18658-18667.
- [51] S. T. Oyama, T. Onkawa, A. Takagaki, R. Kikuchi, S. Hosokai, Y. Suzuki, K. K. Bando, *Top. Catal.* **2015**, *58*, 201-210.
- [52] S. T. Oyama, Y.-K. Lee, *J. Catal.* **2008**, *258*, 393-400.
- [53] C. Stinner, Z. Tang, M. Haouas, T. Weber, R. Prins, *J. Catal.* **2002**, *208*, 456-466.
- [54] A. Gutierrez, R. K. Kaila, M. L. Honkela, R. Slioor, A. O. I. Krause, *Catal. Today* **2009**, *147*, 239-246.
- [55] D. C. Elliott, T. R. Hart, *Energy & Fuels* **2009**, *23*, 631-637.
- [56] D. Gao, C. Schweitzer, H. T. Hwang, A. Varma, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 18658-18667.
- [57] P. Hu, D. A. King, M.-H. Lee, M. C. Payne, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *246*, 73-78.
- [58] B. Hammer, Y. Morikawa, J. K. Nørskov, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *76*, 2141-2144.
- [59] Y. Pa, Y. Liu, C. Liu, *J. Power Sources* **2015**, *285*, 169-177.
- [60] Q. Guan, F. Wan, F. Han, Z. Liu, W. Li, *Catal. Today* **2016**, *259*, 467-473.
- [61] H. Xin, K. Guo, D. Li, H. Yang, C. Hu, *Appl. Catal. B: Environ.* **2016**, *187*, 375-385.

## CAPÍTULO 4

# ***Influência da Natureza do Precursor do Fosfeto de Níquel (Fosfato ou Fosfito) sobre a Temperatura de Síntese e Desempenho do Ni<sub>2</sub>P/C na Reação de Hidrodesoxigenação do Guaiacol***

Leon F. Feitosa <sup>a</sup>, Gilles Berhault <sup>b</sup>, Dorothée Laurenti <sup>b</sup>, Victor Teixeira da Silva <sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Universidade Federal do Rio de Janeiro (NUCAT/PEQ/COPPE/UFRJ), Rio de Janeiro, Brasil

<sup>b</sup> Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON/CNRS/UCBL1), Villeurbanne, France, 69626

\* Autor Correspondente. E-mail: victor.teixeira@peq.coppe.ufrj.br. Tel.: +55 21 39388344

**PALAVRAS CHAVE:** fosfeto de níquel, fosfato, fosfito, carbono, hidrodesoxigenação, guaiacol

## Resumo

Fosfeto de níquel suportado em carbono ( $\text{Ni}_2\text{P}/\text{C}$ ) com teores de 10 e 30 % em massa foi sintetizado empregando-se dois precursores distintos, fosfato e fosfito de níquel, de modo a se investigar a influência sobre a temperatura de síntese e performance catalítica. Ao contrário do que é reportado na literatura, quando carvão é empregado como suporte, as temperaturas de redução de cada precursor não apresentaram diferenças significativas e as atividades obtidas podem ser consideradas equivalentes (valores de TOF com mesma ordem de grandeza). Resultados de DRX *in situ* mostraram que os processos de redução dos precursores são distintos, com o uso do fosfito levando à obtenção de catalisadores com menores diâmetros de cristalito, maior quimissorção de CO e maior caráter desoxigenante em relação aos preparados a partir do fosfato. Quando 1 % Pd foi adicionado aos precursores para reduzir a temperatura de síntese, todos os catalisadores apresentaram um aumento no seu caráter desoxigenante. No entanto, além de o fosfito não apresentar uma maior diminuição da temperatura de síntese que o fosfato, foram observadas a sinterização das partículas de fase ativa e diminuição nas taxas de reação (em uma amostra, isso reduziu o valor de TOF em uma ordem de grandeza), enquanto o uso do fosfato levou à obtenção de cristalitos menores e ao aumento das taxas de reação.

### 4.1. Introdução

Fosfetos de metais de transição (FMT) são compostos intersticiais no quais o fósforo se encontra inserido dentro dos interstícios da rede cristalina do metal. Assim como carbetos, nitretos, boretos e silicetos, esses materiais apresentam uma combinação de propriedades típicas de metais (elevada condutividade térmica e elétrica) e de cerâmicas (altos valores de densidade, dureza e ponto de fusão), além de elevada estabilidade química [1]. Dos vários métodos tradicionalmente empregados na síntese de fosfetos de metais de transição, a redução a temperatura programada (TPR) de fosfatos é o mais usado em catálise heterogênea devido à sua simplicidade na preparação de materiais suportados [2]. No entanto, o uso de fosfatos como precursor de fosfetos apresenta o inconveniente de necessitar elevadas temperaturas de síntese para promover a redução do fósforo na ligação P–O (normalmente  $\geq 650$  °C).

As altas temperaturas de síntese necessárias para a síntese de fosfetos têm motivado o desenvolvimento de métodos alternativos de síntese ou de adaptações dos métodos tradicionais, de modo a permitir a sua síntese em temperaturas mais baixas, viáveis industrialmente [3-9]. Temperaturas de síntese da ordem de 250 °C ou inferiores foram alcançadas, porém às custas do uso de materiais de elevada periculosidade (ex.: PH<sub>3</sub>, P<sub>4</sub>) [3,5], de não permitir a síntese de materiais suportados [4,5] e/ou de impossibilitar a redução *in situ* dos precursores [5,6,7]. Com base nisso, dois métodos de síntese propostos na literatura se destacam. No primeiro, Teixeira da Silva *et al.* [8] conseguiram uma diminuição de 200 °C na temperatura de síntese pela adição de baixos teores de Pd (0,1 / 0,5 / 1,0 % m/m) ao fosfato de níquel (precursor) suportado em sílica. No segundo, Bui *et al.* [9] conseguiram sintetizar diversos fosfetos de metais de transição suportados em sílica em temperaturas de redução inferiores às reportadas na literatura substituindo os fosfatos comumente usados como precursores, por fosfitos. Para a síntese de catalisadores, o uso de qualquer um desses precursores, *i.e.*, fosfato ou fosfito, permitem tanto a preparação de materiais suportados quanto a redução *in situ* dos precursores.

O uso de FMT como catalisadores é estudado desde a década de 70 [10], mas foi a partir da década de 90 que esta classe de materiais ganhou destaque no cenário científico como catalisadores de hidrotreatamento (HDT) [11,12]. O interesse da aplicação de FMT em reações de HDT foi decorrente da exigência de níveis de S cada vez mais baixos em combustíveis automotivos, o que motivou o estudo de fases ativas alternativas aos sulfetos tradicionalmente empregados em reações de remoção de S (hidrodessulfurização – HDS) e N (hidrodesnitrogenação – HDN) de diversas frações de petróleo. Mais recentemente, o interesse na produção de combustíveis obtidos a partir de biomassa residual [13-20] motivou o estudo de catalisadores para a remoção de O (hidrodesoxigenação – HDO) de cargas de bio-óleo, já que os de HDT tendem a apresentar desativação acentuada nesse tipo de reação [11,21,22]. Assim, o fosfeto de níquel (Ni<sub>2</sub>P) se destacou por apresentar um desempenho igual ou até mesmo superior ao de catalisadores de metais nobres e por não apresentar desativação em reações de HDO [22-32]. Além disso, um trabalho indicou que o uso do carbono como suporte para o Ni<sub>2</sub>P melhorou o desempenho do catalisador em reações de HDS e HDN em relação ao observado para o catalisador suportado em sílica (suporte habitualmente usado para esta fase ativa) [33].

Não existe na literatura trabalho que compare o uso de fosfatos e fosfitos como precursores de fosfetos suportados em carbono. Além disso, a metodologia de síntese

proposta por Teixeira da Silva *et al.* foi estudada até o momento empregando apenas o fosfato como precursor [8,34]. Dado o potencial do Ni<sub>2</sub>P como catalisador de HDO, a melhoria do desempenho desta fase ativa em reações de HDT usando carbono como suporte e a possibilidade de alcançar uma maior diminuição da temperatura de síntese ao juntar duas metodologias que propõem a obtenção do Ni<sub>2</sub>P em temperatura mais baixa [8,9], o objetivo deste trabalho foi estudar o efeito do precursor da fase Ni<sub>2</sub>P (fosfato de níquel x fosfito de níquel) na síntese de fosfeto de níquel suportado em carbono sobre as propriedades físico-químicas e atividade catalítica de HDO dos catalisadores obtidos. Além disso, também se avaliou como a adição de 1 % m/m Pd aos precursores de fosfato e fosfito suportados em carvão afeta a temperatura de síntese, as propriedades físico-químicas e a atividade catalítica. Em um trabalho recente [34], foi mostrado que a incorporação de 1 % de Pd a fosfato de níquel suportado em carvão (Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/C) além de ter conduzido à diminuição da temperatura de síntese do Ni<sub>2</sub>P/C (de 650 para 550 °C), levou à obtenção de catalisadores que apresentaram um maior caráter desoxigenante na reação de HDO do guaiacol, molécula modelo representativa de bio-óleo [35-42]. Com base nestes resultados, esta reação foi escolhida para avaliar a atividade de HDO dos catalisadores preparados neste trabalho.

## 4.2. Experimental

### 4.2.1. Síntese dos Precursores

#### 4.2.1.1. Fosfato de Níquel ( $\alpha$ Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub>(A)/C)

A descrição da metodologia de síntese do fosfato de níquel (Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/C) é descrita em detalhes na literatura [34]. Sucintamente, em um procedimento típico, as massas pesadas de nitrato de níquel (Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O – Vetec, PA, 97 % puro) e hidrogenofosfato de amônio ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> – Vetec, ACS, 98 % puro) foram solubilizadas em água destilada. Em seguida, a solução de fosfato de amônio foi gotejada na solução de nitrato de níquel que era mantida sob agitação. Quando toda a solução de fosfato foi adicionada à de nitrato houve a formação de um precipitado que foi dissolvido pela adição de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub> – Vetec, PA, solução 65 % m/m). Em seguida uma massa adequada de carvão ativado (Merck, 772 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, volume de poros 0,64 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>) foi impregnada. Pelo fato de o volume de solução ser muito maior do que



o volume de poros, impregnações sucessivas foram efetuadas (impregnações ao ponto úmido intercaladas por 1 h de secagem em estufa a 110 °C). As quantidades empregadas de cada reagente nas sínteses realizadas são apresentadas na Tabela B1 do APÊNDICE B.

Quando toda a solução foi adicionada, a amostra obtida foi submetida a uma etapa final de secagem em estufa a 110 °C ao longo da noite. O sólido obtido após a secagem foi submetido a um tratamento térmico em corrente de He (10 mL min<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup><sub>amostra</sub>, He – Linde, 99,995 % puro) a 500 °C / 6 h. As amostras obtidas após o tratamento térmico foram codificadas como  $\alpha\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z(\text{A})/\text{C}$ , onde  $\alpha$  é o teor nominal de Ni<sub>2</sub>P obtido após a redução do precursor (10 % m/m ou 30 % m/m) e A representa o precursor empregado, neste caso o fosfato.

#### 4.2.1.2. Fosfito de Níquel ( $\alpha\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z(\text{I})/\text{C}$ )

A síntese do fosfito de níquel foi baseada em um trabalho da literatura [9]. Nesta metodologia, a solução de fosfito de níquel foi impregnada ao ponto úmido no mesmo carvão ativado usado na síntese do fosfato de níquel, porém sem a etapa posterior de tratamento térmico em He.

Inicialmente, o volume de solução de ácido fosforoso (H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub> – Merck, solução 30 % m/m) foi colocado sob agitação e a massa pesada de hidróxido de níquel (Ni(OH)<sub>2</sub> – Aldrich, PA) foi adicionada aos poucos à solução. Quando todo o hidróxido de níquel foi adicionado, ácido nítrico foi gotejado para solubilizar o precipitado formado. Em seguida, a solução obtida foi impregnada à massa pesada de carvão ativado por meio de impregnações sucessivas intercaladas por secagens intermediárias a 110 °C / 1h. Uma vez que toda a solução foi impregnada, o material obtido foi submetido a uma etapa final de secagem em estufa a 110 °C ao longo da noite. As quantidades empregadas de cada reagente são apresentadas na Tabela B1 do APÊNDICE B. As amostras obtidas com este procedimento foram codificadas como  $\alpha\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z(\text{I})/\text{C}$ , onde  $\alpha$  é o teor nominal de Ni<sub>2</sub>P obtido após a redução do precursor (10 % m/m ou 30 % m/m) e I representa o precursor empregado, neste caso fosfito.

#### 4.2.1.3. Precursores com Paládio (1Pd- $\alpha$ Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub>( $\beta$ )/C)

Os precursores com paládio foram preparados empregando um procedimento de etapa única. Cada um dos precursores suportados em carbono ( $\alpha$ Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub>(A)/C e  $\alpha$ Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub>(I)/C) foi impregnado com uma solução aquosa de nitrato de paládio (Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O – Aldrich, PA) por meio de impregnações sucessivas. Após a impregnação da solução de Pd, a amostra obtida foi submetida a uma etapa final de secagem em estufa a 110 °C ao longo da noite. Cada precursor foi impregnado com uma quantidade de nitrato de paládio de modo a se obter um teor nominal de 1 % m/m Pd após a redução. As amostras com Pd foram codificadas como 1Pd- $\alpha$ Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub>( $\beta$ )/C, onde  $\alpha$  é o teor nominal de Ni<sub>2</sub>P após a redução (10 % m/m e 30 % m/m) e  $\beta$  indica o tipo de precursor (A – fosfato de níquel; I – fosfito de níquel).

#### 4.2.2. Preparação dos Catalisadores ( $\alpha$ Ni<sub>2</sub>P( $\beta$ )/C e 1Pd- $\alpha$ Ni<sub>2</sub>P( $\beta$ )/C)

Os catalisadores de fosfeto de níquel suportado em carbono (com e sem Pd) foram obtidos por redução a temperatura programada dos precursores  $\alpha$ Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub>( $\beta$ )/C e 1Pd- $\alpha$ Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub>( $\beta$ )/C. As condições de redução empregadas foram: corrente de hidrogênio puro (H<sub>2</sub> – Alphagaz, 1 mL min<sup>-1</sup> H<sub>2</sub> por mg<sub>precursor</sub>), taxa de aquecimento de 1 °C min<sup>-1</sup> e patamar de aquecimento a 650 °C / 0 h para as amostras sem Pd e 550 °C / 1 h para as amostras com Pd. Após a redução, os catalisadores obtidos foram resfriados em atmosfera inerte empregando hélio (He – Alphagaz, < 5,5 ppm de impurezas totais) ou argônio (Ar – Alphagaz, < 5.5 ppm de impurezas totais). As amostras obtidas após a redução foram codificadas como  $\alpha$ Ni<sub>2</sub>P( $\beta$ )/C (sem Pd) e 1Pd- $\alpha$ Ni<sub>2</sub>P( $\beta$ )/C (com Pd), onde  $\alpha$  é o teor nominal de Ni<sub>2</sub>P após a redução (10 % m/m ou 30 % m/m) e  $\beta$  indica o tipo de precursor (A – fosfato de níquel; I – fosfito de níquel).

Devido à natureza pirofórica do Ni<sub>2</sub>P, todas as amostras preparadas para análises *ex situ* foram passivadas por 2 h a temperatura ambiente empregando uma mistura 2 % v/v O<sub>2</sub>/Ar (vazão de 50 mL min<sup>-1</sup>). Desta maneira, todas as amostras puderam ser manipuladas na atmosfera e armazenadas para serem posteriormente caracterizadas.

### 4.2.3. Caracterização

#### 4.2.3.1. Redução a Temperatura Programada (TPR)

As análises de TPR foram realizadas em um reator tubular de quarto conectado a um espectrômetro de massas quadrupolar Thermo VG 40. Em cada análise, o reator foi carregado com 50 mg de amostra de precursor. As condições de análise foram: 50 mL min<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub> puro e taxa de aquecimento de 1 °C min<sup>-1</sup> até 650 °C.

O sinal da água (m/z = 18) foi usado para obter os perfis de redução de cada precursor. Além deste, outros sinais também foram acompanhados e registrados. A saber: m/z = 2 (H<sub>2</sub>), m/z = 12 (C), m/z = 14 (N), m/z = 16 (CH<sub>4</sub>), m/z = 28 (CO e/ou N<sub>2</sub>), m/z = 31 (P), m/z = 32 (O<sub>2</sub>), m/z = 34 (PH<sub>3</sub>), m/z = 44 (CO<sub>2</sub>) e m/z = 62 (P<sub>2</sub>).

#### 4.2.3.2. Difração de Raios X (DRX)

As análises de DRX dos precursores e catalisadores reduzidos foram realizadas em um difratômetro D8 da Bruker equipado com um filtro de Ni (radiação CuKα<sub>1</sub>, λ = 1,542 Å). Os difratogramas foram registrados na região 4° < 2θ < 90° com passo de 0,020°. A base de dados PDF (2013) foi usada para identificar as fases cristalinas observadas. O software Topas foi utilizado para fazer o refinamento de Rietveld empregando os difratogramas dos catalisadores reduzidos e, assim, determinar os diâmetros de cristalito e parâmetros de rede cristalina. No caso das amostras onde mais de uma fase cristalina estava presente, o refinamento permitiu determinar o percentual de cada uma das fases observadas.

#### 4.2.3.3. Difração de Raios X *In Situ* (DRX *in situ*)

Os precursores dos catalisadores contendo 30 % Ni<sub>2</sub>P foram analisados por DRX *in situ* para investigar a sequência de fases cristalinas formadas nas transformações do estado sólido fosfato → fosfeto e fosfito → fosfeto. Para isso, foi utilizado um difratômetro Rigaku DMAX 2500 PC com radiação de cobre (CuKα, λ = 1,5488 Å).

Cada difratograma foi obtido na região  $28^\circ < 2\theta < 55^\circ$  com passos de  $0,05^\circ$  e velocidade de  $1^\circ/\text{min}$ .

Em cada análise, 100 mg do precursor a ser analisado foi colocado no porta-amostra do difratômetro e reduzido com uma vazão de  $100 \text{ mL min}^{-1}$  de  $\text{H}_2$  puro. Para simular uma programação de temperatura semelhante à taxa de aquecimento de  $1^\circ \text{C min}^{-1}$  empregada na redução dos catalisadores, foi empregada uma taxa de aquecimento de  $2^\circ \text{C min}^{-1}$  intercalada com patamares de temperatura durante a aquisição de cada difratograma. Os resultados foram obtidos em intervalos de  $50^\circ \text{C}$  entre as temperaturas de  $300$  e  $650^\circ \text{C}$  nas amostras sem Pd e  $300$  e  $550^\circ \text{C}$  nas amostras com Pd. Como na síntese das amostras contendo Pd a temperatura final é mantida constante por um período de uma hora, nos experimentos com os precursores contendo Pd foram adquiridos difratogramas para os tempos de  $0$ ,  $0,5$  e  $1,0 \text{ h}$  a  $550^\circ \text{C}$ .

#### **4.2.3.4. Espectrometria de Emissão Ótica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES)**

ICP-OES foi utilizado para determinar os teores de Ni, P e Pd nos catalisadores reduzidos. As amostras foram primeiramente dissolvidas em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + água régia (amostras com Pd) ou  $\text{H}_2\text{SO}_4$  +  $\text{HNO}_3$  (amostras sem Pd) a  $250 - 300^\circ \text{C}$  e as soluções obtidas foram analisadas em um espectrômetro ACTIVA – Horiba Jobin Yvon.

#### **4.2.3.5. Quimissorção de CO *In Situ* e Dessorção de CO a Temperatura Programada (TPD de CO)**

As análises de quimissorção *in situ* e TPD de CO foram realizadas em uma unidade multipropósito equipada com um painel seletor de gases acoplado a um medidor de fluxo mássico com 4 canais (MKS, modelo Type 247), um microreator de quartzo, um forno ligado a um programador/controlador de temperatura (Therma, modelo TH2031P) e um espectrômetro de massas (Pfeiffer Vacuum, modelo QME 200) acoplado a um computador.

Em um teste típico, o reator de quartzo foi carregado com 200 mg da amostra a ser analisada e conectado à unidade multipropósito. Após a amostra ser reduzida nas condições descritas na Seção 4.2.2, a corrente de H<sub>2</sub> foi trocado por He (50 mL min<sup>-1</sup>) e o catalisador reduzido foi resfriado até a temperatura ambiente. Depois que todos os sinais monitorados no espectrômetro de massas alcançaram estabilização, pulsos de CO (2,4 mL de uma mistura 20 % v/v CO/He) foram injetados na linha de entrada do reator. Foram injetados tantos pulsos quanto o necessário para obter 3 picos de CO sucessivos apresentando a mesma intensidade (saturação da amostra). A quantidade de CO quimissorvida (CO<sub>UPTAKE</sub> - μmol g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>) foi calculada usando a equação (1):

$$CO_{UPTAKE} = \frac{n_{CO} \cdot \sum_{i=1}^{n_{pulsos}} \left(1 - \frac{A_i}{A_{CO}}\right)}{m_{cat}} \quad (1)$$

onde  $n_{CO}$  (μmol) é a quantidade de matéria de CO injetada por pulso,  $A_i$  é a área do pico formado no sinal  $m/z = 28$  com a injeção do pulso  $i$ ,  $A_{CO}$  é a área pico no sinal  $m/z = 28$  obtido após a estabilização (sem quimissorção de CO) e  $m_{cat}$  (g) é massa de catalisador obtida após a redução.

Encerrada a etapa de quimissorção de CO, o reator foi aquecido a uma taxa de aquecimento de 15 °C min<sup>-1</sup> até 1000 °C de modo a se obter o perfil de dessorção de CO. O perfil obtido para o íon  $m/z = 28$  (CO) foi então decomposto utilizando o software Peak Fit 4.

#### 4.2.4. Testes de Atividade Catalítica

Em cada experimento, 200 mg de precursor foi reduzido em um reator de quarto em formato de U contendo válvulas de bloqueio, empregando as condições descritas na Seção 4.2.2. Terminada a etapa de redução, o reator foi resfriado até a temperatura ambiente sob corrente de hélio puro, as válvulas de bloqueio fechadas e o reator contendo o catalisador reduzido foi transferido para uma câmara seca equipada com luvas para manuseio, uma balança de precisão e alimentação constante de argônio. O reator e a mistura reacional foram transferidos para a câmara seca e a mesma foi fechada e purgada durante 30 min para a remoção de todo oxigênio. Após a purga, as válvulas do reator em U contendo o catalisador previamente reduzido foram abertas, a massa de catalisador foi pesada e carregada no reator Parr e, em seguida, a mistura reacional foi adicionada. Como o catalisador reduzido ficou

submerso na mistura reacional, o copo do reator foi retirado da câmara seca e conectado ao sistema do reator Parr. Após uma purga com nitrogênio para remover o oxigênio presente no volume morto do reator, a agitação foi iniciada (800 rpm) e uma amostra foi coletada, correspondendo ao tempo zero a temperatura ambiente ( $t_{00}$ ). Depois disso, o aquecimento foi iniciado e uma outra amostra foi coletada quando a temperatura de reação desejada (300 °C) foi alcançada, correspondendo ao tempo zero na temperatura de reação ( $t_0$ ). A coleta das amostras  $t_{00}$  e  $t_0$  teve por objetivo verificar se ocorria conversão do guaiacol durante a etapa de aquecimento em atmosfera inerte, fato que não foi observado em nenhum dos testes realizados. Após a coleta da amostra  $t_0$ , hidrogênio foi introduzido no sistema de modo a alcançar uma pressão de 30 bar ( $H_2$ ) e a contagem do tempo de reação foi iniciada. Amostras líquidas foram coletadas após 20 min do início da reação ( $t_1$ ) e, depois, a cada 1 h até se alcançar 6 h de reação ( $t_2 - t_7$ ). Todas as amostras coletadas foram analisadas em um cromatógrafo a gás Hewlett Packard 5890 SERIES II equipado com um detector de ionização de chama (FID) e uma coluna DB-5MS (30 m x 0,32 mm x 0,25  $\mu$ m). Os fatores de resposta teóricos para cada produto identificado foram calculados com base no número de carbonos efetivos, permitindo assim a análise quantitativa dos produtos. A metodologia de cálculo empregada na determinação dos fatores de resposta teóricos bem como uma tabela com os valores calculados para cada produto observado (Tabela B2) são apresentados no APÊNDICE B.

Como o guaiacol contém 2 grupamentos oxigenados e um anel aromático, o mesmo pode ser convertido em diferentes compostos, oxigenados ou não. Por conta disso, a conversão de guaiacol neste trabalho é expressada tanto em termos de conversão global ( $X_T$ ) quanto de conversão HDO ( $X_{HDO}$ ). A primeira equivale à conversão do guaiacol a qualquer produto, enquanto a segunda corresponde à conversão do guaiacol em produtos totalmente desoxigenados. Os valores de seletividade foram calculados a partir da razão entre a fração molar de cada produto ( $y_i$ ) e  $X_T$ . Apesar dessa metodologia de cálculo não permitir determinar os valores de seletividade dos diversos produtos no tempo zero (conversão nula), a extrapolação da curva graficada num diagrama seletividade vs. conversão total para o ponto  $X_T = 0$  permite avaliar se o produto em questão é primário e, portanto, formado por conversão direta do guaiacol (valores de seletividade diferente de zero para  $X_T = 0$ ), ou se é secundário e formado por reações subsequentes dos produtos primários (valores de seletividade igual a zero para  $X_T = 0$ ).

Os valores de *turnover frequency* (TOF) foram calculados dividindo-se o valor da taxa de reação ( $r_{\text{GUA}} - \text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) pela quantidade de sítios ativos determinados por quimissorção de CO ( $\text{CO}_{\text{UPTAKE}} - \text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}$ ). Enquanto a quimissorção de CO foi determinada experimentalmente, a taxa de reação foi calculada empregando-se a equação (2):

$$r_{\text{GUA}} = \frac{n_{\text{GUA}}^0 \cdot S}{m_{\text{cat}}} \quad (2)$$

onde  $n_{\text{GUA}}^0$  é a quantidade de matéria de guaiacol no tempo zero (mol),  $S$  é a tangente da curva de  $X_{\text{T}}$  para  $t_0$  ( $\text{s}^{-1}$ ) e  $m_{\text{cat}}$  (g) é a massa de catalisador empregada no teste catalítico.

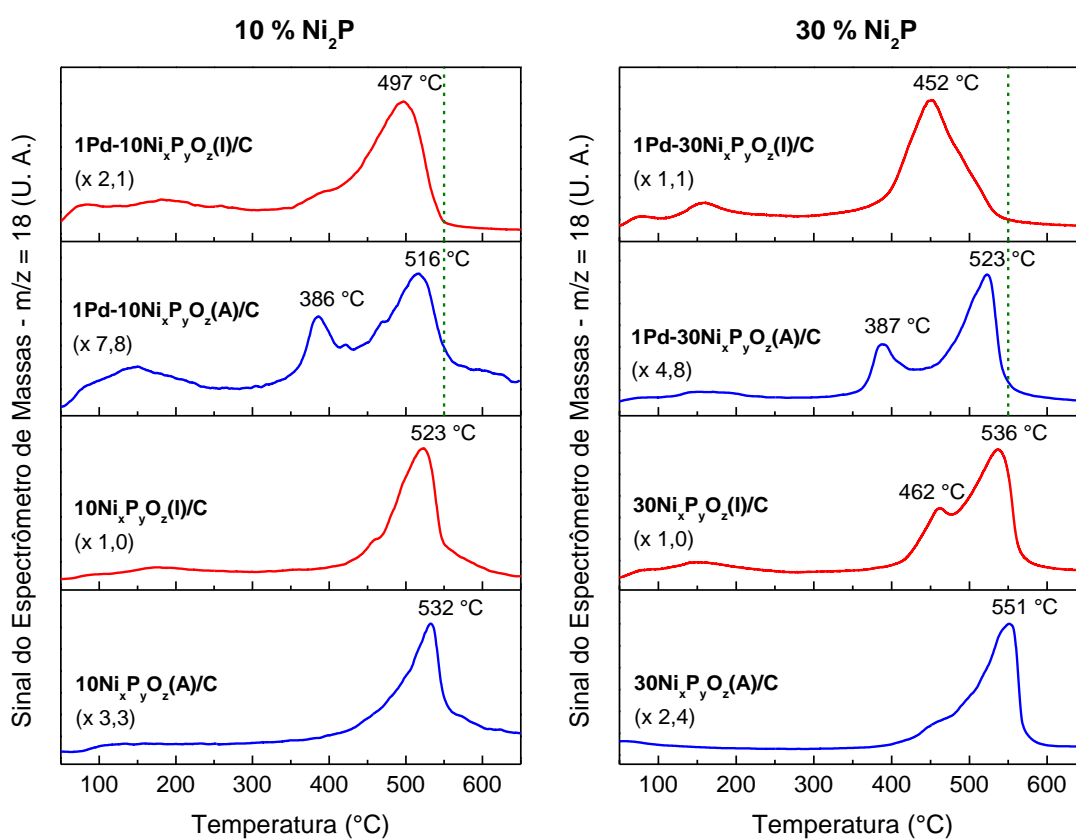
## 4.3. Resultados

### 4.3.1. Caracterização dos Catalisadores

Na Figura 4.1 são apresentados os perfis de redução dos catalisadores estudados. É possível observar nos catalisadores sem Pd que, para um mesmo tipo de precursor, a amostra com maior teor de fase ativa (30 %  $\text{Ni}_2\text{P}$ ) apresenta uma temperatura de redução maior do que a amostra com menor teor (10 %  $\text{Ni}_2\text{P}$ ). Além disso, para um mesmo teor de fase ativa, as amostras contendo o fosfito de níquel como precursor (perfis em vermelho) apresentam temperaturas de redução ligeiramente inferiores às das respectivas amostras contendo fosfato como precursor (perfis em azul).

A adição de Pd afetou a redução dos precursores de maneira distinta. No caso dos fosfatos, a formação de um pico adicional (386 °C para a amostra com 10 %  $\text{Ni}_2\text{P}$  e 387 °C para a amostra com 30 %  $\text{Ni}_2\text{P}$ ) juntamente com o pico de redução acima de 500 °C indicam que o efeito do Pd na redução da temperatura de síntese foi apenas parcial. O pico observado em torno de 150 °C nestas amostras é devido à decomposição do  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  (Figura B1 do APÊNDICE B), já que os precursores com Pd não foram submetidos a uma etapa de tratamento térmico após a impregnação do metal nobre. Já nos fosfitos, os máximos dos picos de redução foram totalmente deslocados para temperaturas mais baixas (de 523 para 497 °C para a amostra com 10 %  $\text{Ni}_2\text{P}$  e de 536 para 452 °C para amostra com 30 %  $\text{Ni}_2\text{P}$ ).

Apesar de os máximos dos picos de redução estarem localizados em temperaturas mais baixas nos fosfitos após a adição de Pd e de o efeito de redução da temperatura ter sido apenas parcial nos fosfatos, é importante observar que (1) a diminuição do valor da temperatura de síntese para amostra com 10 % Ni<sub>2</sub>P foi de apenas 16 °C e (2) nas 4 amostras com Pd, o sinal do perfil de redução volta para a linha de base em torno da mesma temperatura (c.a. 550 °C). Outro fato a ser observado é que os aumentos de escala indicados em cada perfil mostram que a quantidade de água formada durante a redução dos fosfitos foi maior do que na dos fosfatos. Este último resultado está de acordo com o maior excesso de P empregado na síntese dos fosfitos, já que a água formada é oriunda da redução das espécies de Ni e P formadas após a etapa de impregnação, e apenas o fósforo foi empregado em quantidades diferentes para um mesmo teor de fase ativa.



**Figura 4.1 – Perfis de formação de H<sub>2</sub>O obtidos durante TPR das amostras  $\alpha$ Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub>( $\beta$ )/C e 1Pd- $\alpha$ Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub>( $\beta$ )/C. A linha vertical tracejada nos perfis das amostras com Pd indica a temperatura na qual os perfis retornaram à linha de base (final do processo de redução).**



Dadas as mudanças nos perfis de formação de H<sub>2</sub>O após a adição de Pd, foram determinadas condições de redução diferentes para as amostras com e sem metal nobre. As amostras sem Pd foram reduzidas a 650 °C / 0 h, enquanto as amostras com Pd foram reduzidas a 550 °C / 1 h. Estas condições foram empregadas para obter tanto as amostras usadas nas técnicas de caracterização dos catalisadores reduzidos quanto as empregadas nos testes de atividade catalítica.

Na Tabela 4.1 são apresentados os resultados de análise elementar dos catalisadores reduzidos e, como pode ser visto, os teores reais estão próximos aos respectivos valores nominais. Além disso, todas as amostras apresentam excesso de P em relação à estequiometria da fase Ni<sub>2</sub>P e este excesso é maior nas amostras preparadas a partir do fosfito. Isto pode ser explicado pelo maior excesso de P empregado na preparação do precursor com fosfito. O uso de excesso de P é necessário pois, durante a redução dos precursores, uma parte é perdida sob a forma fosfina (PH<sub>3</sub>) (ver Figura B2 do APÊNDICE B). Caso a síntese fosse realizada com quantidade estequiométrica de P, isto resultaria na formação de fases indesejadas como, por exemplo, Ni<sub>12</sub>P<sub>5</sub>.

**Tabela 4.1 – Teores de Ni, P e Pd dos catalisadores reduzidos determinados por análise elementar.**

Catalisador	Teor (% m/m)			Teor de Ni <sub>2</sub> P <sup>d</sup> (% m/m)	Razão P/Ni <sup>e</sup> (mol/mol)
	Ni <sup>a</sup>	P <sup>b</sup>	Pd <sup>c</sup>		
10Ni <sub>2</sub> P(A)/C	8,1	2,4	-	10,2	0,57
10Ni <sub>2</sub> P(I)/C	7,9	2,9	-	10,0	0,70
1Pd-10Ni <sub>2</sub> P(A)/C	8,5	2,6	1,2	10,7	0,58
1Pd-10Ni <sub>2</sub> P(I)/C	8,1	3,1	1,0	10,2	0,73
30Ni <sub>2</sub> P(A)/C	26,3	7,4	-	33,2	0,53
30Ni <sub>2</sub> P(I)/C	23,2	6,9	-	29,3	0,57
1Pd-30Ni <sub>2</sub> P(A)/C	27,2	7,4	0,9	34,4	0,51
1Pd-30Ni <sub>2</sub> P(I)/C	23,0	7,6	0,9	29,1	0,63

<sup>a</sup> Valores nominais: 7,9 % (10 % Ni<sub>2</sub>P); 23,7 % (30 % Ni<sub>2</sub>P).

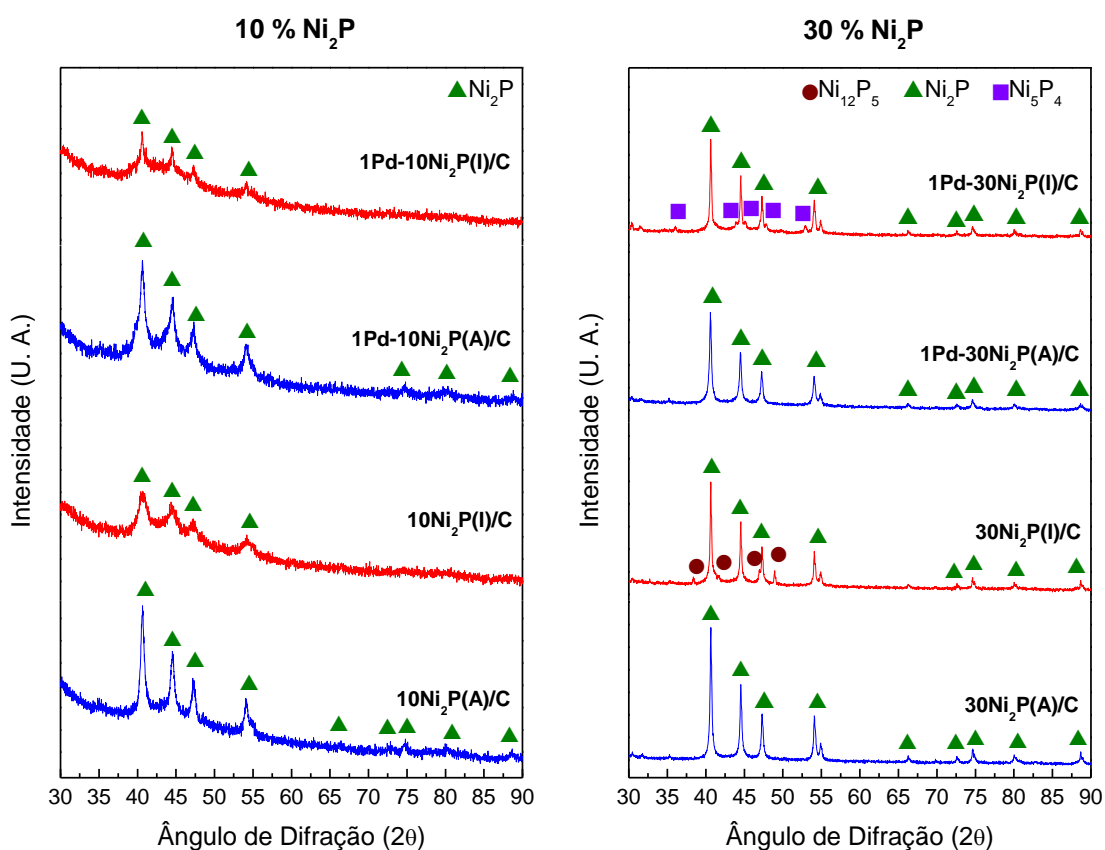
<sup>b</sup> Valores nominais: 2,1 % (10 % Ni<sub>2</sub>P); 6,3 % (30 % Ni<sub>2</sub>P).

<sup>c</sup> Valor nominal: 1,0 %.

<sup>d</sup> Assumindo que todo Ni está como Ni<sub>2</sub>P.

<sup>e</sup> Valor mínimo: 0,5 (estequiometria).

Na Figura 4.2 e Tabela 4.2 são apresentados os resultados de difração de raios X (DRX) dos catalisadores reduzidos. Enquanto os difratogramas do fosfato e do fosfito suportados em carbono são pouco cristalinos e apresentam basicamente os picos de difração do suporte (Figura B3 do APÊNDICE B), é possível ver, em todos os difratogramas dos catalisadores, os picos de difração da fase  $\text{Ni}_2\text{P}$ . Para as amostras com 10 %  $\text{Ni}_2\text{P}$ , apenas a fase  $\text{Ni}_2\text{P}$  foi observada, o que também foi observado para os catalisadores  $30\text{Ni}_2\text{P(A)/C}$  e  $1\text{Pd-Ni}_2\text{P(A)/C}$ . Já os catalisadores com 30 %  $\text{Ni}_2\text{P}$  obtidos a partir do fosfito apresentaram a formação de fases adicionais: para o catalisador sem Pd, houve formação de  $\text{Ni}_{12}\text{P}_5$  (11 %) e, para a amostra com Pd, foi observada a formação de  $\text{Ni}_5\text{P}_4$  (26 %). Para todas as amostras, os parâmetros de rede obtidos a partir do refinamento de Rietveld são condizentes com os valores teóricos atribuídos a cada uma das fases identificadas. Os diâmetros de cristalito foram afetados pelo teor, tipo de precursor e pela adição de Pd. Os diâmetros de cristalito das amostras com 10 %  $\text{Ni}_2\text{P}$  foram menores do que os das amostras com 30 %  $\text{Ni}_2\text{P}$ . Quando Pd foi adicionado a temperatura de síntese foi reduzida, houve uma diminuição nos diâmetros de cristalito dos catalisadores obtidos a partir do fosfato e um aumento nos oriundos do fosfito.



**Figura 4.2 – Difratogramas dos catalisadores reduzidos.**

**Tabela 4.2 – Composição, diâmetro de cristalito e parâmetros de rede obtidos por refinamento de Rietveld dos difratogramas dos catalisadores reduzidos.**

Catalisador	Composição (%)			D <sub>CRISTALITO</sub> (nm)			Parâmetros de Rede (Å)					
	Ni <sub>12</sub> P <sub>5</sub>	Ni <sub>2</sub> P	Ni <sub>5</sub> P <sub>4</sub>	Ni <sub>12</sub> P <sub>5</sub>	Ni <sub>2</sub> P	Ni <sub>5</sub> P <sub>4</sub>	Ni <sub>12</sub> P <sub>5</sub> <sup>a</sup>		Ni <sub>2</sub> P <sup>b</sup>		Ni <sub>5</sub> P <sub>4</sub> <sup>c</sup>	
							a = b	c	a = b	c	a = b	c
10Ni <sub>2</sub> P(A)/C	-	100	-	-	22	-	-	-	5,862(2)	3,386(2)	-	-
10Ni <sub>2</sub> P(I)/C	-	100	-	-	9	-	-	-	5,854(7)	3,378(5)	-	-
1Pd-10Ni <sub>2</sub> P(A)/C	-	100	-	-	13	-	-	-	5,864(9)	3,388(6)	-	-
1Pd-10Ni <sub>2</sub> P(I)/C	-	100	-	-	21	-	-	-	5,85(1)	3,384(7)	-	-
30Ni <sub>2</sub> P(A)/C	-	100	-	-	45	-	-	-	5,8664(7)	3,3887(5)	-	-
30Ni <sub>2</sub> P(I)/C	11	89	-	93	54	-	8,650(1)	5,070(7)	5,866(5)	3,388(4)	-	-
1Pd-30Ni <sub>2</sub> P(A)/C	-	100	-	-	36	-	-	-	5,865(2)	3,3878(7)	-	-
1Pd-30Ni <sub>2</sub> P(I)/C	-	74	26	-	61	47	-	-	5,8677(4)	3,3899(3)	6,7947(7)	10,989(2)

<sup>a</sup> Valores teóricos (ficha PDF#74-1381): a = b = 8,646 Å; c = 5,07 Å.

<sup>b</sup> Valores teóricos (ficha PDF#74-1385): a = b = 5,859 Å; c = 3,382 Å.

<sup>c</sup> Valores teóricos (ficha PDF#18-0883): a = b = 6,789 Å; c = 10,986 Å.

Pelo fato de fases cristalinas adicionais terem sido obtidas após a redução das amostras contendo 30 % Ni<sub>2</sub>P oriundas do fosfito, a redução dos precursores foi estudada empregando-se DRX *in situ* a fim de avaliar as transições de fase que ocorrem durante a redução de cada tipo de precursor. Como pode ser observado nos resultados apresentados na Figura 4.3, dependendo do precursor, as transições de fase são bastante distintas.

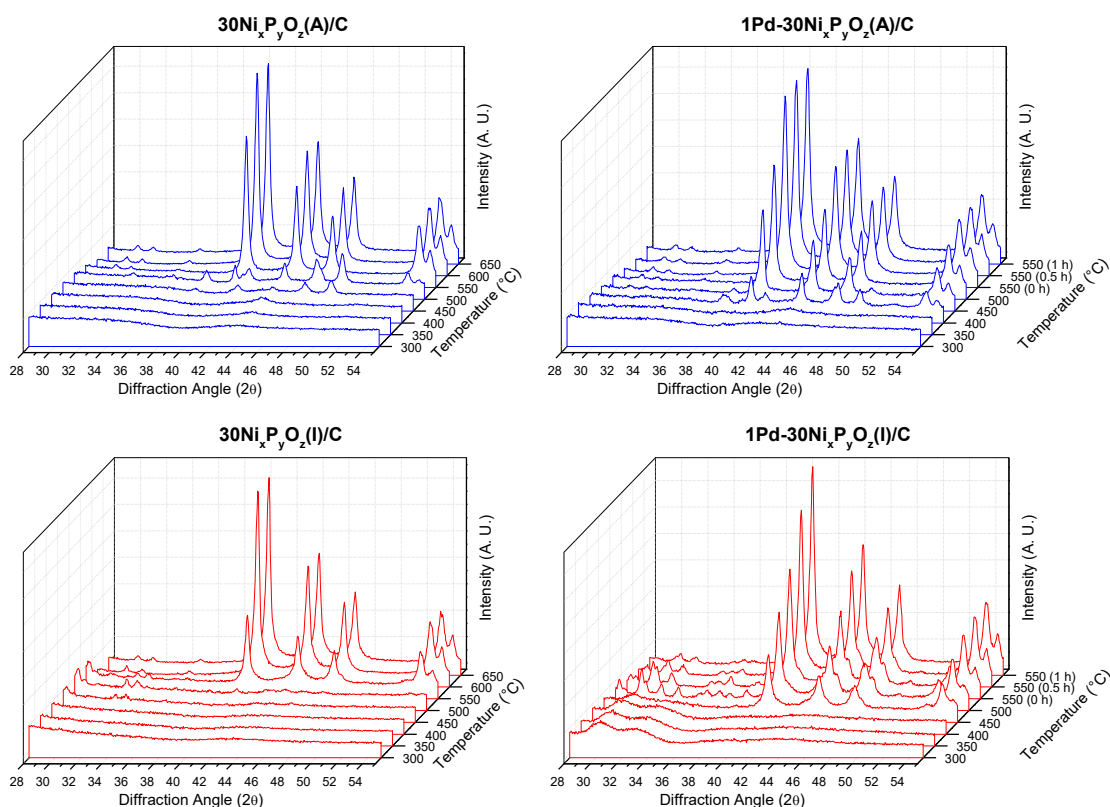
Na amostra 30Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub>(A)/C observou-se a formação de picos pouco definidos em 44,1° e 51,5° entre 350-400 °C, que podem ser atribuídos à formação de Ni metálico. A 450 °C, os picos em 38,4°, 41,5°, 44,2°, 46,6° e 48,7° indicam que em torno desta temperatura iniciou-se a formação da fase Ni<sub>12</sub>P<sub>5</sub>. Quando a temperatura foi aumentada para 500 °C, o aparecimento de picos adicionais em 40,4°, 53,7° e 54,6° indicaram o início da formação da fase Ni<sub>2</sub>P juntamente com a fase Ni<sub>12</sub>P<sub>5</sub>. A partir de 550 °C, apenas os picos de difração da fase Ni<sub>2</sub>P foram observados.

Para a amostra  $1\text{Pd}-30\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z(\text{A})/\text{C}$ , os mesmos picos atribuídos à presença de Ni metálico na amostra sem Pd foram observados a  $350\text{ }^\circ\text{C}$ . A  $400\text{ }^\circ\text{C}$  foi observada a formação de picos característicos das fases  $\text{Ni}_2\text{P}$  ( $40,3^\circ$ ,  $53,7^\circ$ ,  $54,5^\circ$ ),  $\text{Ni}_{12}\text{P}_5$  ( $38,4^\circ$ ,  $41,4^\circ$ ,  $48,6^\circ$ ) e P ( $38,0^\circ$ ). A  $450\text{ }^\circ\text{C}$  foram observadas as mesmas fases cristalinas, mas a intensidade relativa dos picos da fase  $\text{Ni}_2\text{P}$  aumentou significativamente em relação às demais. A partir de  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , apenas os picos da fase  $\text{Ni}_2\text{P}$  passaram a ser observados.

Os difratogramas da amostra  $30\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z(\text{I})/\text{C}$  se mantiveram amorfos até  $450\text{ }^\circ\text{C}$ . Nesta temperatura, picos de uma fase não identificada apareceram em  $28,3^\circ$ ,  $32,0^\circ$  e  $32,8^\circ$ . A  $500\text{ }^\circ\text{C}$  observa-se, além dos picos da fase desconhecida, o surgimento de picos em  $40,4^\circ$ ,  $44,2^\circ$ ,  $47,1^\circ$ ,  $53,6^\circ$  e  $54,6^\circ$ , indicando a formação da fase  $\text{Ni}_2\text{P}$ . A  $550^\circ\text{C}$ , a intensidade relativa dos picos da fase  $\text{Ni}_2\text{P}$  em relação aos da fase não identificada aumentaram significativamente e, além deles, houve o surgimento de novos picos em  $52,5^\circ$  e  $47,7^\circ$  que sugerem a presença da fase  $\text{Ni}_5\text{P}_4$ . A partir de  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , apenas os picos característicos da fase  $\text{Ni}_2\text{P}$  passaram a ser observados.

Assim como no seu precursor sem Pd, a amostra  $1\text{Pd}-30\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z(\text{I})/\text{C}$  só apresentou picos de difração a partir de  $450\text{ }^\circ\text{C}$ . Os picos de difração observados nesta temperatura indicaram a presença das fases  $\text{Ni}_2\text{P}$  ( $40,6^\circ$ ,  $44,4^\circ$ ,  $47,1^\circ$ ,  $53,8^\circ$ ,  $54,7^\circ$ ),  $\text{Ni}_5\text{P}_4$  ( $43,8^\circ$ ,  $44,7^\circ$ ,  $47,6^\circ$ ,  $52,6^\circ$ ) e P ( $38,0^\circ$ ). Com o aumento da temperatura para  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , picos adicionais apareceram em  $28,3^\circ$ ,  $28,7^\circ$ ,  $30,0^\circ$ ,  $30,3^\circ$ ,  $31,4^\circ$ ,  $32,8^\circ$ ,  $34,5^\circ$ ,  $35,0^\circ$ ,  $35,9^\circ$ ,  $36,8^\circ$ ,  $46,1^\circ$  e  $49,7^\circ$ . Alguns deles ( $28,7^\circ$ ,  $30,3^\circ$ ,  $34,5^\circ$ ,  $35,9^\circ$ ,  $46,1^\circ$  e  $49,7^\circ$ ) são devidos ao aumento da intensidade relativa dos picos da fase  $\text{Ni}_5\text{P}_4$ . O pico em  $32,8^\circ$  é característico da fase  $\text{NiP}_2$ , que também apresenta picos de difração em  $28,3^\circ$  e  $36,8^\circ$ . A atribuição dos demais picos é complexa porque combinações diferentes podem sugerir tanto a presença da fase  $\text{NiP}$  ( $30,0^\circ$ ,  $35,0^\circ$  e  $36,8^\circ$ ) quanto da fase  $\text{Ni}(\text{PO}_3)_2$  ( $28,3^\circ$ ,  $30,0^\circ$ ,  $31,4^\circ$ ,  $35,0^\circ$  e  $36,8^\circ$ ). Quando a temperatura de redução aumenta para  $550\text{ }^\circ\text{C}$ , os picos característicos das fases  $\text{Ni}_2\text{P}$ ,  $\text{Ni}_5\text{P}_4$  e P permanecem presentes e o pico em  $32,8^\circ$  desaparece, sugerindo o desaparecimento da fase  $\text{NiP}_2$ . Como este pico é o mais intenso desta fase segundo a ficha de referência (PDF#21-0509) e o pico em  $28,3^\circ$  ainda é observado, os resultados sugerem que o pico observado em  $28,3^\circ$  é devido a outra fase que não o  $\text{NiP}_2$ . Como a fase  $\text{Ni}(\text{PO}_3)_2$  é a única dentre as listadas que apresenta um pico de difração em  $28,3^\circ$ , este resultado sugere que a fase adicional a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  que permanece presente a  $550\text{ }^\circ\text{C}$  poderia ser a fase  $\text{Ni}(\text{PO}_3)_2$ , e não a fase  $\text{NiP}$ . Ao manter o patamar de a  $550\text{ }^\circ\text{C}$ ,

observa-se o desaparecimento dos picos referentes às fases  $\text{Ni}(\text{PO}_3)_2$  e P e uma diminuição da intensidade relativa dos picos da fase  $\text{Ni}_5\text{P}_4$  em relação aos da fase  $\text{Ni}_2\text{P}$ .



**Figura 4.3 – Difractogramas obtidos por DRX *in situ* durante a redução dos precursores dos catalisadores contendo 30 %  $\text{Ni}_2\text{P}$ .**

Para facilitar a análise comparativa das transições de fases que ocorreram nas análises de DRX *in situ*, as fases cristalinas observadas na Figura 4.3 são listadas na Tabela 4.3. Enquanto os precursores preparados com fosfato mostraram transições de fases em que o teor de P aumenta (de Ni para  $\text{Ni}_{12}\text{P}_5$  e deste para  $\text{Ni}_2\text{P}$ ), as amostras preparadas com fosfito apresentaram fases intermediárias com teor de P mais elevados do que os da fase  $\text{Ni}_2\text{P}$  ( $\text{Ni}_5\text{P}_4$ ,  $\text{NiP}_2$ ). Além disso, nas amostras sem Pd, a fase  $\text{Ni}_2\text{P}$  foi obtida isoladamente em temperatura mais baixa para o fosfato (550 °C) do que para o fosfito (600 °C). Com a adição de Pd, os efeitos foram distintos para cada tipo de precursor, sendo o único aspecto comum a ambos a formação de P como intermediário. Para o fosfato, as fases intermediárias foram as mesmas com e sem paládio e a temperatura na qual a fase  $\text{Ni}_2\text{P}$  foi observada isoladamente foi 50 °C mais baixa do que o da respectiva amostra sem metal nobre. Já para a o fosfito, foram

observadas fases intermediárias adicionais além da fase P ( $\text{NiP}_2$  e  $\text{Ni}(\text{PO}_3)_2$ ) e não foi possível obter a fase  $\text{Ni}_2\text{P}$  isoladamente.

**Tabela 4.3 – Fases cristalinas observadas por DRX *in situ* durante a redução dos precursores dos catalisadores com 30 %  $\text{Ni}_2\text{P}$ .**

Temperatura (°C)	Fases Cristalinas por Catalisador			
	$30\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z(\text{A})/\text{C}$	$30\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z(\text{I})/\text{C}$	$1\text{Pd}-30\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z(\text{A})/\text{C}$	$1\text{Pd}-30\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z(\text{I})/\text{C}$
300	amorfo	amorfo	amorfo	amorfo
350	Ni	amorfo	Ni	amorfo
400	Ni	amorfo	$\text{Ni}_2\text{P} + \text{Ni}_{12}\text{P}_5 + \text{P}$	amorfo
450	$\text{Ni}_{12}\text{P}_5$	?	$\text{Ni}_2\text{P} + \text{Ni}_{12}\text{P}_5 + \text{P}$	$\text{Ni}_2\text{P} + \text{Ni}_5\text{P}_4 + \text{P}$
500	$\text{Ni}_{12}\text{P}_5 + \text{Ni}_2\text{P}$	? + $\text{Ni}_2\text{P}$	$\text{Ni}_2\text{P}$	$\text{Ni}_2\text{P} + \text{Ni}_5\text{P}_4 + \text{Ni}(\text{PO}_3)_2 + \text{NiP}_2 + \text{P}$
550	$\text{Ni}_2\text{P}$	$\text{Ni}_2\text{P} + ? + \text{Ni}_5\text{P}_4$	$\text{Ni}_2\text{P}$	$\text{Ni}_2\text{P} + \text{Ni}_5\text{P}_4 + \text{Ni}(\text{PO}_3)_2 + \text{P}$
550 (0,5 h)	-	-	$\text{Ni}_2\text{P}$	$\text{Ni}_2\text{P} + \text{Ni}_5\text{P}_4$
550 (1 h)	-	-	$\text{Ni}_2\text{P}$	$\text{Ni}_2\text{P} + \text{Ni}_5\text{P}_4$
600	$\text{Ni}_2\text{P}$	$\text{Ni}_2\text{P}$	-	-
650	$\text{Ni}_2\text{P}$	$\text{Ni}_2\text{P}$	-	-

Na Tabela 4.4 são apresentados os valores de CO quimissorvido obtidos para os catalisadores. Se os valores de quimissorção são reportados por massa de catalisador, nota-se, para as amostras sem Pd, que a mudança do teor de fase ativa praticamente não alterou os valores de quimissorção para um mesmo tipo de precursor. Além disso, os valores dos catalisadores preparados a partir dos fosfatos foram menores que os daqueles obtidos a partir dos fosfitos. Com a adição de Pd, a quantidade de CO quimissorvida aumentou *c.a.* 25 % nos catalisadores obtidos a partir do fosfato e *c.a.* 50 % nos obtidos a partir do fosfito. Ao analisar os valores de quimissorção por massa de fase ativa, nota-se que a densidade de sítios é bem maior nos catalisadores com 10 %  $\text{Ni}_2\text{P}$  do que nos catalisadores com 30 %  $\text{Ni}_2\text{P}$ .

**Tabela 4.4 – Valores de quimissorção de CO dos catalisadores reduzidos.**

Catalisador	CO <sub>UPTAKE</sub>	
	( $\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}$ ) <sup>a</sup>	( $\mu\text{mol g}_{\text{Ni}_2\text{P}^{-1}}$ ) <sup>b</sup>
10Ni <sub>2</sub> P(A)/C	18	176
10Ni <sub>2</sub> P(I)/C	27	270
1Pd-10Ni <sub>2</sub> P(A)/C	23	215
1Pd-10Ni <sub>2</sub> P(I)/C	41	402
30Ni <sub>2</sub> P(A)/C	19	57
30Ni <sub>2</sub> P(I)/C	28	96
1Pd-30Ni <sub>2</sub> P(A)/C	25	73
1Pd-30Ni <sub>2</sub> P(I)/C	43	150

<sup>a</sup> Por massa de catalisador.

<sup>b</sup> Por massa de fase ativa.

A técnica de dessorção de CO a temperatura programada (TPD de CO *in situ*) foi empregada para avaliar a força e quantidades relativas dos tipos de sítios ativos, sendo os resultados obtidos apresentados na Figura 4.4. Em outro trabalho do grupo, o conhecimento prévio da existência de dois tipos de sítio de Ni na estrutura cristalina do Ni<sub>2</sub>P [43] permitiu correlacionar cada uma das componentes da deconvolução do perfil de TPD de CO com um tipo de sítio de Ni: a componente em temperatura mais baixa corresponde aos sítios tipo Ni(1), níquel em coordenação 4 são associados com a ocorrência de rotas da hidrotratamento, e a componente em temperatura mais elevada aos sítios tipo Ni(2) onde o níquel apresenta coordenação 5 e que são associados com a ocorrência de rotas de hidrogenação.

Em relação às temperaturas de dessorção tanto da componente Ni(1) quanto da componente Ni(2), foi observado que:

1. as temperaturas são mais altas para os catalisadores com 10 % Ni<sub>2</sub>P do que para os com 30 % Ni<sub>2</sub>P;
2. a mudança do precursor não afetou significativamente a temperatura de dessorção (para um mesmo teor de fase ativa);
3. a adição de Pd levou a um aumento de c.a. 10 °C na temperatura de dessorção para todas as amostras, exceto para o fosfato com 30 % Ni<sub>2</sub>P.

Em relação à razão entre as áreas relativas de cada componente ( $A_1/A_2$ ), foram observadas algumas variações:

1. os valores para as amostras com 10 %  $Ni_2P$  são ligeiramente maiores que os das amostras com 30 %  $Ni_2P$ ;
2. a mudança do precursor não alterou os valores obtidos para um mesmo teor de fase ativa;
3. a adição de Pd promoveu um ligeiro aumento nos valores em relação às amostras sem Pd e este foi um pouco maior para os catalisadores preparados a partir do fosfato do que os dos preparados a partir do fosfito.

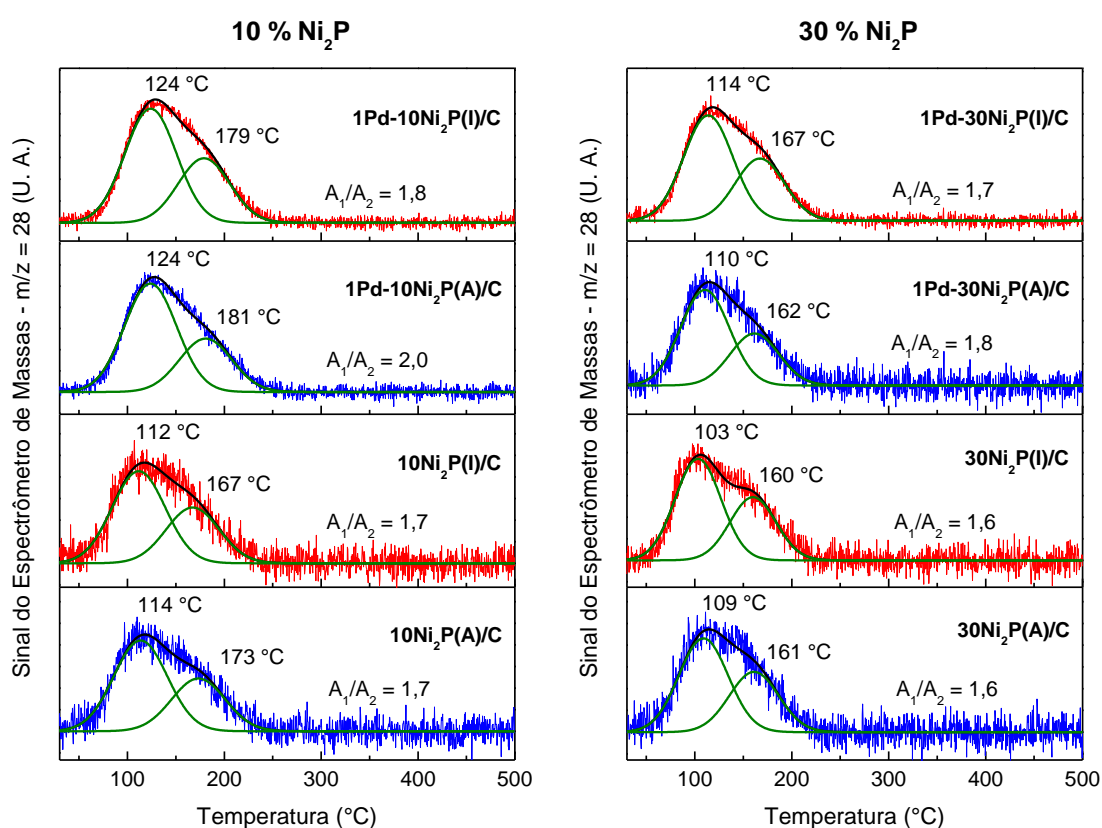


Figura 4.4 – Perfis de TPD de CO dos catalisadores reduzidos.



### 4.3.2. Atividade Catalítica

Na Tabela 4.5 são apresentados os valores de taxa de reação e *turnover frequency* (TOF) calculados a partir dos testes de atividade catalítica para a reação de HDO do guaiacol a 300 °C e 30 bar (H<sub>2</sub>). Para as taxas de reação calculadas por massa de catalisador, os valores foram praticamente os mesmos para quase todas as amostras e apenas o valor do catalisador 30Ni<sub>2</sub>P(I)/C foi nitidamente superior ao dos demais. Já quando os valores das taxas de reação são calculados por massa de fase ativa, nota-se que os valores dos catalisadores com 10 % Ni<sub>2</sub>P foram maiores do que os dos catalisadores com 30 % Ni<sub>2</sub>P (apenas o catalisador 30Ni<sub>2</sub>P(I)/C apresentou uma taxa semelhante aos dos catalisadores com 10 % Ni<sub>2</sub>P). Independentemente da forma de cálculo, as taxas dos catalisadores sem Pd preparados a partir do fosfito foram maiores que as dos respectivos catalisadores preparados a partir do fosfato. Além disso, a adição de Pd promoveu um ligeiro aumento nas taxas dos catalisadores preparados a partir do fosfato e o efeito oposto naqueles preparados a partir do fosfito.

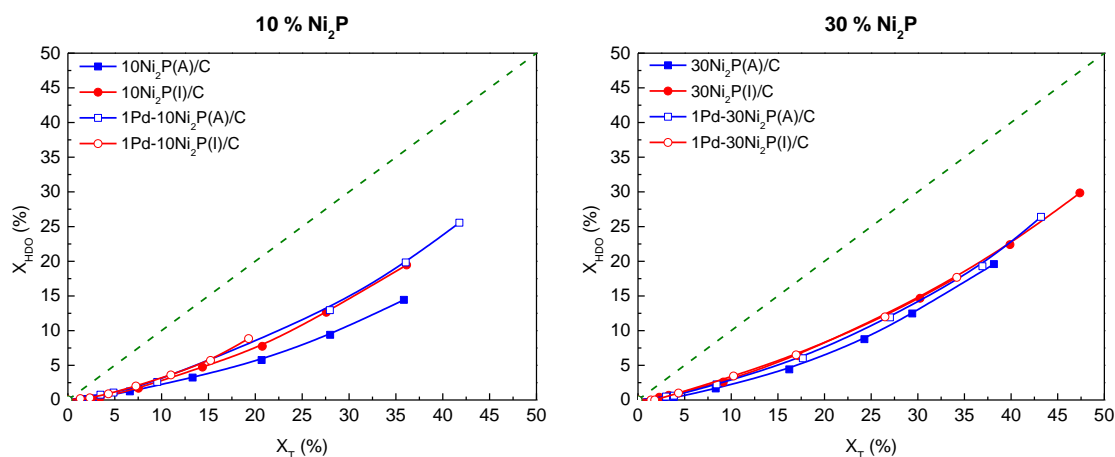
Observa-se que todos os catalisadores, à exceção do 1Pd-10Ni<sub>2</sub>P(I)/C, apresentam valores de TOF com a mesma ordem de magnitude. Além disso, os valores de TOF se mantiveram praticamente inalterados para os catalisadores obtidos a partir do fosfato, independentemente do teor de fase ativa e da presença ou não de Pd. Finalmente, observa-se que a adição de Pd aos catalisadores preparados a partir do fosfito levou uma diminuição dos valores de TOF em comparação aos respectivos catalisadores sem Pd. Dados os erros envolvidos nas determinações de taxas de reação e medidas de quimissorção de CO, convencionou-se que valores de TOF podem ser considerados equivalentes quando a diferença entre eles é de pelo menos uma ordem de magnitude. Sendo assim, nem a mudança do teor de fase ativa nem do tipo de precursor promoveram mudanças na atividade catalítica. A adição de Pd também não alterou a atividade dos catalisadores obtidos a partir do fosfato, mas para o fosfito com 10 %, dada a diferença dos valores de TOF, houve uma ligeira queda na atividade (1 ordem de magnitude). Comparando os valores de TOF, taxa de reação e quimissorção de CO das amostras sem Pd e suas respectivas amostras com Pd, pode-se observar que, nos catalisadores obtidos a partir do fosfato, o aumento nos valores de CO quimissorvido (mais sítios ativos) foi acompanhado de um aumento nas taxas de reação. Já para aqueles oriundos do fosfito, mesmo com um aumento mais significativo dos valores de quimissorção de CO, foi observada uma queda nas taxas de reação. Levando-se em conta esta análise e a queda do valor de TOF quando Pd foi adicionado ao fosfito com 10 % Ni<sub>2</sub>P, os resultados indicam que a adição de Pd e

redução da temperatura de síntese afetaram negativamente a atividade dos catalisadores obtidos a partir do fosfito.

**Tabela 4.5 – Valores de taxa de reação e TOF para os catalisadores testados na reação de HDO do guaiacol a 300 °C e 30 bar (H<sub>2</sub>).**

Catalisador	Taxa de Reação (x10 <sup>6</sup> mol g <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )		TOF (s <sup>-1</sup> )
	Massa de Catalisador	Massa de Ni <sub>2</sub> P	
10Ni <sub>2</sub> P(A)/C	2,9	28,9	0,20
10Ni <sub>2</sub> P(I)/C	3,5	34,7	0,16
1Pd-10Ni <sub>2</sub> P(A)/C	3,6	33,6	0,18
1Pd-10Ni <sub>2</sub> P(I)/C	2,0	19,8	0,06
30Ni <sub>2</sub> P(A)/C	3,6	10,8	0,22
30Ni <sub>2</sub> P(I)/C	8,7	29,0	0,38
1Pd-30Ni <sub>2</sub> P(A)/C	4,2	12,3	0,20
1Pd-30Ni <sub>2</sub> P(I)/C	3,2	10,3	0,10

O guaiacol é uma molécula que pode ser convertida por diferentes rotas e nem todas elas resultam em desoxigenação. Assim, uma maneira de avaliar o caráter desoxigenante de um catalisador na reação de HDO do guaiacol é comparar a conversão total ( $X_T$ ) com a conversão que implica em desoxigenação ( $X_{HDO}$ ). Os diferentes produtos obtidos durante a reação de HDO do guaiacol podem ser totalmente desoxigenados (e.g. benzeno), parcialmente desoxigenados (e.g. fenol) ou até mesmo não desoxigenados (e.g. metoxicicloexanol). Desta maneira, foi convencionalizado neste trabalho que a conversão HDO ( $X_{HDO}$ ) é aquela que contempla apenas a obtenção de produtos totalmente desoxigenados. Os resultados obtidos nos testes catalíticos realizados são apresentados na Figura 4.5. Nota-se que as únicas curvas que não se sobrepõem às demais são as dos dois catalisadores obtidos a partir do fosfato sem Pd. Como ambas estão abaixo das demais curvas que se encontram sobrepostas e a curva do catalisador com 10 % Ni<sub>2</sub>P está mais abaixo do que a do catalisador com 30 % Ni<sub>2</sub>P, estes resultados sugerem que o uso do fosfato como precursor levou à obtenção de catalisadores com menor caráter desoxigenante e que a diminuição do teor de fase ativa acentua mais este efeito.



**Figura 4.5 – Relação entre conversão HDO ( $X_{HDO}$ ) e conversão total ( $X_T$ ) obtida para os catalisadores testados na reação de HDO do guaiacol. As linhas de tendência foram adicionadas apenas para guiar os olhos.**

Na Figura 4.6 são apresentados os gráficos de seletividade dos principais produtos (seletividade superior a 10 %) obtidos para cada catalisador na reação de HDO do guaiacol. Se as curvas de tendência de seletividade apresentadas na Figura 6 são extrapoladas para o ponto zero ( $X_T = 0\%$ ), é possível observar que alguns produtos têm seletividade tendendo a um valor finito e outros a zero. Isso acontece porque produtos oriundos de conversão direta do reagente (produtos primários) têm seletividade diferente de zero no início da reação e aqueles obtidos em reações subsequentes (produtos secundários, terciários, *etc.*) apresentam seletividade igual a zero. Com base nisso, os produtos primários obtidos nos testes realizados foram fenol (rota de desmetoxilação – DMO), anisol (rota de desoxigenação direta – DDO) e metoxicicloexanol (rota de hidrogenação – HYD). Além deles, foram observados ainda produtos finais da reação de desoxigenação do guaiacol (benzeno e cicloexano) e produtos intermediários (cicloexanol). Os demais produtos observados (seletividades inferiores a 10 %) e suas curvas de seletividade são apresentados na Figura B4 do APÊNDICE B.

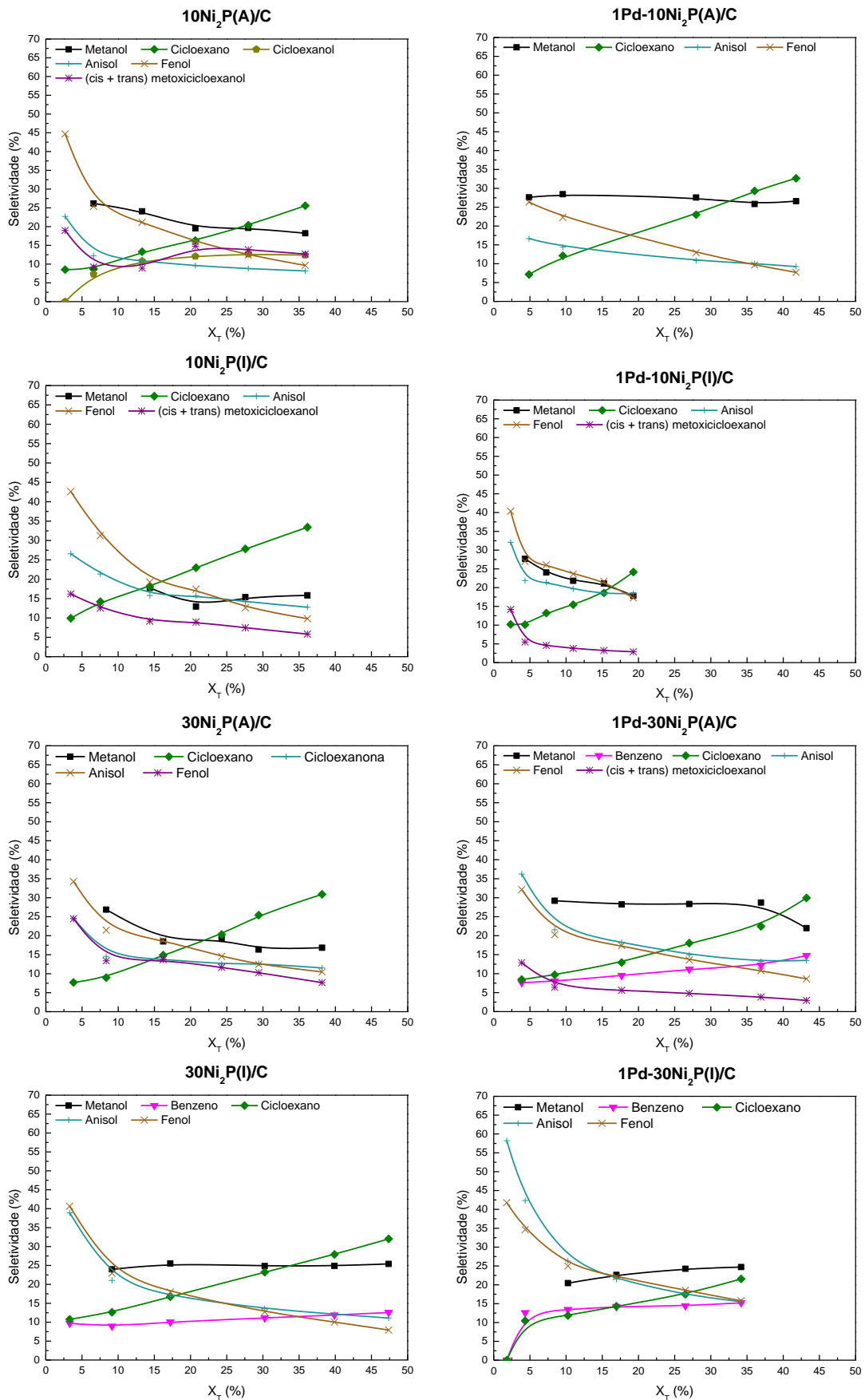


Figura 4.6 – Seletividade aos produtos principais da reação de HDO do guaiacol em função da conversão total ( $X_T$ ) para todos os catalisadores.

Comparando os resultados apresentados na Figura 4.6 e na Figura B4 do APÊNDICE B, algumas tendências podem ser observadas. A primeira é a de que a adição de Pd e redução da temperatura de síntese conduziram à diminuição da seletividade a metoxicicloexanol para todos os catalisadores, quando comparados às amostras contendo os mesmos teores sem Pd. Isto foi acompanhado de aumentos nos valores de seletividade a benzeno e anisol, os quais foram um pouco maiores nos catalisadores com 30 % Ni<sub>2</sub>P do que nos catalisadores com 10 % Ni<sub>2</sub>P. Em relação ao teor de fase ativa, foi observado que as seletividades a anisol foram maiores nos catalisadores com 30 % Ni<sub>2</sub>P do que nos respectivos catalisadores com 10 % Ni<sub>2</sub>P e que as seletividades a metoxicicloexanol tenderam a diminuir com o aumento do teor de fase ativa. Sobre o tipo de precursor, observou-se que os catalisadores preparados a partir do fosfito apresentaram valores de seletividade a anisol maiores do que os dos seus respectivos catalisadores preparados a partir do fosfato. As seletividades a fenol não sofreram variações significativas nem em função do tipo do precursor nem do teor de fase ativa. Apesar de todos os catalisadores terem apresentado seletividade a benzeno, apenas nos catalisadores 30Ni<sub>2</sub>P(I)/C, 1Pd-30Ni<sub>2</sub>P(I)/C e 1Pd-30Ni<sub>2</sub>P(A)/C estes valores foram superiores a 10 %. Por fim, observou-se formação de cicloexanol em todos os testes, mas apenas para o catalisador 10Ni<sub>2</sub>P(A)/C os valores de seletividade foram superiores a 10 %.

#### 4.4. Discussão

A mudança do tipo de precursor do fosfeto de níquel, *i.e.*, fosfito ou fosfato, promoveu mudanças na cinética de redução e nas características físico-químicas dos catalisadores. Entretanto, os valores de TOF obtidos são praticamente iguais independentemente do precursor e do teor de fase ativa, indicando que a atividade dos sítios ativos não foi afetada. As diferenças nos valores de taxa observados estão possivelmente associadas à dispersão de cada um dos catalisadores, as quais foram afetadas pela escolha tanto do precursor quanto do teor de fase ativa.

A redução do valor da temperatura de síntese da fase Ni<sub>2</sub>P, aspecto que motivou o uso do fosfito como precursor alternativo ao fosfato tradicionalmente empregado, não foi observado neste trabalho em semelhança ao reportado na literatura [9]. Como mostrado na Figura 4.1, a diferença entre as temperaturas de

redução do fosfato e do fosfito de níquel foi inferior a 20 °C para os dois teores de fase ativa avaliados. A aparente contradição entre os resultados reportados na literatura [9] e os deste trabalho podem estar relacionados aos suportes empregados em cada um dos trabalhos já que enquanto que na literatura [9] o suporte empregado foi a sílica, neste trabalho empregou-se o carvão ativado.

Os resultados de DRX *in situ* dos catalisadores sem Pd também mostraram que a presença de fases cristalinas contendo P começou a ser observada na mesma temperatura (450 °C), independentemente da natureza do precursor. Os resultados apresentados na Figura 4.3 e Tabela 4.3 mostraram ainda que nas amostras sem Pd a fase Ni<sub>2</sub>P começa a ser formada na mesma temperatura em ambos os tipos de precursor 500 °C, mas o desaparecimento das fases adicionais presente no fosfato (550 °C) ocorreram antes do que as presentes no fosfito (600 °C).

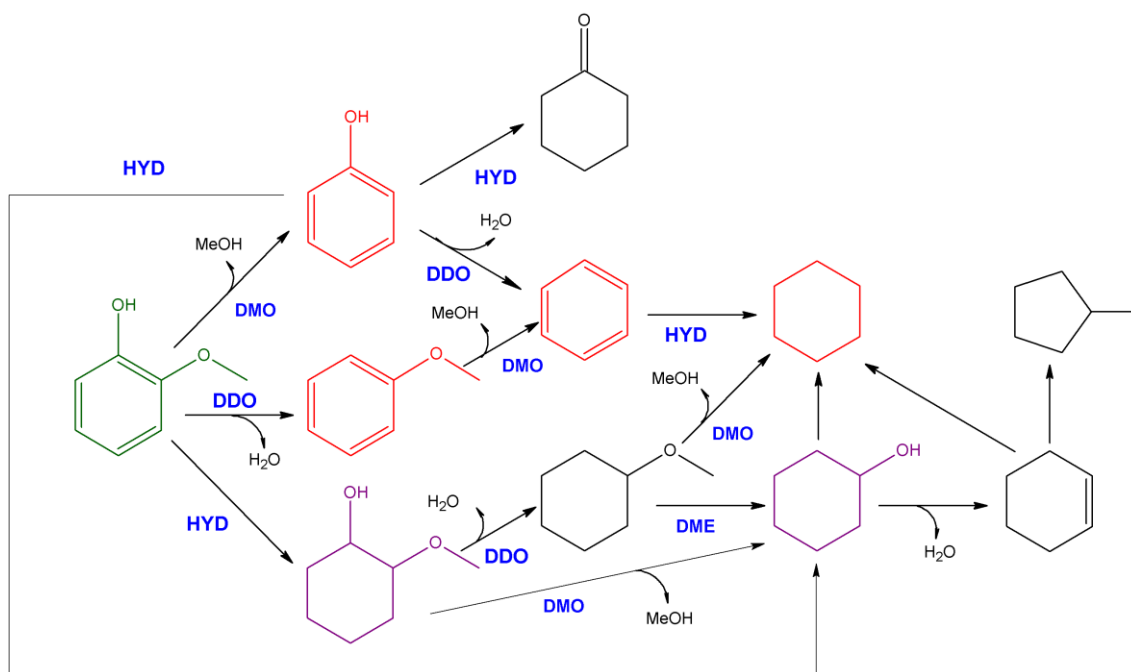
Os resultados de DRX *in situ* apresentados na Figura 4.3 e na Tabela 4.3 mostraram ainda que as reações do estado sólido de cada um dos precursores são bastante distintas. Enquanto no fosfato é possível detectar a formação de níquel metálico seguida da incorporação de P à sua rede cristalina (a fase Ni<sub>12</sub>P<sub>5</sub> é menos rica em P do que a fase Ni<sub>2</sub>P e aparece primeiro) em função do aumento da temperatura, no fosfito observou-se que o intermediário identificado é uma fase cristalina mais rica em P do que a fase Ni<sub>2</sub>P (Ni<sub>5</sub>P<sub>4</sub>) e que a mesma tendeu a desaparecer ao longo do processo de redução. Em outras palavras, enquanto no fosfato parece haver uma incorporação contínua de P à rede cristalina do Ni até que haja a formação da fase Ni<sub>2</sub>P, no fosfito o P é inicialmente incorporado em um teor superior ao da fase Ni<sub>2</sub>P (Ni<sub>5</sub>P<sub>4</sub>) e, subsequentemente, há uma perda de P que leva à formação do Ni<sub>2</sub>P. Um fator que pode explicar as diferentes fases formadas é o excesso de P usado em cada metodologia de síntese, já que a razão P/Ni empregada na síntese do fosfito é mais do que o dobro da usada na síntese do fosfato (≈2,0 e 0,8, respectivamente). Apesar de não haver estudos na literatura reportando o efeito da variação da razão P/Ni sobre a natureza das fases cristalinas obtidas a partir da redução do fosfito de níquel, Wang *et al.* [23] mostraram que o aumento da razão P/Ni na síntese do fosfato de níquel a partir do fosfato pode levar à obtenção de fases mais ricas em P após a etapa de redução. Apesar de a presença de fases adicionais não ter sido reportada no trabalho de referência para a síntese do fosfito [9], cabe salientar que, além do suporte utilizado ser diferente, o teor de fase ativa empregado nesse trabalho foi de apenas 7,9 % m/m Ni<sub>2</sub>P.

Além de o fosfato e o fosfito não terem apresentado diferenças significativas na temperatura de redução, o uso do Pd para diminuir a temperatura de redução se mostrou mais efetivo para o primeiro do que para o segundo. Apesar dos máximos dos picos de redução dos fosfitos contendo Pd terem sido observados em temperaturas mais baixas do que nos respectivos fosfatos contendo Pd (Figura 4.1), nota-se que os perfis de redução de ambos os precursores voltam para a linha de base (fim da redução) aproximadamente na mesma temperatura (550 °C). Além disso, os resultados de DRX *in situ* indicam que a fase Ni<sub>2</sub>P aparece em uma temperatura 50 °C menor no fosfato do que no fosfito (400 e 450 °C, respectivamente). Por fim, a adição de Pd ao fosfito levou à formação de uma fase adicional (Ni<sub>5</sub>P<sub>4</sub>), o que, a princípio, é indesejado (Figura 4.2 e Figura 4.3).

A sequência de transformações de fase cristalinas observadas durante a redução do fosfato contendo Pd não foi alterada em relação à amostra sem o metal nobre, havendo somente um deslocamento nas temperaturas onde essas transformações ocorrem. Já para o fosfito, as mudanças observadas com a adição de Pd foram mais complexas. A primeira delas é que não houve formação da fase intermediária não identificada que foi inicialmente observada na amostra sem Pd. Além disso, o aparecimento de Ni(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> cristalino, que não é produto da redução nem do NiO nem do P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, como fase intermediária sugere que adição de Pd pode ter promovido algum tipo de sinterização das partículas de precursor de modo que as mesmas tenham se tornado grandes e cristalinas o bastante para apresentar picos de difração. De fato, ao comparar as mudanças de diâmetro de cristalito reportadas na Tabela 4.2, nota-se que, enquanto os diâmetros das amostras obtidas a partir do fosfito aumentam com a adição de Pd e diminuição da temperatura de síntese, o efeito oposto é observado nas amostras preparadas a partir do fosfato. Por fim, o surgimento da fase NiP<sub>2</sub>, mais rica em P do que as fases Ni<sub>2</sub>P e Ni<sub>5</sub>P<sub>4</sub>, e a existência da fase Ni<sub>5</sub>P<sub>4</sub> ao final da redução sugerem que a incorporação de P à estrutura cristalina do Ni foi maior na amostra com Pd do que na respectiva amostra sem Pd.

Nos testes de avaliação catalítica observaram-se variações nas curvas de seletividade em função do tipo de precursor, do teor de fase ativa e também da adição de Pd. Como pode ser visto na Figura 4.7, alguns dos produtos obtidos são fruto de reações de desoxigenação direta (DDO) e desmetoxilação (DMO), enquanto outros resultam de reações de hidrogenação (HYD). Sendo assim, as variações de seletividade observadas refletem alterações no caráter desoxigenante/hidrogenante dos catalisadores em função dos parâmetros citados. Na reação de HDO do guaiacol,

o caráter desoxigenante pode interferir tanto na conversão direta do guaiacol aos seus produtos primários quanto na razão entre seus dois principais produtos finais, já que um deles precisa de uma etapa de hidrogenação para ser formado (cicloexano) e o outro não (benzeno).



**Figura 4.7 – Esquema reacional proposto para a HDO do guaiacol empregando  $\text{Ni}_2\text{P/C}$  [34]. O guaiacol é representado em verde, os produtos principais em vermelho e, em roxo, estão representados os produtos adicionais observados para os catalisadores com maior caráter hidrogenante.**

Na Tabela 4.6 são apresentados os valores de seletividade de cada um dos produtos primários observados nos testes realizados para  $X_T = 5\%$ . Dos três produtos primários, aquele que apresenta as variações mais significativas é o metoxicicloexanol, produto obtido pela hidrogenação do anel aromático (rota de HYD direta). Em linhas gerais, a diminuição da seletividade a este produto indica um aumento no caráter desoxigenante que foi favorecido pelo uso do fosfito como precursor, pelo emprego de um maior teor de fase ativa e pela adição de Pd. Para avaliar o caráter desoxigenante em função dos principais produtos finais de reação, as curvas de razão benzeno/cicloexano são apresentadas na Figura 4.8. Como o benzeno é o produto final que não passa por nenhuma etapa de hidrogenação, então quanto maior for o valor da razão benzeno/cicloexano, maior é o caráter



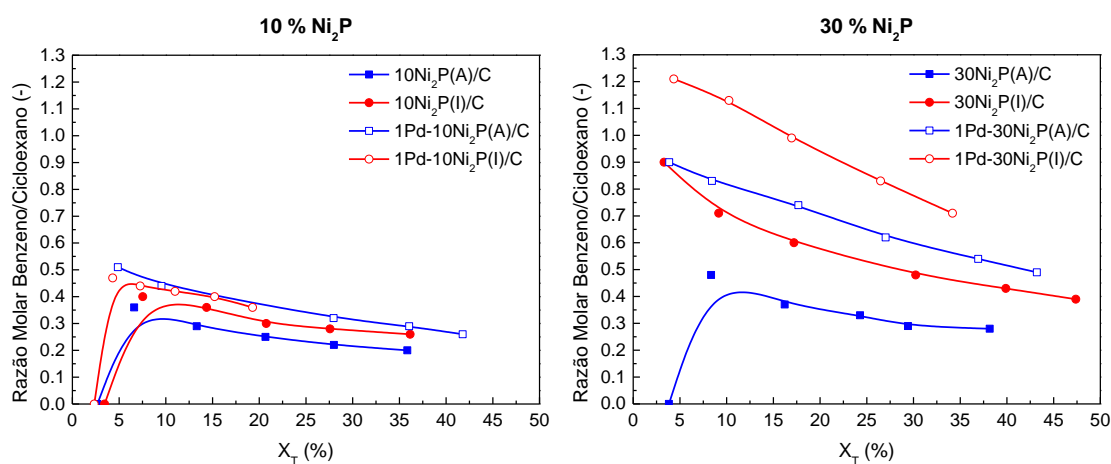
desoxigenante do catalisador. Comparando as curvas, é possível notar que o caráter desoxigenante aumentou com o uso do fosfito como precursor, com uso do maior teor de fase ativa e pela adição de Pd.

**Tabela 4.6 – Valores de seletividade inicial aos produtos primários observados na reação de HDO do guaiacol a 300 °C e 30 bar (H<sub>2</sub>) com os catalisadores testados.**

Catalisador	Seletividade (%) <sup>a</sup>		
	Metoxicicloexanol (HYD)	Fenol (DMO)	Anisol (DDO)
10Ni <sub>2</sub> P(A)/C	14	34	17
10Ni <sub>2</sub> P(I)/C	15	38	24
1Pd-10Ni <sub>2</sub> P(A)/C	9	26	17
1Pd-10Ni <sub>2</sub> P(I)/C	6	28	22
30Ni <sub>2</sub> P(A)/C	22	31	22
30Ni <sub>2</sub> P(I)/C	9 <sup>b</sup>	35	34
1Pd-30Ni <sub>2</sub> P(A)/C	11	29	32
1Pd-30Ni <sub>2</sub> P(I)/C	1 <sup>b</sup>	34	42

<sup>a</sup> Valores de seletividade para X<sub>T</sub> = 5 %.

<sup>b</sup> Valores extrapolados para X<sub>T</sub> = 5 %.

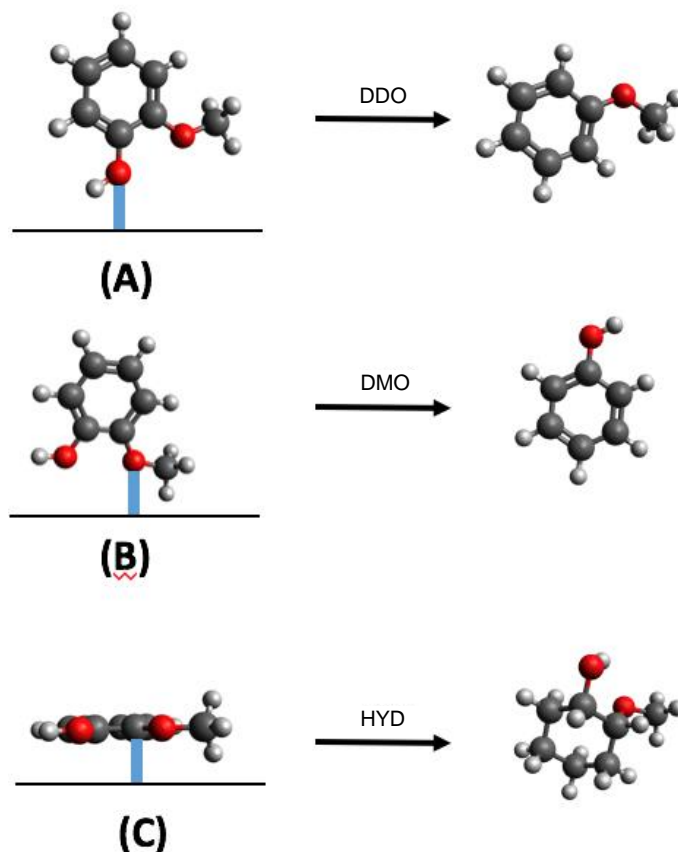


**Figura 4.8 – Razão molar benzeno/cicloexano em função da conversão total (X<sub>T</sub>) para os catalisadores testados na reação de HDO do guaiacol.**

Quando os resultados apresentados na Tabela 4.6 e Figura 4.8 são comparados com os resultados de caracterização dos catalisadores reduzidos, os perfis de TPD de CO parecem ser os que melhor explicam as tendências observadas. Em relação ao teor de fase ativa, é possível observar que as temperaturas de dessorção das componentes Ni(1) e Ni(2) de cada catalisador com 10 % Ni<sub>2</sub>P são maiores do que os da respectiva amostra com 30 % Ni<sub>2</sub>P. Como o aumento da temperatura de dessorção indica uma maior força dos sítios ativos e sítios mais fortes tendem a favorecer rotas de hidrogenação, este resultado explica o porquê de os catalisadores contendo 10 % Ni<sub>2</sub>P terem apresentado um maior caráter hidrogenante. Em relação ao tipo de precursor empregado, as amostras sem Pd com 10 % Ni<sub>2</sub>P apresentam praticamente a mesma temperatura de dessorção para a componente Ni(1) e a temperatura de dessorção da componente Ni(2) é maior na amostra 10Ni<sub>2</sub>P(A)/C do que na amostra 10Ni<sub>2</sub>P(I)/C. Para o teor de 30 % Ni<sub>2</sub>P, as temperaturas de dessorção da componente Ni(2) são praticamente iguais, mas a temperatura de dessorção da componente Ni(1) é maior na amostra 30Ni<sub>2</sub>P(A)/C do que na 30Ni<sub>2</sub>P(I)/C. Em ambos os casos, as amostras obtidas a partir do fosfato apresentaram uma componente com temperatura mais elevada, sugerindo um maior caráter hidrogenante em relação às amostras preparadas a partir do fosfito. Sobre a adição de Pd, a única tendência que foi comum a todas as amostras foi a de que a razão A<sub>1</sub>/A<sub>2</sub> das amostras com Pd foi maior do que os das suas respectivas amostras sem Pd. Este aumento indica que a adição de Pd favoreceu o aumento da quantidade relativa dos sítios Ni(1), que, conforme reportado na literatura [34], estariam relacionados às rotas de desoxigenação.

Além das mudanças apresentadas em relação aos sítios Ni(1) e Ni(2), uma mudança no grau de redução dos catalisadores após a adição de Pd e diminuição da temperatura de redução também poderia explicar a diminuição observada na rota de HYD direta do guaiacol. Teixeira da Silva *et al.* [8] usaram dados de XANES do P-K para estimar o grau de redução dos catalisadores em função da temperatura de redução. Os autores observaram que, enquanto o grau de redução da amostra sem Pd reduzida a 650 °C é próximo a 100 %, nas amostras com Pd reduzidas a 550 °C o grau de redução foi de aproximadamente 60 %. Com base nisso, seria plausível supor que as amostras com Pd apresentam um menor grau de redução e, com isso, seriam melhor descritas como oxifosfetos (fosfeto ainda contendo uma parcela de átomos de oxigênio em sua estrutura).

Existem pelo menos três formas possíveis para a adsorção da molécula de guaiacol aos sítios ativos, conforme mostrado na Figura 4.9. Enquanto que a formação de produtos de DDO (anisol) e DMO (fenol) são resultantes de reações subsequentes à adsorção do guaiacol pelos átomos de oxigênio (A e B na Figura 4.9), o produto primário de HYD (*cis/trans*-metoxicicloexanol) ocorre devido à reação adsorção da molécula pelo anel aromático.



**Figura 4.9 – Formas de adsorção da molécula de guaiacol: pelo átomo de oxigênio do grupamento fenol (A), pelo átomo de oxigênio do grupamento metoxi (B) e pelo anel aromático (C).**

A hipótese de que os fosfetos com Pd apresentam um caráter metálico menor do que o dos fosfetos sem Pd implicaria, necessariamente, em uma menor adsorção do guaiacol pelo anel aromático, fato que explicaria o porquê da adição de Pd ter levado a uma diminuição da seletividade a metoxicicloexanol, independentemente do teor de fase ativa ou tipo de precursor empregados.

Analisando-se os resultados de seletividade, poder-se-ia concluir que o melhor precursor para a síntese do Ni<sub>2</sub>P seria o fosfito, já que este precursor levou à obtenção do catalisador com maior caráter desoxigenante. No entanto, outros aspectos devem ser levados em consideração. Uma vez que a temperatura de redução do fosfito de níquel é muito semelhante à do fosfato de níquel tradicionalmente empregado como precursor, este tipo de material ainda apresenta o problema de ter uma elevada temperatura de redução. Ao adicionar o Pd ao fosfito de níquel, os resultados de TPR (Figura 4.1) e DRX *in situ* (Figura 4.3 e Tabela 4.3) indicaram que o efeito na redução da temperatura de síntese é menos acentuado no fosfito do que no fosfato, além de levar à formação de uma fase adicional (Ni<sub>5</sub>P<sub>4</sub>) no catalisador com 30 % Ni<sub>2</sub>P, que seria o teor mais adequado para a reação estudada (o caráter desoxigenante foi maior para este teor independentemente do precursor). Por fim, os resultados apresentados na Tabela 4.5 indicaram que há uma queda nos valores de taxa de reação quando o Pd é adicionado ao fosfito, a ponto de reduzir o valor de TOF do catalisador com 10 % Ni<sub>2</sub>P em uma ordem de magnitude. Tendo em vista que a adição de Pd é um método efetivo para reduzir a temperatura de síntese do fosfato de níquel [8], que as taxas de reação dos catalisadores obtidos a partir do fosfato com Pd foram maiores do que as dos respectivos catalisadores sem Pd e que os resultados apresentados na Tabela 4.6 e na Figura 4.8 indicam que o catalisador 1Pd-30Ni<sub>2</sub>P(A)/C é o segundo melhor em termos de caráter desoxigenante, então pode-se assumir que o fosfato é o precursor mais adequado quando se emprega carvão ativado como suporte.

## 4.5. Conclusões

A escolha do tipo de precursor empregado na síntese do fosfeto de níquel suportado em carbono afetou não apenas o processo de redução da fase ativa, mas também as características físico-químicas dos catalisadores obtidos. Apesar de as temperaturas de redução não terem sido significativamente afetadas pela mudança do precursor, os resultados de DRX *in situ* indicaram que os processos de redução de cada tipo de precursor são bastante distintos. As mudanças nas propriedades físico-químicas dos catalisadores reduzidos foram acompanhadas de mudanças nos perfis de seletividade, porém os valores de TOF indicaram que a atividade para a reação de HDO do guaiacol foi a mesma independentemente do teor de fase ou tipo de precursor. Ao comparar dos dados de TPD de CO com os perfis de seletividade obtidos nos testes catalíticos, foi possível relacionar o aumento do caráter

desoxigenante com aumento do teor de fase ativa e uso do fosfito como precursor em termos das forças dos sítios ativos Ni(1) e Ni(2).

Apesar de a adição de Pd aos precursores ter por objetivo reduzir a temperatura de síntese da fase ativa, ela apresentou efeitos não apenas na redução, mas também na rota de reação, tendo havido o favorecimento da rota de DDO. Na redução, tanto os resultados de TPR quanto os de DRX *in situ* mostraram que a mudança do precursor não promoveu ganho adicional em termos de redução de temperatura de síntese, já que as temperaturas de redução para as amostras com Pd foram praticamente as mesmas. Os resultados de DRX indicaram ainda que a adição de Pd favorece a sinterização das partículas durante a redução, o que refletiu na obtenção de catalisadores com maiores tamanhos de cristalito mesmo com a redução sendo realizada em uma temperatura mais baixa. Os resultados de TPD de CO mostraram que a adição de Pd promoveu, em todas as amostras, um aumento na quantidade relativa dos sítios tipo Ni(1), que parecem estar associados não só à supressão da rota de HYD do guaiacol a metoxicicloexanol e mas também aos aumentos da razão benzeno/cicloexano. Por fim, apesar de o fosfito ser um precursor que leva à obtenção de catalisadores com um maior caráter desoxigenante, o fato de o mesmo sofrer uma queda nas taxas de reação com a adição de Pd e de levar à formação de uma fase cristalina adicional ( $\text{Ni}_5\text{P}_4$ ) indicaram que o fosfato é um precursor mais adequado quando se usa carvão com suporte.

## **Agradecimentos**

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Tecnológico (CNPq) pelo suporte financeiro.

## **Material Complementar**

Os dados complementares associados com este capítulo encontram-se no APÊNDICE B.

## Referências Bibliográficas

- [1] S. T. Oyama, *J. Catal.* **2003**, *216*, 343-352.
- [2] C. Stinner, D.Sc. thesis, Swiss Federal Institute of Technology Zurich (Switzerland), **2001**.
- [3] S. Yang, R. Prins, *Chem. Commun.* **2005**, *33*, 4178-4180.
- [4] S. Yang, C. Liang, R. Prins, *J. Catal.* **2006**, *241*, 465-469.
- [5] S. Carenco, I. Resa, X. Le Goff, P. Le Floch, N. Mézailles, *Chem. Commun.* **2008**, *22*, 2568-2570.
- [6] A. Wang, M. Qin, J. Guan, L. Wang, H. Guo, X. Li, Y. Wang, R. Prins, Y. Hu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6052-6054
- [7] Q. Guan, W. Li, M. Zhang, K. TAO, *J. Catal.* **2009**, *263*, 1-3.
- [8] V. Teixeira da Silva, L. A. Sousa, R. M. Amorim, L. Andrini, S. J. A. Figueroa, F. G. Requejo, F. C. Vicentini, *J. Catal.* **2011**, *279*, 88-102.
- [9] P. Bui, J. A. Cecilia, S. T. Oyama, A. Takagaki, A. Infantes-Molina, H. Zhao, D. Li, E. Rodríguez-Castellón, A. J. López, *J. Catal.*, **2012**, *294*, 184-198.
- [10] E. L. Muetterties, J. C. Sauer, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 3410-3415.
- [11] W. R. A. M. Robinson, J. N. M. Van Gestel, T. I. Korányi, S. Eijsbouts, A. M. Van Der Kraan, J. A. R. Van Veen, V. H. J. De Beer, *J. Catal.* **1996**, *161*, 539-550.
- [12] W. Li, B. Dhandapani, S. T. Oyama, *Chem. Lett.* **1998**, *3*, 207-208.
- [13] A. V. Bridgwater, *Chem. Eng. J.* **2003**, *91*, 87-102.
- [14] S. Czernik, A. V. Bridgwater, *Energy & Fuels* **2004**, *18*, 590-598.
- [15] G. W. Huber, S. Iborra, A. Corma, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4044-4098.
- [16] D. A. Bulushev, J. R. H. Ross, *Catal. Today* **2011**, *171*, 1-13.
- [17] E. Butler, G. Devlin, D. Meier, K. McDonnell, *Renew. and Sustainable Energy Rev.* **2011**, *15*, 4171-4186.
- [18] Q. Bu, H. Lei, A. H. Zacher, L. Wang, S. Ren, J. Liang, Y. Wei, Y. Liu, J. Tang, Q. Zhang, R. Ruan, *Bioresource Technology* **2012**, *124*, 470-477.
- [19] E. Furimsky, *Catal. Today* **2013**, *217*, 13-56.

- [22] D. A. Ruddy, J. A. Schaidle, J. R. Ferrell III, J. Wang, L. Moens, J. E. Hensley, *Green Chem.* **2014**, *16*, 454-490.
- [21] J. A. Cecilia, A. Infantes-Molina, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, S. T. Oyama, *Appl. Catal. B: Environ.* **2013**, *136-137*, 140-149.
- [22] J. Chen, H. Shi, L. Li, K. Li, *Appl. Catal. B: Environ* **2014**, *144*, 870-884.
- [23] X. Wang, P. Clark, S. T. Oyama, *J. Catal.* **2002**, *208*, 321-331.
- [24] J. A. Rodriguez, J. Y. Kim, J. C. Hanson, S. J. Sawhill, M. E. Bussell, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 6276-6285.
- [25] S. T. Oyama, *J. Catal.* **2003**, *216*, 343-352.
- [26] S. T. Oyama, T. Gott, H. Zhao, Y. K. Lee, *Catal. Today* **2009**, *143*, 94-107.
- [27] A. Infantes-Molina, J. A. Cecilia, B. Paweleca, J. L. G. Fierro, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, *Appl. Catal. A: Gen.* **2010**, *390*, 253-263.
- [28] K. Li, J. Wang, J. Chen, *Energy Fuels* **2011**, *25*, 854-863.
- [29] R. Prins, M. E. Bussell, *Catal. Lett.* **2012**, *142 (12)*, 1413-1436.
- [30] S. K. Wu, P. C. Lai, Y. C. Lin, H. P. Wan, H. T. Lee, Y. H. Chang, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2013**, *1*, 349-358.
- [31] J. A. Cecilia, A. Infantes-Molina, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, S. T. Oyama, *Appl. Catal. B: Environ.* **2013**, *136-137*, 140-149.
- [32] J. Chen, H. Shi, L. Li, K. Li, *Appl. Catal. B: Environ.* **2014**, *144*, 870-884.
- [33] Y. Shu, S. T. Oyama, *Carbon* **2005**, *43*, 1517-1532.
- [34] L. F. Feitosa, G. Berhault, D. Laurenti, T. E. Davies, V. Teixeira da Silva, *J. Catal.* **2016**, *340*, 154-165.
- [35] V. N. Bui, G. Toussaint, D. Laurenti, C. Mirodatos, C. Geantet, *Catal. Today* **2009**, *143*, 172-178.
- [36] V. N. Bui, D. Laurenti, P. Delichère, C. Geantet, *App. Catal. B: Environ.* **2011**, *101*, 246-255.
- [37] C. Sepúlveda, N. Escalona, R. García, D. Laurenti, M. Vrinat, *Catal. Today* **2012**, *195*, 101-105.
- [38] M. V. Bykova, D. Y. Ermakov, V. V. Kaichev, O. A. Bulavchenko, A. A. Saraev, M. Y. Lebedev, V. A. Yakovlev, *App. Catal. B: Environ.* **2012**, *113-114*, 296-307.

- [39] J. Sun, A. M. Karim, H. Zhang, L. Kovarik, X. S. Li, A. J. Hensley, J.-S. McEwen, Y. Wang, *J. Catal.* **2013**, *306*, 47-57.
- [40] D. Gao, C. Schweitzer, H. T. Hwang, A. Varma, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 18658-18667.
- [41] S. T. Oyama, T. Onkawa, A. Takagaki, R. Kikuchi, S. Hosokai, Y. Suzuki, K. K. Bando, *Top. Catal.* **2015**, *58*, 201-210.
- [42] L. Chen, J. Xin, L. Ni, H. Dong, D. Yan, X. Lu, S. Zhang, *Green Chem.* **2016**, *18*, 2341-2352.
- [43] S. T. Oyama, Y.-K. Lee, *J. Catal.* **2008**, *258*, 393-400.



## **CAPÍTULO 5**

# ***Hidrodesoxigenação de Guaiacol sobre Fosfeto de Níquel Suportado em Carbono (Ni<sub>2</sub>P/C) – Efeito do Natureza do Suporte de Carbono na Síntese e Atividade Catalítica***

Leon F. Feitosa <sup>a</sup>, Gilles Berhault <sup>b</sup>, Dorothée Laurenti <sup>b</sup>, Victor Teixeira da Silva <sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Universidade Federal do Rio de Janeiro (NUCAT/PEQ/COPPE/UFRJ), Rio de Janeiro, Brasil

<sup>b</sup> Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON/CNRS/UCBL1), Villeurbanne, France, 69626

\* Autor Correspondente. E-mail: victor.teixeira@peq.coppe.ufrj.br. Tel.: +55 21 39388344

**PALAVRAS CHAVE:** fosfeto de níquel, carbono, paládio, HDO, guaiacol

## Resumo

Este trabalho mostra como a natureza do suporte de carbono (carvão ativado, nanotubos de carbono e carbono mesoporoso) influencia diretamente as propriedades físico-químicas da fase ativa do fosfeto de níquel suportado em carbono e sua performance na reação de hidrodessulfurização (HDS) do guaiacol, uma molécula modelo de bio-óleo. Os três diferentes suportes foram caracterizados e usados para sintetizar catalisadores  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{C}$  com o mesmo número teórico de átomos de Ni por unidade de área específica. As diferenças mais relevantes observadas nas propriedades físico-químicas dos catalisadores foram explicadas com base na caracterização dos suportes. Os dados de seletividade de produtos para a HDO do guaiacol mostraram que é possível obter catalisadores com uma natureza mais hidrogenante ou desoxigenante a partir da mudança do suporte. Além disso, a diminuição da temperatura de síntese do  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{C}$  pela adição 1 % m/m Pd ao precursor do  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{C}$  também foi estudada. Além da tendência geral de suprimir a hidrogenação direta do guaiacol, a extensão do efeito do Pd tanto na diminuição da temperatura de redução quanto na atividade catalítica dependeu do suporte empregado.

## 5.1. Introdução

Desde a publicação de dois trabalhos na década de 90 mostrando que fosfetos de metais de transição (FMT) apresentaram boa atividade em reações de hidrodessulfurização (HDS) [1,2], o estudo e aplicação destes materiais em reações de hidrotratamento (HDT) tem crescido em número e importância. Inicialmente os trabalhos focavam em reações de hidrodessulfurização (HDS) e hidrodessnitrogenação (HDN) por causa da necessidade de encontrar novas fases ativas capazes de atingir o nível máximo de 10 ppm de enxofre em combustíveis automotivos estabelecido pelas legislações ambientais restritas na Europa e nos Estados Unidos. Mais recentemente, o interesse crescente em combustíveis derivados da biomassa [3-10] tem motivado estudos da aplicação de FMT para a remoção de oxigênio (hidrodessulfurização – HDO). Uma vez que catalisadores convencionais de HDT ( $\text{Mo(W)S}_2$  promovidos com Co(Ni) e suportados em alumina) e os baseados em metais nobres tendem a apresentar desativação severa na HDO de moléculas modelo de bio-óleo [11,12], existe uma grande motivação para desenvolver catalisadores alternativos de HDO que sejam ativos e estáveis. Neste contexto, o fosfeto de níquel ( $\text{Ni}_2\text{P}$ ) aparece como um

candidato promissor porque apresenta uma performance similar ou superior à de catalisadores convencionais de HDT em reações HDS, HDN e HDO sem apresentar desativação [12-22]. Além disso, Shu e Oyama [23] relataram que o uso do carbono como suporte para o Ni<sub>2</sub>P melhorou a sua performance catalítica em reações de HDS e HDN de moléculas modelo em relação ao Ni<sub>2</sub>P suportado em sílica (típico para esta fase ativa).

O grande obstáculo no uso industrial de catalisadores de FMT é a alta temperatura de redução destes materiais (normalmente  $\geq 650$  °C) quando comparada com a temperatura de sulfetação de catalisadores convencionais de HDT ( $\leq 400$  °C). Este ponto tem motivado muitos estudos na literatura focados na síntese destes materiais em temperaturas mais compatíveis com as normalmente empregadas na indústria [24-30]. Dentre eles, Teixeira da Silva *et al.* [29] reportaram uma diminuição de 200 °C na síntese do Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> pela adição de 0,1 / 0,5 / 1,0 % m/m Pd ao fosfato de níquel (precursor do fosfeto). O grande diferencial deste trabalho em relação aos demais é que ele combina uma metodologia de redução *in situ* com uma diminuição significativa na temperatura de síntese. Recentemente, a aplicação desta metodologia no fosfeto de níquel suportado em carbono (Ni<sub>2</sub>P/C) [31] mostrou que o efeito do Pd e o abaixamento da temperatura de redução melhorou o seu caráter desoxigenante na reação de HDO do guaiacol.

Levando em consideração o bom desempenho catalítico do Ni<sub>2</sub>P como catalisador de HDT, o potencial de melhoramento ao usar o carbono como suporte para essa fase ativa e os benefícios potenciais da adição de baixos teores de Pd, o objetivo principal desse trabalho é avaliar como a natureza do suporte de carbono afeta as propriedades e performance catalítica do Ni<sub>2</sub>P/C. Três materiais de carbono distintos (nanotubos de carbono – CNT; carvão ativado – AC; carbono mesoporoso – MC) foram caracterizados e empregados como suportes para o precursor do Ni<sub>2</sub>P (fosfato de níquel – Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub>). 1 % m/m de Pd foi incorporado ao Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/C e ambos os sistemas com e sem Pd foram caracterizados antes da redução (Pd-Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/C e Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/C, respectivamente) e após a redução (Pd-Ni<sub>2</sub>P/C e Ni<sub>2</sub>P/C, respectivamente). Por fim, os catalisadores reduzidos foram empregados na reação de HDO do guaiacol, que é uma molécula modelo normalmente usada como composto oxigenado representativo de bio-óleo [12,32-39].

## 5.2. Experimental

### 5.2.1. Síntese dos Catalisadores

Os materiais de carbono usados neste trabalho foram: nanotubos de carbono comerciais (CNT, Nanocyl, 95 % puro), um carvão ativado comercial (AC, Merck) e um carbono mesoporoso (MC) preparado em nosso laboratório (detalhes sobre o procedimento de síntese do MC são apresentados no APÊNDICE C). A síntese dos precursores ( $\alpha\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\beta$ , onde  $\alpha$  é o teor de fase ativa e  $\beta$  é o suporte empregado) foi baseada em um procedimento de duas etapas: (1) impregnação ao ponto úmido do suporte selecionado com uma solução preparada pela dissolução e posterior mistura de quantidades adequadas de nitrato de níquel ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – Vetec, PA, 97 % puro) e hidrogenofosfato de amônio ( $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ) – Vetec, ACS, 98 % puro); (2) tratamento térmico do material obtido em atmosfera inerte. As quantidades empregadas de cada sal foram calculadas com base na área específica total de cada suporte ( $S_g^{\text{TOTAL}}$ , determinada por fisissorção de  $\text{N}_2$  com o método B.E.T.), de modo a se obter uma densidade superficial de 2,628 átomos de Ni por  $\text{nm}^2$ . O detalhamento do procedimento de síntese é apresentado APÊNDICE C).

A síntese dos precursores contendo Pd ( $1\text{Pd}-\alpha\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\beta$ , onde  $\alpha$  é o teor de fase ativa e  $\beta$  é o suporte empregado) consistiu em uma única etapa de impregnação. Nitrato de paládio ( $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  – Aldrich, PA) foi solubilizado em água destilada e a solução obtida foi impregnada no precursor  $\alpha\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\beta$  por meio de impregnações sucessivas (impregnações ao ponto úmido intercaladas por 1 h de secagem a 110 °C). Uma vez que toda a solução de Pd foi impregnada, a amostra foi seca a 110 °C ao longo da noite. A quantidade empregada de  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  foi tal a se obter um teor de 1 % m/m Pd após a redução.

Todos os catalisadores foram obtidos por redução a temperatura programada de seus precursores ( $1\text{ °C min}^{-1}$  até 650 °C / 0 h para  $\alpha\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\beta$  ou 550 °C / 1 h para  $1\text{Pd}-\alpha\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\beta$ ) sob vazão de hidrogênio puro ( $\text{H}_2$  – Alphagaz, 1 mL  $\text{min}^{-1}$   $\text{H}_2$  por mg de precursor). Após a redução, os catalisadores foram resfriados até a temperatura ambiente em atmosfera inerte usando ou hélio (He – Alphagaz, < 5,5 ppm de impurezas totais) ou argônio (Ar – Alphagaz, < 5,5 ppm de impurezas totais). Devido à natureza pirofórica do  $\text{Ni}_2\text{P}$ , todas as amostras reduzidas para análises *ex situ* (DRX, ICP-OES e HR-TEM) foram passivadas (2 h a temperatura ambiente) com uma mistura 2 % v/v  $\text{O}_2/\text{Ar}$  (50 mL  $\text{min}^{-1}$ ). Os catalisadores reduzidos foram codificados

como  $\alpha\text{Ni}_2\text{P}/\beta$  (sem Pd) ou  $1\text{Pd}-\alpha\text{Ni}_2\text{P}/\beta$  (com Pd), onde  $\alpha$  é o teor de fase ativa e  $\beta$  é o suporte empregado.

### 5.2.2. Caracterização

As análises de difração de raios X (DRX) dos suportes, precursores e catalisadores reduzidos foram realizadas em um difratômetro D8 Bruker equipado com um filtro de Ni (radiação Cu  $K\alpha_1$ ,  $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$ ). Todos os difratogramas foram obtidos nas mesmas condições (região entre  $4^\circ < 2\theta < 90^\circ$  e passos de  $0,020^\circ$ ). O banco de dados PDF4 (2013) foi usado para identificar as fases cristalinas observadas e refinamento de Rietveld foi aplicado usando o software Topas para calcular os diâmetros de cristalito.

As análises de espectroscopia Raman de todos os suportes foram conduzidas em um espectrômetro Raman Horiba Jobin Yvon equipado com um detector tipo dispositivo carga acoplada (CCD) resfriado com nitrogênio líquido. A excitação foi provida pela linha de 514 nm de um laser de íon  $\text{Ar}^+-\text{Kr}^+$  e, antes de gravar cada série de dados, foi feita calibração com uma referência de sílica (modo vibracional característico em 521 nm). Cada amostra (10 mg) foi carregada e selada em uma célula com atmosfera de argônio. A potência de trabalho foi de 250  $\mu\text{W}$  e a aquisição foi conduzida usando uma rede de 300 linhas  $\text{mm}^{-1}$ .

Os resultados de fisissorção de nitrogênio foram obtidos em um equipamento ASAP 2020 da Micromeritics. Cada amostra foi previamente degaseificada sob vácuo ( $10^{-4} \text{ Pa}$ ) nas mesmas condições (3 h a  $300^\circ\text{C}$ ). Os dados obtidos foram tratados usando três diferentes métodos de modo a avaliar as amostras em termos de porosidade total (método B.E.T.), mesoporosidade (método B.J.H.) e microporosidade (método t-plot).

Os dados de espectroscopia no infravermelho (FTIR) dos suportes foram obtidos em um espectrômetro System 2000 FTIR (Perkin Elmer). As análises foram realizadas em modo de transmitância na região do infravermelho médio ( $4000\text{-}500 \text{ cm}^{-1}$ ). Devido à forte absorvância da radiação infravermelha por partículas escuras, as amostras foram diluídas em KBr (0,5 % m/m) antes de serem prensadas nos pellets que foram analisados.

Espectrometria de emissão ótica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) foi usada para determinar os teores de Ni, P e Pd dos catalisadores reduzidos. As amostras foram previamente dissolvidas em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + água régia (amostras contendo Pd) ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + HNO<sub>3</sub> (amostras sem Pd) a 250 – 300 °C e as soluções obtidas foram analisadas em um espectrômetro ACTIVA – Horiba Jobin Yvon.

A morfologia e tamanhos de partícula das diferentes amostras foram estudadas por microscopia eletrônica de alta resolução (HR-TEM) usando um equipamento JEOL 2010 operado em 200 – 400 kV. O microscópio é equipado com uma peça polar de ultra alta resolução (ponto de resolução: 1,9 Å). Soluções coloidais foram primeiramente dispersas com ultra sonicação em etanol antes de serem gotejadas e secas em grades de cobre com filme de carbono perfurado (300 mesh). O software DigitalMicrograph 3.3.1 foi usado para fazer a contagem de partículas. Para cada amostra, a contagem foi de no mínimo 400 partículas e, no caso de partículas assimétricas, o tamanho equivalente foi determinado pela média aritmética entre a maior e menor dimensão da partícula. Os histogramas foram montados com intervalos de 1 nm cada e, para determinar o tamanho médio das partículas, cada um deles foi ajustado com uma curva lognormal usando o software OriginPro 8.0.

As análises a temperatura programada (decomposição – TPDe; redução – TPR; dessorção – TPD), assim como as de quimissorção de CO *in situ*, foram conduzidas em uma unidade multipropósito montada em nosso laboratório. Um medidor de vazão mássica Type 247 MKS de quatro canais foi usado para selecionar o gás a ser usado em cada análise e os gases de saída foram analisados em um espectrômetro de massas QME 200 Pfeiffer. O método usado para o registro de dados (o mesmo para todas as análises) foi programado para registrar os seguintes sinais de massa por carga (m/z): 2 (H<sub>2</sub>), 12 (C), 14 (N), 16 (CH<sub>4</sub>), 18 (H<sub>2</sub>O), 28 (CO e/ou N<sub>2</sub>), 31 (P), 32 (O<sub>2</sub>), 34 (PH<sub>3</sub>), 44 (CO<sub>2</sub>), 62 (P<sub>2</sub>). Detalhes de cada procedimento de teste são fornecidos no APÊNDICE C. O software Peak Fit 4 foi usado para fazer a deconvolução dos perfis de TPDe (m/z = 28 e m/z = 44) e TPD de CO (m/z = 28). Funções tipo Lorentziana foram usadas para fazer o ajuste dos perfis de TPDe e funções tipo Gaussiana para os perfis de TPD de CO.

As análises de quimissorção de CO *in situ* foram feitas por meio de injeção de pulsos consecutivos de CO até a saturação. Os valores de quimissorção (CO<sub>UPTAKE</sub> – μmol g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>) foram calculados usando a seguinte equação:

$$\text{CO}_{\text{UPTAKE}} = \frac{n_{\text{CO}} \cdot \sum_{i=1}^{n_{\text{pulsos}}} \left(1 - \frac{A_i}{A_{\text{CO}}}\right)}{m_{\text{cat}}}$$

onde  $n_{\text{CO}}$  ( $\mu\text{mol}$ ) é a quantidade de matéria de CO injetada por pulso,  $A_i$  é a área do pico no sinal  $m/z = 28$  obtida com o pulso  $i$ ,  $A_{\text{CO}}$  é a área do pico no sinal  $m/z = 28$  após a estabilização (sem quimissorção de CO) e  $m_{\text{cat}}$  (g) é a massa de catalisador depois da redução.

### 5.2.3. Testes de Atividade Catalítica de HDO

Os testes de HDO do guaiacol foram conduzidos em um reator autoclave Parr de 300 mL. A mistura reacional era composta de guaiacol (3 mL – molécula modelo – Acros Organics, 99 % puro), hexadecano (300  $\mu\text{L}$  – padrão interno – Sigma-Aldrich, 99 % puro) e dodecano (100 mL – solvente – Sigma-Aldrich, 99 % puro). Todos os experimentos foram realizados a 30 bar de  $\text{H}_2$  e 300 °C por 6 h com aproximadamente 0,15 g de catalisador. Detalhes sobre o procedimento dos testes catalíticos são apresentados no APÊNDICE C.

Todas as amostras coletadas foram analisadas em um cromatógrafo a gás Hewlett Packard 5890 SERIES II equipado com um detector de ionização de chama (FID) e uma coluna DB-5MS (30 m x 0,32 mm x 0,25  $\mu\text{m}$ ). Para realizar a análise quantitativa dos produtos identificados, foram usados fatores de resposta teóricos calculados a partir do método do número de carbonos efetivos (ECN).

A conversão do guaiacol foi expressada em termos de conversão total ( $X_T$ ) e conversão HDO ( $X_{\text{HDO}}$ ), uma vez que nem todos os produtos de reação são devidos a atividade de desoxigenação. O primeiro é definido como a soma de todos os produtos obtidos durante o teste dividida pela quantidade inicial de guaiacol, enquanto o segundo é a soma de apenas os produtos totalmente desoxigenados dividida pela quantidade inicial de guaiacol. Os valores de seletividade foram calculados a partir da razão entre a fração molar de cada composto identificado ( $y_i$ ) e a conversão total  $X_T$ . Os valores de *turnover frequency* (TOF) foram calculados a partir da razão entre a taxa de reação do guaiacol ( $r_{\text{GUA}} - \text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) e a quantidade de sítios ativos determinados por quimissorção de CO ( $\text{CO}_{\text{UPTAKE}} - \text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}$ ). Os valores de quimissorção de CO foram determinados experimentalmente e as taxas de reação foram calculadas pela equação:

$$r_{\text{GUA}} = \frac{n_{\text{GUA}}^0 \cdot S}{m_{\text{cat}}}$$

onde  $n_{\text{GUA}}^0$  é a quantidade de matéria de guaiacol no tempo zero de reação (mol),  $S$  é a inclinação da curva de  $X_T$  vs tempo em  $t_0$  ( $\text{s}^{-1}$ ) e  $m_{\text{cat}}$  é a massa de catalisador (g).

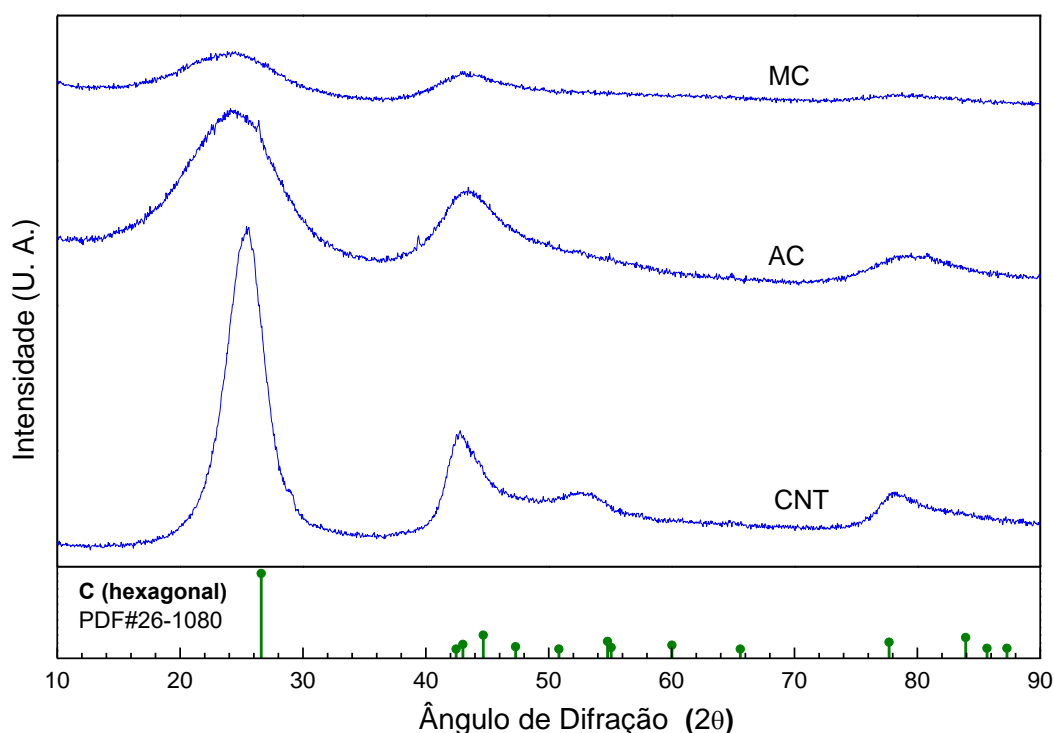
## 5.3. Resultados

### 5.3.1. Caracterização dos Suportes

Na Figura 5.1 são apresentados os difratogramas dos diferentes materiais de carbono empregados como suporte (carvão ativo – AC, nanotubos de carbono – CNT, e carbono mesoporoso – MC). Os picos de difração observados podem ser atribuídos a carbono com estrutura cristalina hexagonal. Para todos os materiais, os picos observados nos difratogramas são largos, indicando que as suas estruturas são predominantemente amorfas. A diferença de intensidade entre os difratogramas de cada suporte pode ser atribuída à diferença de densidade aparente de cada material, uma vez que o volume de amostra empregado em cada análise foi o mesmo (volume do porta-amostra) e, uma vez que a densidade de cada suporte é diferente, as massas utilizadas nas análises foram diferentes. Além disso, é possível observar um pequeno deslocamento na posição dos picos de difração para ângulos de Bragg mais baixos em relação aos indicados pelo padrão de difração do grafite (para o pico mais intenso: padrão =  $26,6^\circ$ ; CNT =  $25,4^\circ$ ; AC =  $24,7^\circ$ ; MC =  $24,4^\circ$ ). Uma vez que efeitos de ótica podem ser descartados (o feixe de raios X estava alinhado, o nivelamento da superfície da amostra foi feito adequadamente no porta-amostra e o nível de transparência aos raios X é o mesmo para os três suportes), os deslocamentos observados possivelmente são devidos a um efeito de mudança de ordenamento. O valor nominal da distância entre as camadas de grafeno em uma estrutura gráfitica (cristal ideal, essencialmente ligações  $\text{sp}^2$ ) é  $3,35 \text{ \AA}$ , o que gera um pico de difração em  $2\theta = 26,6^\circ$  para radiação  $\text{Cu K}\alpha$ . Havendo outras topologias além da gerada pelas ligações  $\text{sp}^2$ , essa distância média entre as camadas de grafeno pode mudar e isso conduz a um deslocamento na posição dos picos de difração. Ligações  $\text{sp}^3$ , por exemplo, podem estar presentes quando há defeitos na estrutura gráfitica e o impedimento geométrico causado por elas conduz a um aumento médio nas distâncias entre os "quase grafenos". Este aumento, por sua vez, faz com que os picos de



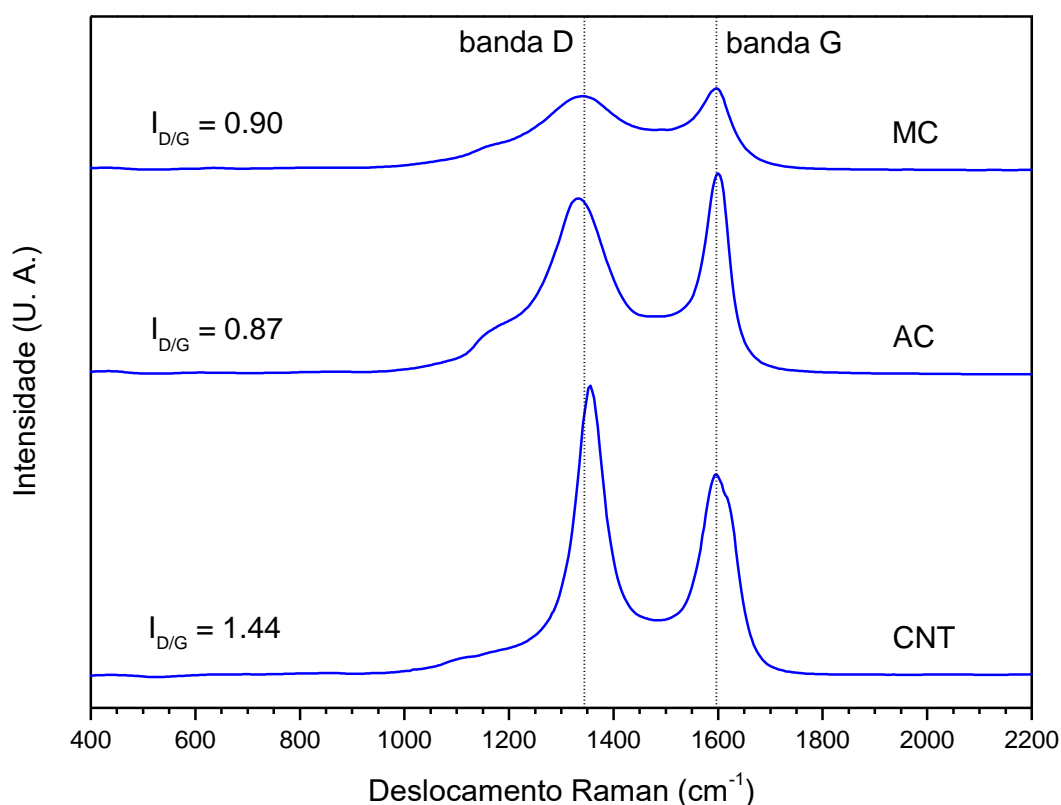
difração se desloquem para ângulos de Bragg inferiores aos da estrutura sem defeitos. A aplicação da equação de Scherrer no pico mais intenso de cada suporte (c.a. 25°) indicou ainda que o tamanho de domínio coerente (no caso destas amostras, podem ser considerados como sendo o tamanho médio dos clusters de carbono grafitico) do CNT (2,3 nm) é maior do que os do AC e do MC (ambos iguais a 0,9 nm).



**Figura 5.1 – Difratomogramas dos materiais de carbono empregados como suporte.**

Na Figura 5.2 são mostrados os espectros Raman dos suportes e em todos observam-se duas bandas: uma em torno de  $1340\text{ cm}^{-1}$  e outra em  $1600\text{ cm}^{-1}$ . A primeira é conhecida como banda D e é atribuída aos modos de respiração das ligações  $\text{sp}^2$  dos átomos de carbono dos anéis aromáticos. Já a segunda é chamada de banda G e é atribuída ao estiramento das ligações  $\text{sp}^2$  de todos os pares de átomos de carbono presentes em anéis e cadeias [40]. Uma vez que a banda D está relacionada à presença de defeitos e a banda G à presença de estrutura grafitica, a razão entre as intensidades destas duas bandas pode ser usada para comparar o grau de ordenamento das estruturas de carbono em diferentes materiais. Como mostrado na Figura 5.2, os valores de  $I_D/I_G$  do MC e AC são praticamente iguais, enquanto que o NTC apresenta um valor maior. Segundo Ferrari e Robertson [40], a relação de  $I_D/I_G$  com o grau de ordenamento pode mudar dependendo do diâmetro do cluster ( $L_a$ ): para  $0 < L_a < 2\text{ nm}$ , tem-se que  $I_D/I_G \propto L_a^2$ ; para  $L_a > 2\text{ nm}$ ,  $I_D/I_G \propto 1/L_a$ . Pelas análises de

difração de raios X (DRX), viu-se que os tamanhos de domínio coerente do MC e do AC são menores que 2 nm e o do CNT é ligeiramente maior. Sendo assim, a relação do grau de ordenamento com os valores de  $I_D/I_G$  para o CNT é diferente da relação válida para o MC e o AC. Deste modo, a única informação que pode ser obtida quando se analisam os valores de  $I_D/I_G$  é a de que o grau de ordenamento do MC e do AC são praticamente iguais entre si e diferentes do ordenamento do CNT (*i.e.*, não é possível afirmar se o ordenamento no CNT é maior ou menor do que o apresentado por MC e AC apenas com base na relação  $I_D/I_G$ ).



**Figura 5.2 – Espectros Raman dos materiais empregados como suporte.**

Os resultados das análises de fisissorção de  $\text{N}_2$  são apresentados na Tabela 5.1 e na Figura C1 do APÊNDICE C. Pelos padrões da IUPAC [41], as isotermas dos materiais de carbono analisados são do tipo IV, sendo as histereses do tipo H1 para o CNT e o MC e do tipo H3 para o AC (Figura C1 do APÊNDICE C). A diferença entre os valores de área específica total dos materiais é significativa e segue a ordem  $S_g(\text{CNT}) < S_g(\text{AC}) < S_g(\text{MC})$ . Sobre área relativa aos mesoporos (calculada pelo método B.J.H.), nota-se que o CM apresenta um valor muito maior que o dos demais e que a ordem é  $S_g^{\text{MESO}}(\text{AC}) < S_g^{\text{MESO}}(\text{CNT}) \ll S_g^{\text{MESO}}(\text{MC})$ . Enquanto a

contribuição de microporos para o valor de área total é nula para o CNT, o AC apresenta uma contribuição maior do que a do CM. A consequência dessas mudanças de tendência ao se avaliar a área em termos de microporos, mesoporos e área total é que a razão de mesoporos desses três materiais é diferente: elevada no CNT (1,0) e no CM (0,8) e baixa no AC (0,4). Nota-se que a tendência de aumento de volume de poros é a mesma observada para a área de mesoporos.

**Tabela 5.1 – Propriedades texturais dos suportes.**

	Suporte		
	CNT	AC	MC
$S_g^{TOTAL}$ ( $m^2 g^{-1}$ ) <sup>a</sup>	318	772	1280
$S_g^{MESO}$ ( $m^2 g^{-1}$ ) <sup>b</sup>	342	281	1030
$S_g^{MICRO}$ ( $m^2 g^{-1}$ ) <sup>c</sup>	-	440	250
Razão de Mesoporos (-) <sup>d</sup>	1,0	0,4	0,8
$V_p^{TOTAL}$ ( $cm^3 g^{-1}$ ) <sup>a</sup>	1,86	0,64	5,00
$V_p^{MESO}$ ( $cm^3 g^{-1}$ ) <sup>b</sup>	1,73	0,31	4,52
$V_p^{MICRO}$ ( $cm^3 g^{-1}$ ) <sup>c</sup>	-	0,21	0,11

<sup>a</sup> Área específica total calculada pelo método B.E.T..

<sup>b</sup> Área específica mesoporosa calculada pelo método B.J.H..

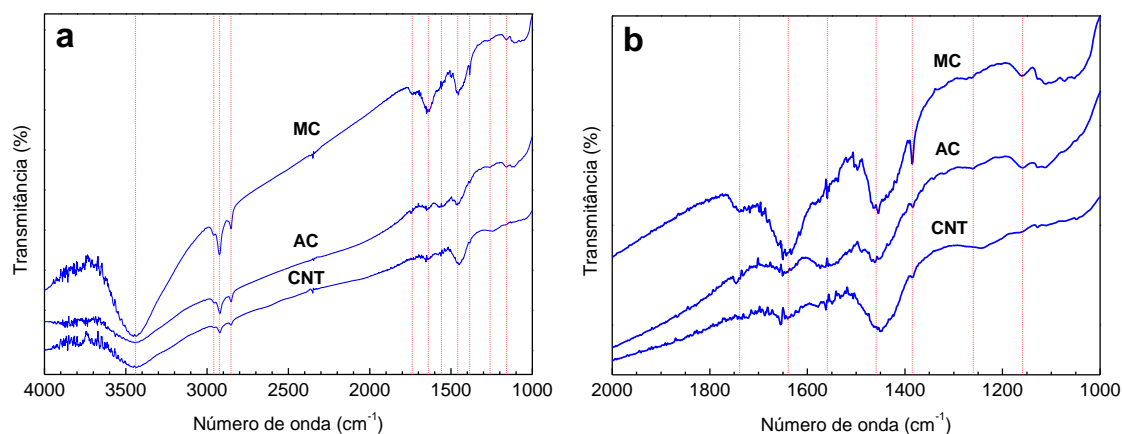
<sup>c</sup> Área específica microporosa calculada pelo método t-plot.

<sup>d</sup>  $S_g^{MESO} / S_g^{TOTAL}$ .

Para avaliar a presença e identificar a natureza dos grupamentos funcionais presentes em cada suporte, os mesmos foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e decomposição a temperatura programada (TPDe), sendo os resultados apresentados nas Figuras 5.3 5.4, respectivamente. FTIR é usado por detectar a presença de ligações cujos modos de estiramento e deformação geram uma variação no momento de dipolo, a exemplo dos grupamentos oxigenados. Já na TPDe tanto a formação de CO e CO<sub>2</sub> oriundos da decomposição térmica dos grupamentos oxigenados quanto a faixa de temperatura em que estes são formados dependem da natureza do tipo de grupamento decomposto [42,43].

É possível observar na Figura 5.3 que as bandas localizadas em torno de 3440, 2920, 2850, 1640, 1460, 1260 e 1385  $cm^{-1}$  são comuns a todos os materiais. Além destas, o AC e o MC apresentam bandas adicionais de baixa intensidade em torno de

1560 e 1160  $\text{cm}^{-1}$  bem como uma banda larga localizada entre 1150-1000  $\text{cm}^{-1}$ . No MC é observada ainda uma pequena banda em torno de 1740  $\text{cm}^{-1}$ .



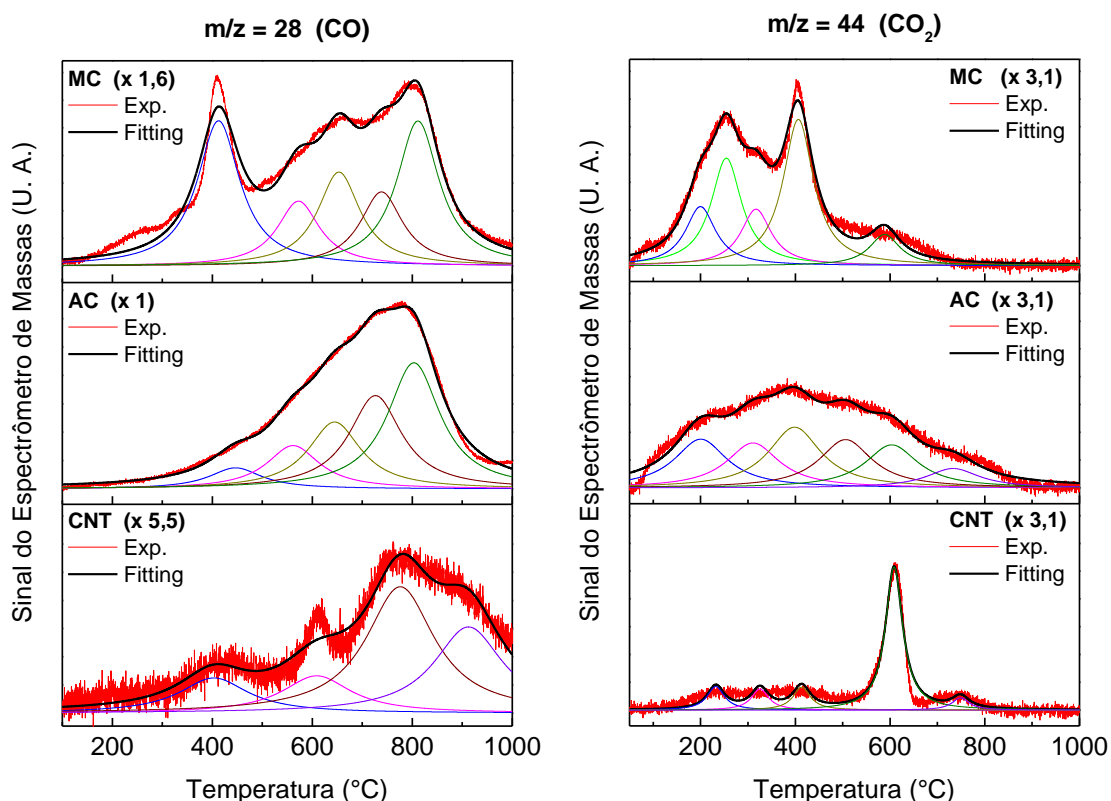
**Figura 5.3 – Espectros de FTIR dos suportes. (a) é o espectro completo em toda a faixa analisada e (b) é uma ampliação na região de 2000-1000  $\text{cm}^{-1}$ .**

A banda larga localizada em 3440  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída ao modo de estiramento da ligação O-H ( $\nu$ O-H) e pode ser devida à presença de grupamentos OH isolados e/ou grupamentos carboxílicos na superfície do carbono ou até mesmo a água fisissorvida. As bandas presentes nas regiões de 3000-2800  $\text{cm}^{-1}$  e em 1500-1300  $\text{cm}^{-1}$  indicam a presença de ligações C-H e podem ser atribuídas aos modos de estiramento ( $\nu$ C-H) e deformação ( $\delta$ C-H), respectivamente. A pequena banda presente no MC em 1740  $\text{cm}^{-1}$  é devida ao modo de estiramento da ligação C=O ( $\nu$ C=O), podendo ser atribuída à presença de grupamentos anidrido, lactona e/ou carboxila. Como as amostras foram diluídas em KBr para a realização das análises, a banda em torno de 1640  $\text{cm}^{-1}$  pode ser devida tanto à presença de grupamentos quinona ( $\nu$ C=O) quanto a umidade residual no KBr. A pequena banda observada em 1560  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuída ao modo de estiramento de ligações C=C em carbono poliaromático ( $\nu$ C=C). Finalmente, as bandas entre 1200-1000  $\text{cm}^{-1}$  presentes no MC e o AC podem ser atribuídas a modos de estiramento e deformação de ligações C-O e C-O-C em diferentes tipos de grupamentos oxigenados.

Em linhas gerais, as bandas observadas na Figura 5.3 e suas atribuições [42,43] indicam a presença de grupamentos oxigenados nos três suportes, porém isto foi quase imperceptível no CNT. Como foi necessário diluir as amostras em KBr (neste trabalho, 0,5 % m/m em KBr), este resultado pode ser um efeito de diluição ou um indicativo de que este suporte não apresenta uma elevada concentração de

grupamentos oxigenados superficiais. Além disso, foi possível observar que todos os suportes apresentam carbono com hibridização  $sp^3$  (bandas oriundas da presença de ligações C-H), indicando que todos apresentam defeitos em sua estrutura o que está de acordo com os resultados com os resultados de espectroscopia Raman.

A Figura 5.4 mostra que há diferenças significativas entre os suportes. Apesar de não ser possível quantificar os grupamentos superficiais presentes em cada uma das amostras por este tipo de análise, é possível fazer-se uma análise comparativa entre elas assumindo que a quantidade de sítios é proporcional à área dos perfis obtidos. Como a obtenção de perfis com picos não definidos (sobreposição parcial) é comum neste tipo de análise, são propostos na literatura procedimentos de deconvolução dos perfis de modo a se determinar a natureza dos grupamentos superficiais presentes [42,43]. O procedimento aplicado neste trabalho foi baseado na metodologia proposta por Zhou *et al.* [43].



**Figura 5.4 – Perfis de dessorção de CO e CO<sub>2</sub> obtidos por decomposição térmica dos suportes (TPDe). Para todos os perfis, o valor entre parênteses após o código do suporte indica o aumento de escala em relação ao perfil de maior escala (CO do AC).**

A análise dos perfis de CO revela que a quantidade de grupamentos funcionais que se decompõe formando CO é maior no MC no AC em relação ao CNT, já que a área dos picos de CO dos primeiros é maior que a do último. Além disso, analisando-se em detalhe os componentes que formam os perfis de CO no AC e MC percebe-se que esses materiais apresentaram basicamente as mesmas espécies, já que os picos deconvoluídos apresentam as mesmas temperaturas. Já os perfis obtidos pela deconvolução do pico de CO do CNT apresenta 3 componentes que são comuns ao MC e AC e uma componente adicional localizada em 912 °C indicando, portanto, que este suporte apresenta um tipo de grupamento superficial que não está presente no MC e AC. Comparando-se os perfis de CO do AC e o MC, a diferença mais marcante é que o pico em torno de 400 °C apresenta uma área relativa muito mais significativa no MC do que no AC.

Cada um dos suportes estudados apresenta um perfil de formação de CO<sub>2</sub> distinto dos demais. Além disso, em todos os casos a área total do perfil de formação de CO foi maior do que a área do perfil de formação de CO<sub>2</sub>. Nas Tabela C1 C2 do APÊNDICE C são apresentados os resultados obtidos a partir da deconvolução dos perfis e as atribuições sugeridas para cada um dos componentes, com base em diversos trabalhos da literatura.

Com base nos perfis de formação de CO e CO<sub>2</sub> pode-se concluir que o tipo de grupamento oxigenado predominante muda de um suporte para o outro. No CNT, as lactonas (608 e 749 °C) aparecem em quantidade superior. No AC e no MC, não apenas quantidade de grupamentos é maior, mas também a sua variedade: no AC, carbonilas/quinonas (803 °C) são os grupamentos superficiais mais significativos, seguidos de éteres (726 °C) e fenóis (644 °C); já no MC, anidridos (413 °C) são os grupamentos mais significativos, seguidos de carbonilas/quinonas (811 °C) e fenóis (653 °C).

Combinando os resultados de TPDe e fissorção de nitrogênio, é possível estimar-se a densidade superficial de grupamentos em cada suporte. Assumindo que área dos perfis é proporcional à quantidade de grupamentos superficiais e conhecendo a massa de amostra analisada nos experimentos de TPDe, então a razão entre a área do perfil de decomposição e a massa de amostra ( $m_{amostra}$ ) pode ser considerada como o número específico de grupamentos ( $Gr_s$ ). Assim, a razão entre o valor de  $Gr_s$  e área específica resulta em um valor proporcional à quantidade grupamentos superficiais por área de suporte (densidade de grupamentos superficial,  $D_s$ ). Os valores obtidos a partir destes cálculos são apresentados na Tabela 5.2. Seja por massa ou por área, a

quantidade de grupamentos oxigenados aumenta na ordem CNT < MC < AC. No entanto, o CNT se mostra um suporte com uma densidade específica de grupamentos menor que os demais, enquanto que o AC apresenta uma densidade superficial de grupamentos maior do que os demais.

**Tabela 5.2 – Avaliação da densidade mássica e superficial de grupamentos oxigenados nos suportes.**

Suporte	$A_{\text{perfil}} (\times 10^{10})$		$Gr_s (\times 10^{10})^a$		$D_s (\times 10^{12})^b$	
	CO	CO <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>
CNT	1,47	1,00	7,35	5,01	2,31	1,58
AC	12,2	3,20	60,8	16,0	7,88	2,07
MC	9,57	2,83	47,8	14,1	3,74	1,10

<sup>a</sup>  $Gr_s = A_{\text{perfil}}/m_{\text{amostra}}$ .

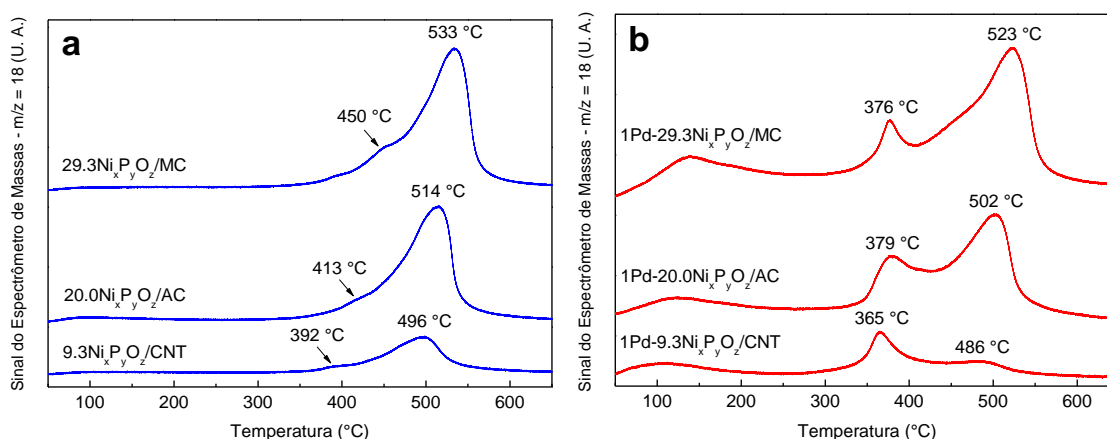
<sup>b</sup>  $D_s = Gr_s/Sg^{\text{TOTAL}}$ .

### 5.3.2. Caracterização dos Catalisadores

Uma vez que os diferentes suportes apresentam valores de área específica distintos, todas as amostras foram preparadas de modo a se ter o mesmo número de átomos de níquel por unidade de área do suporte. Desta forma, cada suporte foi impregnado com um teor de fase ativa diferente dos demais. O valor de densidade superficial empregado (2,628 átomos de Ni por nm<sup>2</sup>) foi escolhido em função de este ser o número de átomos de níquel por área de suporte existente em um catalisador com 20 % m/m Ni<sub>2</sub>P suportado no AC. Assim, os teores de níquel necessários para CNT e MC foram 9,3 % m/m e 29,3 % m/m, respectivamente. As amostras impregnadas com solução de fosfato de níquel, doravante chamados de “precursores”, foram codificadas como  $\alpha\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\beta$  (sem Pd) ou  $1\text{Pd}-\alpha\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\beta$  (com Pd), onde  $\alpha$  é o teor de fase ativa,  $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z$  é o fosfato de níquel precursor e  $\beta$  é o suporte empregado. De forma semelhante, para os catalisadores reduzidos, as codificações usadas foram  $\alpha\text{Ni}_2\text{P}/\beta$  (sem Pd) ou  $1\text{Pd}-\alpha\text{Ni}_2\text{P}/\beta$ .

Na Figura 5.5 são apresentados os perfis de redução a temperatura programada (TPR) dos precursores preparados. Para as amostras sem Pd, foi

observada a formação de um pico largo de redução na região 400 – 600 °C contendo de um ombro e cuja localização variou em função do suporte. O máximo do pico de redução foi observado em temperaturas diferentes para cada amostra e a tendência de aumento seguiu o aumento do teor de fase ativa nos catalisadores. A mudança na temperatura máxima de redução pode ser atribuída tanto a um efeito da mudança do teor de fase ativa analisada (200 mg de massa total de amostra em cada análise) quanto a um efeito de interação da fase ativa com o suporte. Para esclarecer esta questão, duas análises adicionais foram feitas onde a massa de amostra foi variada de modo a se ter a mesma massa de fósforo: um TPR com 446,5 mg da amostra  $9.3Ni_xP_yO_z/CNT$  e outro com 127,6 mg da amostra  $29.3Ni_xP_yO_z/MC$ . Estas massas foram escolhidas por conterem a mesma massa de fase ativa presente em 200 mg da amostra  $20.0Ni_xP_yO_z/AC$ . Como pode ser visto na Figura C2 do APÊNDICE C, as temperaturas de redução dos precursores suportados no AC e no MC foram praticamente iguais, enquanto a amostra  $9.3Ni_xP_yO_z/CNT$  apresentou um valor menor do máximo de redução. Este resultado indica que a diferença na temperatura de redução da amostra suportada no CNT se deve a um efeito de interação com o suporte, enquanto a diferença observada entre as amostras suportadas no AC e no MC (Figura 5.5) foi simplesmente devida à diferença de massa de fase ativa analisada.



**Figura 5.5 – Perfis de TPR dos precursores sem Pd (a) e com Pd (b).**

Nas amostras contendo Pd, observou-se, para todas as amostras:

1. a formação de um pico com máximo entre 110 – 140 °C;
2. a formação de um pico com máximo entre 360 – 380 °C;



3. uma diminuição de cerca de 10 °C no pico de redução a alta temperatura para as amostras sem Pd.

Como os picos localizados entre 110 – 140 °C só são observados nas amostras contendo Pd, os mesmos podem ser associados à redução do PdO, formado por decomposição térmica do sal de paládio ( $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{PdO} + \text{N}_2\text{O} + 2 \text{O}_2$ ). Os picos entre 360 – 380 °C estão em temperaturas que seriam elevadas demais para serem associadas à redução do Pd e, além disso, são acompanhados de uma diminuição dos picos em alta temperatura presentes nas amostras sem Pd. Desta maneira, os picos de formação de água observados na faixa 360 – 380 °C podem ser atribuídos à redução do fosfato de níquel ( $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z$ ) que ocorre devido ao fenômeno de derramamento de hidrogênio, conforme já reportado na literatura [29,31]. A diminuição dos picos em alta temperatura foi inversamente proporcional ao teor de fase ativa: enquanto o mesmo foi sutil na amostra suportada no MC, o pico em alta temperatura praticamente desapareceu na amostra suportada no CNT. Este resultado pode ser explicado em termos do grau de contato entre o Pd e o precursor. Segundo a literatura [31], o aumento do grau de contato entre as partículas de Pd e  $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z$  aumenta a parcela do precursor reduzida pelo efeito do Pd (aumento na área relativa do pico entre 360 – 380 °C). Como o teor de Pd é o mesmo em todos os precursores e a área de cada suporte é diferente, isso quer dizer que a densidade superficial de átomos de Pd é diferente em cada amostra. Já que a densidade superficial de Ni é a mesma, o aumento da densidade superficial de Pd resulta em um aumento no grau de contato entre o Pd e o precursor. De fato, a tendência de aumento na densidade superficial de Pd em cada amostra ( $1\text{Pd}-29.3\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{MC} < 1\text{Pd}-20.0\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{AC} < 1\text{Pd}-9.3\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{CNT}$ ) é a mesma observada para o aumento da área relativa do pico entre 360 – 380 °C.

A partir dos resultados obtidos com os catalisadores com Pd (Figura 5.5b), escolheu-se trabalhar com uma temperatura de redução mais baixa para estas amostras. Sendo assim, enquanto que os precursores sem Pd foram reduzidos a 650 °C / 0 h, aqueles contendo Pd foram reduzidos a 550 °C / 1 h. Estas condições foram utilizadas para obter as amostras que foram empregadas tanto na caracterização dos catalisadores reduzidos quanto nos testes catalíticos.

Na Tabela 5.3 são apresentados os resultados de análise elementar dos catalisadores reduzidos. Como pode ser observado, para todas as amostras os teores reais estão próximos aos valores nominais. Os valores de razão P/Ni estão acima do

estequiométrico, indicando que todas as amostras apresentam excesso de P. Este resultado está de acordo com a metodologia de síntese empregada, uma vez que a mesma utiliza P em excesso para garantir que não ocorra a formação de fases deficientes em P, a exemplo da fase  $Ni_{12}P_5$ , que é indesejada por não ser ativa em reações de HDT [44]. O fato de ser observada formação de  $PH_3$  durante a redução de todos os precursores (Figura C3 do APÊNDICE C) justifica a necessidade de adição de excesso de P e explica o porquê da razão P/Ni dos catalisadores reduzidos ser inferior à empregada na síntese dos precursores.

**Tabela 5.3 – Análise elementar dos catalisadores reduzidos.**

Catalisador	Teor (% m/m)			Teor de $Ni_2P$ <sup>d</sup> (% m/m)	Razão P/Ni <sup>e</sup> (mol/mol)
	Ni <sup>a</sup>	P <sup>b</sup>	Pd <sup>c</sup>		
9.3Ni <sub>2</sub> P/CNT	6,8	2,3	-	8,6	0,64
20.0Ni <sub>2</sub> P/AC	15,2	5,4	-	19,2	0,67
29.3Ni <sub>2</sub> P/MC	23,9	8,0	-	30,2	0,63
1Pd-9.3Ni <sub>2</sub> P/CNT	6,7	2,6	1,0	8,5	0,74
1Pd-20.0Ni <sub>2</sub> P/AC	15,6	5,6	0,9	19,7	0,68
1Pd-29.3Ni <sub>2</sub> P/MC	21,9	7,8	0,9	27,6	0,68

<sup>a</sup> Valores nominais: 7,4 % (9,3Ni<sub>2</sub>P); 15,8 % (20,0Ni<sub>2</sub>P); 23,2 % (29,3Ni<sub>2</sub>P).

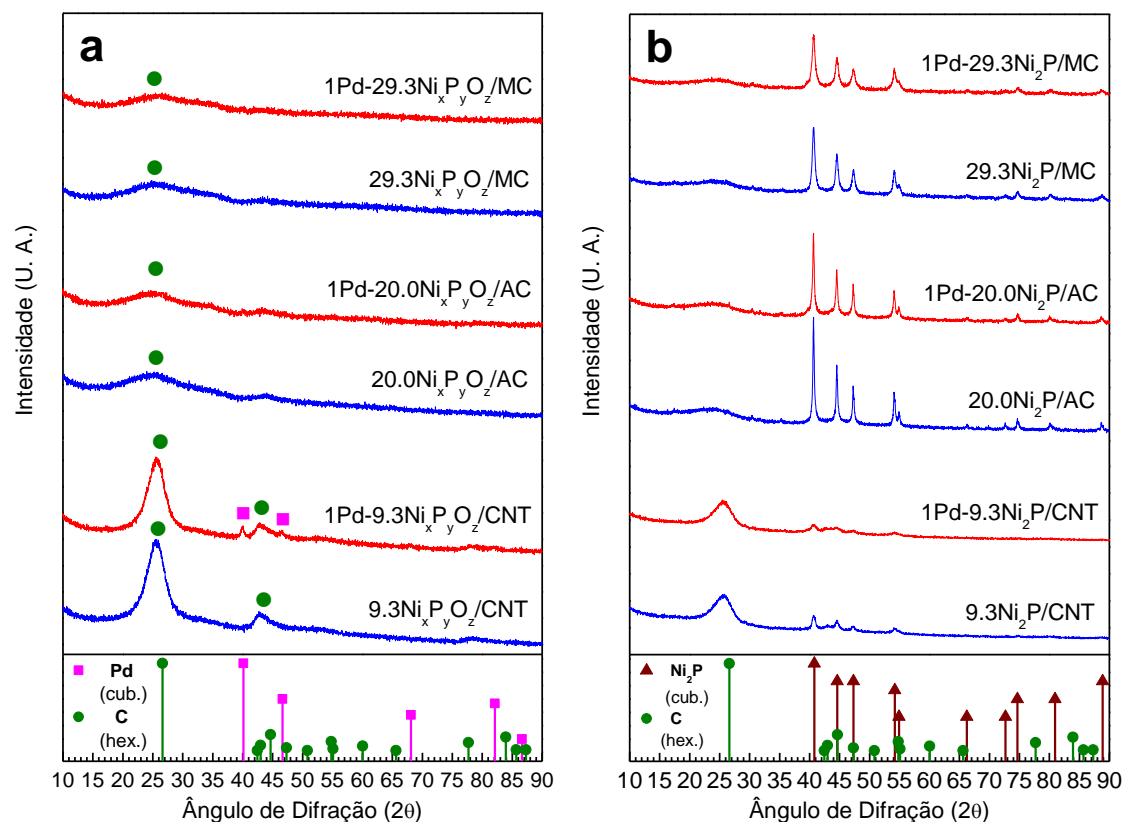
<sup>b</sup> Valores nominais: 1,9 % (9,3Ni<sub>2</sub>P); 4,2 % (20,0Ni<sub>2</sub>P); 6,1 % (29,3Ni<sub>2</sub>P).

<sup>c</sup> Valor nominal: 1,0 %.

<sup>d</sup> Assumindo que todo o Ni está como Ni<sub>2</sub>P.

<sup>e</sup> Faixa: 0,5 (estequiometria) – 0,8 (síntese).

Na Figura 5.6 são apresentados os difratogramas dos precursores e dos catalisadores após a redução. É possível observar que, antes da redução, os únicos picos de difração presentes são aqueles referentes aos suportes. No caso específico da amostra 1Pd-9.3Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/CNT, observa-se uma difração pouco intensa em  $2\theta = 40,1^\circ$  relativa ao Pd metálico. Isso indica que o Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub> presente em todas as amostras é amorfo, o que está de acordo com outros trabalhos da literatura [29,31]. Em relação à adição de Pd, não foram observados picos de Pd nas amostras com maiores valores de área específica (AC e no MC), o que sugere que nesses casos o paládio provavelmente se encontra bem disperso e com tamanho de cristalito inferior ao limite de detecção do equipamento.



**Figura 5.6 – Difratomogramas dos precursores (a) e dos catalisadores após a redução (b).**

**Tabela 5.4 – Diâmetros de cristalito e tamanhos de partícula de Ni<sub>2</sub>P nos catalisadores reduzidos.**

Catalisador	Tamanho de Cristalito (nm) <sup>a</sup>	Tamanho de Partícula (nm) <sup>b</sup>
9.3Ni <sub>2</sub> P/CNT	21	13,8 ± 0,5
20.0Ni <sub>2</sub> P/AC	41	11,5 ± 0,5
29.3Ni <sub>2</sub> P/MC	23	10,6 ± 0,5
1Pd-9.3Ni <sub>2</sub> P/CNT	14	4 ± 0,4
1Pd-20.0Ni <sub>2</sub> P/AC	34	25,7 ± 0,9
1Pd-29.3Ni <sub>2</sub> P/MC	16	8,1 ± 0,4

<sup>a</sup> Calculado pelo refinamento de Rietveld dos difratogramas obtidos.

<sup>b</sup> Calculado pelo ajuste de funções lognormais aos histogramas de HR-TEM.

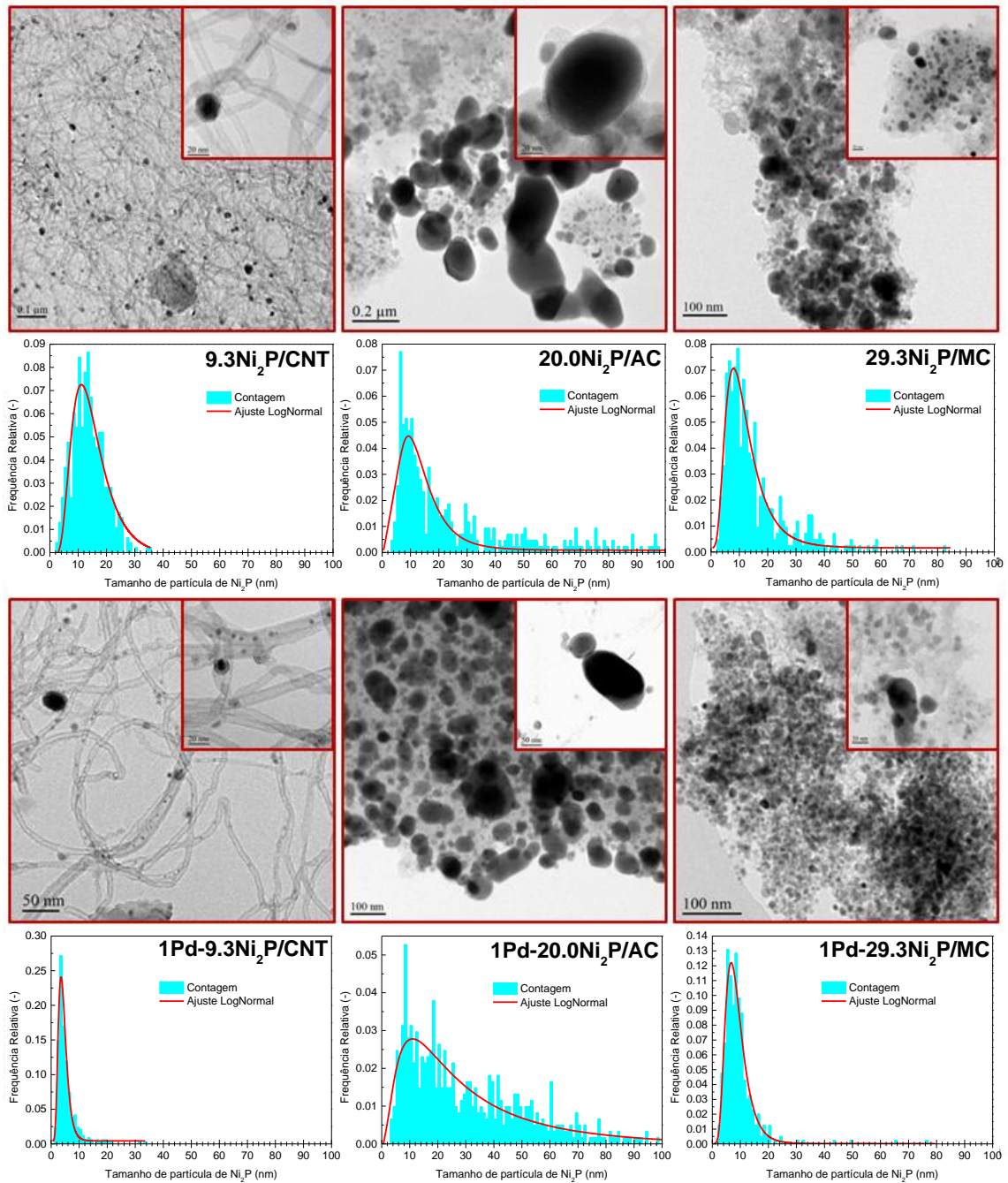
Após a etapa de redução, todas as amostras apresentaram somente as difrações características do Ni<sub>2</sub>P, mas, dependendo do suporte, com diferentes diâmetros de cristalito (Tabela 5.4). Nas amostras sem Pd observa-se que

9.3Ni<sub>2</sub>P/CNT e 29.3Ni<sub>2</sub>P/MC apresentam diâmetros de cristalito semelhantes e inferiores ao do catalisador 20.0Ni<sub>2</sub>P/AC. Após a adição de Pd e diminuição da temperatura de síntese observou-se que independentemente do suporte houve uma redução de 7 nm no diâmetro de cristalitos.

Na Figura 5.7 são apresentadas as micrografias e histogramas de distribuição do tamanho de partícula obtidos por microscopia eletrônica de alta resolução (HR-TEM) dos catalisadores reduzidos. Além disso, na Tabela 5.4 são apresentados os diâmetros de partícula determinados a partir do ajuste dos histogramas com uma curva lognormal. É possível observar que há uma variação significativa do tamanho de partícula em uma mesma amostra, sendo observadas desde partículas com diâmetros inferiores a 5 nm até outras com diâmetros superiores a 30 nm. Além disso, os histogramas indicam que amplitude de tamanho de partícula pode ser relacionada ao suporte: no CNT, as maiores partículas encontradas tinham *c.a.* 35 nm; no MC foram observadas algumas com *c.a.* 80 nm; no AC, a maior partícula medida tinha 370 nm. Estes resultados indicam que a temperatura de redução de 650 °C empregada para a redução dos catalisadores foi alta o suficiente para promover a sinterização das partículas de Ni<sub>2</sub>P.

Com a adição de Pd e diminuição da temperatura de síntese, os catalisadores suportados no CNT e no MC apresentaram um estreitamento na distribuição do tamanho de partícula. Já para o AC, houve um decréscimo da frequência das partículas maiores (9,3 % das partículas contadas tinham diâmetros superiores a 100 nm na amostra 20.0Ni<sub>2</sub>P/AC, valor que diminuiu para 1,4 % na amostra 1Pd-20.0Ni<sub>2</sub>P/AC) acompanhado de um alargamento na distribuição de diâmetros até 100 nm.

É interessante notar que as distribuições de tamanho de partícula observadas não apresentaram distribuição normal, sendo esta a razão para terem sido usadas curvas de ajuste lognormais ao invés de gaussianas. Neste tipo de distribuição, o valor médio não coincide com o máximo da curva de distribuição devido à sua “cauda” deslocar o valor médio, e quanto maior for a cauda, maior será a diferença entre o ponto máximo e o valor médio. Isso explica, por exemplo, porque a curva de distribuição do catalisador 1Pd-20Ni<sub>2</sub>P/AC tem o máximo de distribuição em torno de 10 nm, mas o diâmetro médio indicado pelo ajuste da curva é de 25,7 nm. Como as “caudas” das demais curvas de distribuição são bem menores do que a do catalisador 1Pd-20Ni<sub>2</sub>P/AC, os seus valores médios são mais próximos de seus respectivos pontos máximos de distribuição.



**Figura 5.7 – Micrografias de HR-TEM e histogramas de distribuição de tamanho de partícula dos catalisadores reduzidos.**

Comparando os diâmetros de cristalito calculados por DRX com os diâmetros de partícula calculados por HR-TEM, é possível observar que as tendências de mudança de tamanho entre as diferentes amostras são exatamente as mesmas pelas duas técnicas de caracterização. Os únicos valores para os quais isso não é válido são os da amostra 20Ni<sub>2</sub>P/AC. Por DRX, o seu diâmetro é maior que os dos demais catalisadores sem Pd e maior que o do seu respectivo catalisador com Pd. Por

HR-TEM, no entanto, o ajuste da curva lognormal indica um tamanho intermediário em relação ao das outras duas amostras sem Pd é menor que o da respectiva amostra com Pd. Isso pode ser explicado pelo tipo de valor médio que cada uma dessas medidas representa e pela ampla distribuição de tamanhos de partícula no catalisador 20Ni<sub>2</sub>P/AC. Para o ajuste da curva lognormal (HR-TEM), o valor médio está mais próximo a uma média ponderada, já que a quantidade de partículas para cada faixa de tamanho é o que determina a forma do histograma e, conseqüentemente, o valor médio obtido pelo ajuste da curva. Para análises de DRX, o valor médio está mais próximo de uma média aritmética, já que a intensidade dos picos de difração está mais propriamente ligada ao tamanho dos domínios cristalinos em que a difração ocorre do que à quantidade de cada um deles. Como os histogramas apresentados na Figura 5.7 foram obtidos por contagem de partículas, é possível determinar o tamanho médio de partícula a partir da média aritmética dos tamanhos das partículas contadas. Quando isso é feito (Tabela C3 do APÊNDICE C), o tamanho médio das partículas do catalisador 20Ni<sub>2</sub>P/AC passa a ser maior que o das demais amostras sem Pd e maior que o da sua respectiva amostra sem Pd, ou seja, a mesma tendência observada para os dados de diâmetro de cristalito (DRX). Este resultado indica que a distribuição de tamanho de partículas no catalisador 20Ni<sub>2</sub>P/AC é muito mais larga do que nos demais e composta de uma grande quantidade de partículas pequenas e de uma pequena quantidade de partículas muito grandes (média ponderada menor do que a aritmética).

Na Tabela 5.5 são apresentados os resultados de quimissorção de CO dos catalisadores reduzidos. Nota-se que as amostras 9.3Ni<sub>2</sub>P/CNT e 29.3Ni<sub>2</sub>P/MC apresentaram valores de quimissorção de CO por massa de catalisador praticamente iguais, sendo que, em ambos os casos, os valores obtidos foram inferiores ao da amostra 20.0Ni<sub>2</sub>P/AC. Com a adição de Pd e diminuição da temperatura de síntese, não foi observada mudança na quantidade de CO quimissorvido pela amostra suportada no AC, contrariamente ao aumento observado para as amostras suportadas no CNT (3,1 vezes maior) e no MC (4,2 vezes maior). Quando os valores são calculados com base na massa de fase ativa, é possível observar que, para as amostras sem Pd, a quantidade de CO quimissorvido é inversamente proporcional ao teor de fase ativa (correlação linear, como pode ser visto na Figura C4 do APÊNDICE C). Após a adição de Pd e diminuição da temperatura de síntese, a quantidade de CO quimissorvido é inversamente proporcional à quantidade de grupamentos oxigenados dos suportes estimados pela área dos perfis de TPDe (correlação também linear, como pode ser visto na Figura C5 do APÊNDICE C).

**Tabela 5.5 – Valores de quimissorção de CO de todos os catalisadores reduzidos.**

Catalisador	CO <sub>UPTAKE</sub>	
	Massa de catalisador ( $\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}$ )	Massa de Ni <sub>2</sub> P ( $\mu\text{mol g}_{\text{Ni}_2\text{P}}^{-1}$ )
9.3Ni <sub>2</sub> P/CNT	13	151
20.0Ni <sub>2</sub> P/AC	19	99
29.3Ni <sub>2</sub> P/MC	12	40
1Pd-9.3Ni <sub>2</sub> P/CNT	41	482
1Pd-20.0Ni <sub>2</sub> P/AC	18	91
1Pd-29.3Ni <sub>2</sub> P/MC	50	181

Na Figura 5.8 são apresentados os perfis de dessorção a temperatura programada (TPD) de CO dos catalisadores. O uso de 2 componentes para fazer a deconvolução dos perfis leva em conta os 2 tipos de sítio de Ni presentes na estrutura cristalina do Ni<sub>2</sub>P, sítios Ni(1) e sítios Ni(2) [45]. A partir das temperaturas de cada componente nas amostras analisadas, as mesmas podem ser agrupadas da seguinte maneira: uma componente de maior intensidade, localizada na faixa de 90 – 130 °C, e uma segunda de menor intensidade, situada entre 150 – 190 °C. De acordo com o que foi reportado em um trabalho anterior do grupo [31], estas componentes podem ser atribuídas aos sítios tipo Ni(1) e Ni(2), respectivamente. A razão entre as áreas dos picos Ni(1) e Ni(2) ( $A_1/A_2$ ) varia em função do suporte empregado, mas não de maneira relevante com a adição de Pd (apenas os catalisadores suportados no MC apresentaram mudança). Já as temperaturas dos máximos dos picos deconvoluídos foram afetadas tanto pela mudança do suporte quanto pela adição de Pd.

Os valores da razão  $A_1/A_2$  e da temperatura de máximo de dessorção dos catalisadores sem paládio seguem tendências distintas. A razão  $A_1/A_2$  aumentou na ordem 20.0Ni<sub>2</sub>P/AC < 29.3Ni<sub>2</sub>P/MC < 9.3Ni<sub>2</sub>P/CNT. A temperatura do máximo de dessorção do perfil associado aos sítios Ni(1) apresentou uma variação de cerca 15 °C com 29.3Ni<sub>2</sub>P/MC < 9.3Ni<sub>2</sub>P/CNT < 20.0Ni<sub>2</sub>P/AC. Já para temperatura do máximo de dessorção dos perfis associados aos sítios do tipo Ni(2), a variação foi de cerca 30 °C, aumentando na ordem 29.3Ni<sub>2</sub>P/MC < 20.0Ni<sub>2</sub>P/AC < 9.3Ni<sub>2</sub>P/CNT.

A adição de Pd e a diminuição da temperatura de síntese conduziram a alterações distintas nos perfis de dessorção de CO. Para os catalisadores suportados no AC, os perfis das amostras com e sem Pd não apresentaram diferenças. No CNT, a adição de Pd levou a um aumento das temperaturas das duas componentes, porém a razão  $A_1/A_2$  se manteve a mesma. Já nas amostras suportadas no MC, tanto a razão  $A_1/A_2$  quanto as temperaturas das componentes aumentaram após a adição de Pd.

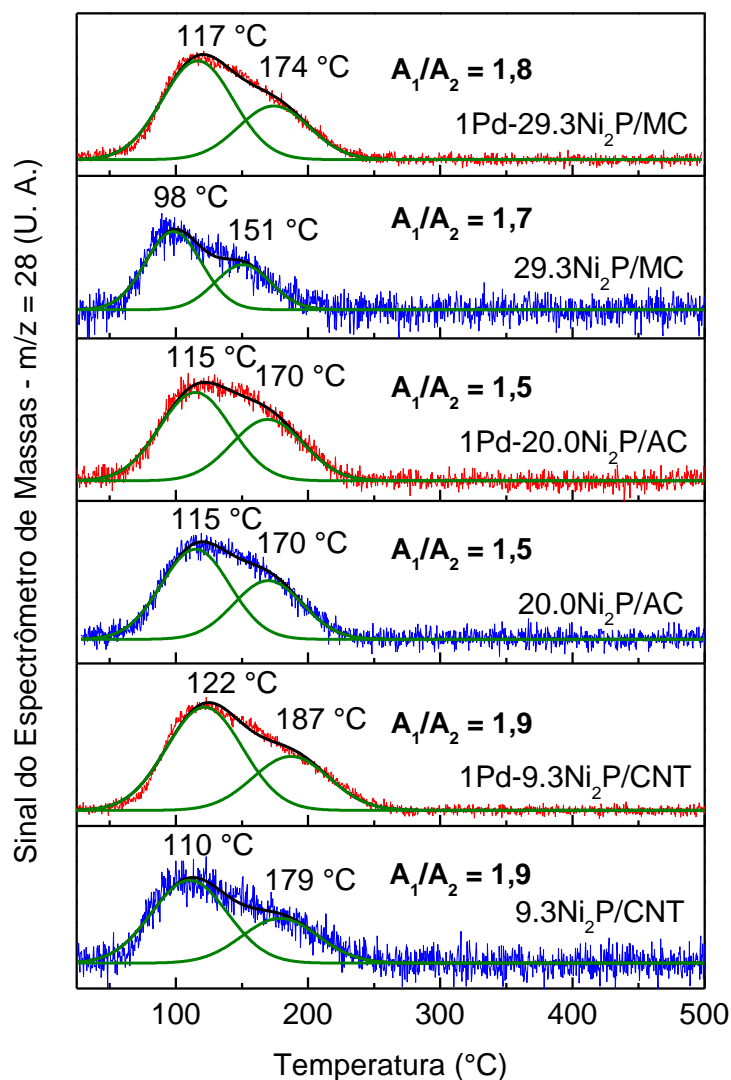


Figura 5.8 – Perfis de TPD de CO dos catalisadores reduzidos.

### 5.3.3. Avaliação Catalítica

Na Tabela 5.6 são apresentadas as taxas de reação e *turnover frequencies* (TOF) obtidos na reação de HDO do guaiacol a 300 °C e 30 bar (H<sub>2</sub>). Como se pode observar, se a taxa de reação é calculada levando-se em conta a massa total de



catalisador empregada, não existem diferenças significativas entre as diversas amostras. Entretanto, se a taxa é calculada por massa de fase ativa, os valores obtidos são bastante diferentes, com os catalisadores contendo menos fase ativa sendo os mais ativos. Por outro lado, a adição de paládio não conduziu a variações do valor da taxa de reação quer esta seja calculada por massa de catalisador ou por massa de fase ativa, sugerindo que o paládio não participa da reação.

Quando os valores de TOF são analisados, é possível observar uma pequena variação entre os valores dos catalisadores sem Pd e que os valores dos respectivos catalisadores com Pd são ligeiramente inferiores. Isto sugere que, se por um lado o paládio permite uma redução da temperatura de redução das amostras, por outro lado esta redução conduz a um efeito deletério sobre a atividade. No entanto, devido aos erros envolvidos nos cálculos de taxa de reação e quimissorção de CO, convencionase que uma variação de TOF só é considerada como sendo significativa quando os valores diferem entre si de pelo menos em uma ordem de magnitude, o que não é o caso em nenhum dos valores obtidos. Assim, pode-se afirmar que tanto a mudança do suporte quanto a adição do Pd e redução da temperatura de síntese não promoveram alterações relevantes na atividade catalítica dos catalisadores estudados.

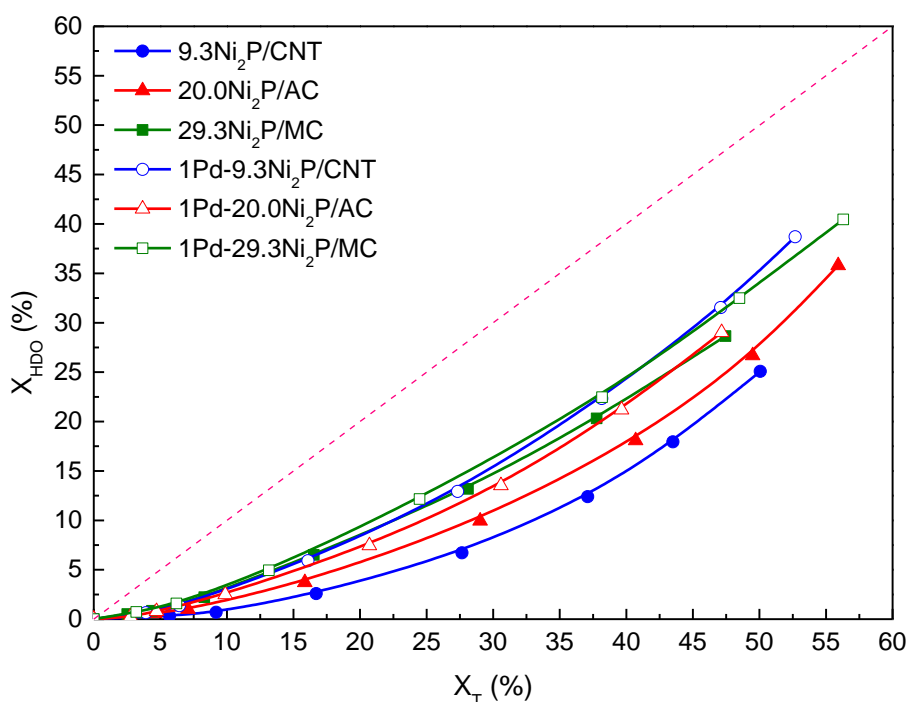
**Tabela 5.6 – Valores de taxa de reação e TOF para os catalisadores avaliados na reação de HDO do guaiacol a 300 °C e 30 bar (H<sub>2</sub>).**

Catalisador	Taxa de Reação		TOF (s <sup>-1</sup> )
	Massa de Catalisador (x10 <sup>6</sup> mol g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	Massa de Ni <sub>2</sub> P (x10 <sup>6</sup> mol g <sub>Ni<sub>2</sub>P</sub> <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	
9.3Ni <sub>2</sub> P/CNT	3,9	41,8	0,31
20.0Ni <sub>2</sub> P/AC	4,9	24,6	0,26
29.3Ni <sub>2</sub> P/MC	4,9	16,7	0,42
1Pd-9.3Ni <sub>2</sub> P/CNT	4,1	44,2	0,10
1Pd-20.0Ni <sub>2</sub> P/AC	4,6	23,2	0,25
1Pd-29.3Ni <sub>2</sub> P/MC	4,8	16,5	0,10

Considerando que o guaiacol é uma molécula que pode ser convertida por diferentes rotas e que nem todas elas resultam na remoção dos seus dois átomos de oxigênio, uma das maneiras de avaliar o caráter desoxigenante de um determinado catalisador é comparar a evolução da conversão total (X<sub>T</sub>) e da conversão HDO (X<sub>HDO</sub>)

ao longo da reação. A primeira é definida como a conversão do guaiacol em qualquer tipo de produto, seja ele totalmente desoxigenado (e.g. benzeno), parcialmente desoxigenado (e.g. fenol) ou não desoxigenado (e.g. metoxicicloexanol). Já o segundo considera apenas a conversão do guaiacol em produtos totalmente desoxigenados.

As curvas de evolução de conversão total e conversão HDO são apresentadas na Figura 5.9. Como pode ser visto, as curvas dos catalisadores 9.3Ni<sub>2</sub>P/CNT e 20.0Ni<sub>2</sub>P/AC encontram-se abaixo das demais. Estes resultados indicam que o aumento do caráter desoxigenante segue a ordem 9.3Ni<sub>2</sub>P/CNT < 20.0Ni<sub>2</sub>P/AC < 29.3Ni<sub>2</sub>P/MC para os catalisadores sem Pd e que a mesma seria mais ou menos equivalente para os catalisadores com Pd.



**Figura 5.9 – Relação entre conversão HDO ( $X_{HDO}$ ) e conversão total ( $X_T$ ). Linhas de tendência foram adicionadas apenas para guiar os olhos.**

Na Figura 5.10 são apresentados os gráficos de seletividade para os principais produtos obtidos nos testes catalíticos. Levando em consideração o valor inicial de seletividade (extrapolação da curva para o ponto de conversão igual a zero), é possível determinar se o composto foi obtido a partir da conversão direta do guaiacol (produto primário: seletividade maior do que zero) ou de reações subsequentes (produtos secundários, terciários, etc.: seletividade igual a zero). Com base nos resultados, os produtos primários de reação são 3: fenol (rota de desmetoxilação –

DMO), anisol (rota de desoxigenação direta – DDO) e metoxicicloexanol (rota de hidrogenação – HYD). Além destes, foram obtidos também metanol (resultante da remoção do grupamento metoxi do guaiacol), cicloexanol (intermediário que é formado e consumido ao longo da reação), benzeno e cicloexano (produtos finais de reação). Os demais produtos formados apresentaram níveis de seletividade abaixo de 10 % e suas curvas são apresentadas na Figura C7 do APÊNDICE C.

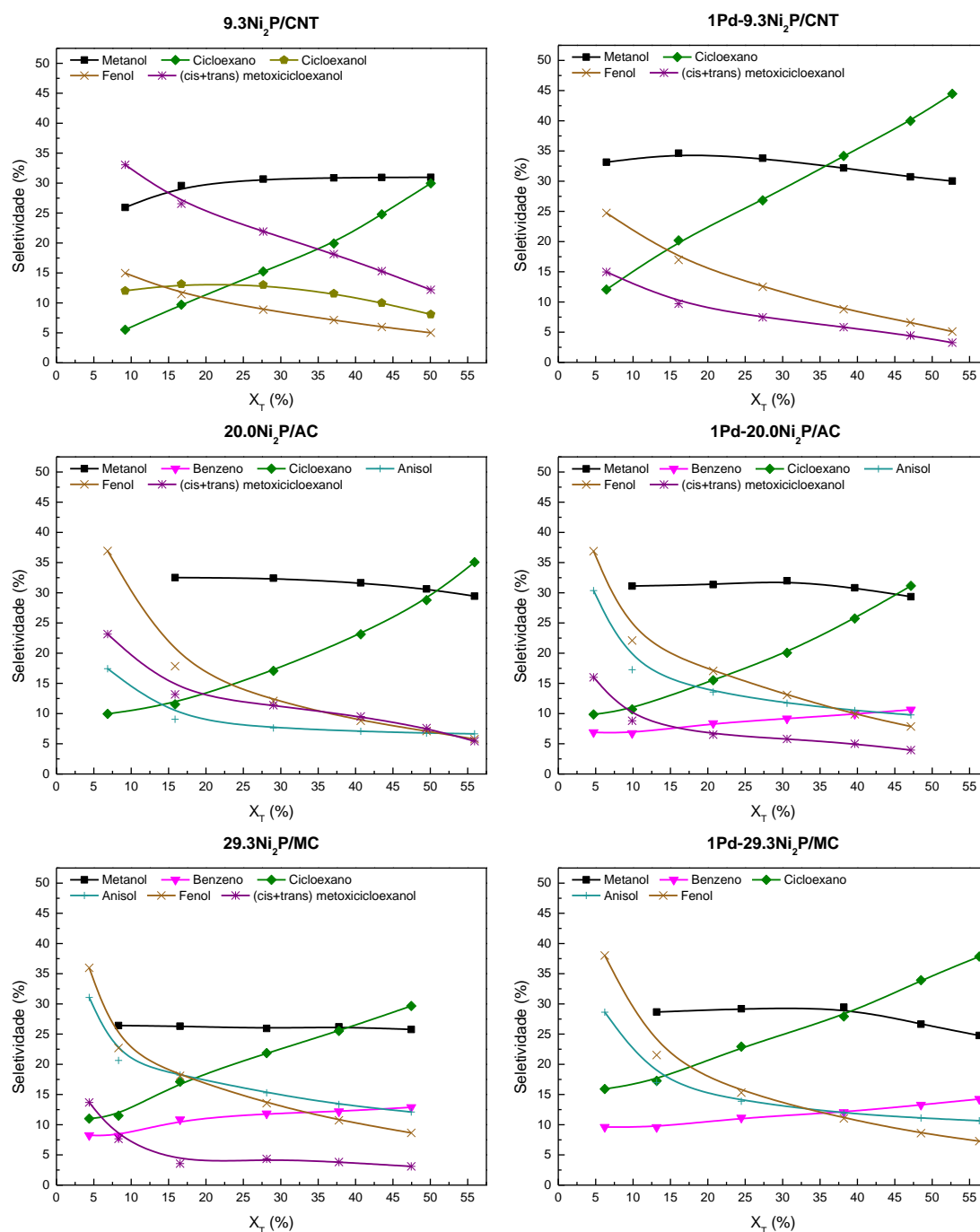


Figura 5.10 – Gráficos de seletividade para os principais produtos obtidos na reação de HDO do guaiacol a 300 °C e 30 bar (H<sub>2</sub>).

A análise da Figura 5.10 revela que, para as amostras sem Pd, as curvas de seletividade são relativamente distintas entre si. O catalisador 9.3Ni<sub>2</sub>P/CNT apresenta um forte caráter hidrogenante, visto que seu principal produto primário (metoxicicloexanol) é obtido pela rota de HYD. O catalisador 29.3Ni<sub>2</sub>P/MC, em contrapartida, foi o que apresentou o maior caráter desoxigenante: a seletividade a metoxicicloexanol foi significativamente mais baixa e a seletividade a benzeno foi superior a 10 %. Já o catalisador 20.0Ni<sub>2</sub>P/AC apresenta um caráter intermediário em termos de poder hidrogenante/desoxigenante, visto que apresenta uma menor seletividade a metoxicicloexanol que o 9.3Ni<sub>2</sub>P/CNT e seletividade a benzeno abaixo de 10 %. Além disso, o aumento da seletividade a anisol segue a mesma tendência de aumento do caráter desoxigenante dos catalisadores: 9.3Ni<sub>2</sub>P/CNT < 20.0Ni<sub>2</sub>P/AC < 29.3Ni<sub>2</sub>P/MC.

Para os catalisadores contendo Pd observou-se, em relação às amostras sem paládio, que além de haver uma diminuição da conversão do guaiacol pela rota de HYD também houve mudança nos valores de seletividade dos principais produtos de reação (Figura 5.9). O catalisador 1Pd-9.3Ni<sub>2</sub>P/CNT apresentou aumento dos valores de seletividade a fenol e cicloexano e uma diminuição na seletividade a cicloexanol. Para o catalisador 1Pd-20.0Ni<sub>2</sub>P/AC houve aumento das seletividades a anisol e benzeno. Por fim, para o catalisador 1Pd-29.3Ni<sub>2</sub>P/MC, os valores das seletividades a fenol e anisol não apresentaram variações significativas, porém houve um aumento do valor de seletividade a cicloexano.

## 5.4. Discussão

A análise dos resultados apresentados permite concluir que, por terem naturezas distintas, os três suportes de carbono possuem propriedades físicas, químicas e texturais diferentes. O CNT é o suporte com maior cristalinidade (Figura 5.1), ordenamento (Figura 5.2) e menor quantidade e variedade de grupamentos oxigenados (Figura 5.4 e Tabela 5.2). O AC é o suporte com maior microporosidade (Tabela 5.1) e maior quantidade de grupamentos oxigenados (Tabela 5.2). Já o MC é o suporte com maiores valores de área e volume de mesoporos (Tabela 5.1). Estes resultados e as diferenças observadas na caracterização dos catalisadores e avaliação catalítica mostram que a natureza do

carbono empregado como suporte influencia a natureza dos produtos formados, conforme será discutido posteriormente. Em outras palavras: diferentes suportes apresentam diferentes interações com o fosfato de níquel, o que resulta em diferentes rotas de reação e, conseqüentemente, diferentes distribuições de produtos.

Os resultados de TPR mostram que a interação entre o fosfato de níquel e o suporte foi menor para as amostras suportadas em CNT, pois estas apresentaram as menores temperaturas de redução. Com efeito, enquanto a amostra  $9.3\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{CNT}$  apresentou um máximo de redução localizado em  $496\text{ }^\circ\text{C}$ , as suportadas em AC e MC ( $20\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{AC}$  e  $29.3\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{MC}$ ) apresentaram máximos de redução localizados em  $514$  e  $533\text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente. Esses resultados permitiriam concluir que a força de interação entre o fosfato e o seu respectivo suporte segue a ordem  $\text{CNT} < \text{AC} < \text{MC}$ . Entretanto, se o experimento de TPR é efetuado empregando-se a mesma massa de fase ativa (ver Figura C2 do APÊNDICE C), percebe-se claramente que as temperaturas dos máximos de redução de AC e MC são semelhantes ( $514$  e  $510\text{ }^\circ\text{C}$ ) e que a temperatura do máximo de redução de CNT é claramente inferior ( $489\text{ }^\circ\text{C}$ ). Isto confirma a conclusão de que a interação do fosfato com o suporte é menor para o CNT.

Alguns trabalhos da literatura reportam que o comportamento diferenciado de catalisadores suportados em CNT está relacionado às suas propriedades eletrônicas únicas [46-48]. Por exemplo, de maneira semelhante ao observado neste trabalho (menores temperaturas de redução para as amostras suportadas em CNT – Figura 5.5 e Figura C2), Ma *et al.* [49] verificaram que as temperaturas de redução de nanopartículas de NiO suportadas em CNT eram inferiores às de redução de NiO mássico. Esses autores verificaram ainda que a localização das nanopartículas, *i.e.*, dentro ou fora dos CNT, influencia no valor do máximo de redução, com as partículas depositadas dentro dos CNT apresentando um valor mais alto do que as depositadas nas suas paredes externas. Como a Figura 5.7 mostra claramente que há partículas de  $\text{Ni}_2\text{P}$  depositadas tanto no interior quanto nas camadas externas dos CNT, então se pode concluir que, no valor do máximo de redução observado para a amostra  $9.3\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{CNT}$ , há uma contribuição da redução dos dois tipos de partículas. Entretanto, a análise dessa mesma figura sugere que há um maior número de partículas externas do que internas indicando, portanto, que este tipo de partícula contribui mais para o valor do máximo de redução observado.

A interação entre as partículas de  $\text{Ni}_2\text{P}$  e os CNT ocorre devido à formação de uma ligação química efetiva onde há a transferência dos elétrons existentes nas

paredes externas dos nanotubos [49] para as partículas de Ni<sub>2</sub>P. Se as paredes externas dos nanotubos transferem elétrons para as partículas de Ni<sub>2</sub>P, então é plausível assumir que estas passem a apresentar um caráter mais eletronegativo do que quando presentes em outros suportes.

Essa suposição explica os resultados de TPD de CO, onde se observa que as temperaturas de dessorção dos picos atribuídos às espécies Ni(1) e Ni(2) foram mais altas para os catalisadores suportados no CNT. Com efeito, considerando-se que a quimissorção de CO ocorre pela doação simultânea de elétrons do orbital molecular 5σ do CO para o orbital *d* do Ni e retrodoação de elétrons do orbital *d* para o orbital 2π\* do CO [50,51], então quanto mais elétrons forem retrodoados para o orbital antiligante 2π\* mais forte será a ligação entre o CO e a partícula de Ni<sub>2</sub>P. Considerando que as partículas externas de Ni<sub>2</sub>P doam menos elétrons para formar a ligação com os CNT, então se pode supor que os elétrons disponíveis sejam retrodoados para o orbital antiligante 2π\* do CO. Deste modo, um maior número de elétrons retrodoados para o orbital antiligante 2π\* do CO faz com que a quimissorção do CO nas partículas de Ni<sub>2</sub>P depositadas externamente no CNT seja mais forte e que, desta forma, a dessorção ocorra em temperaturas mais elevadas, conforme foi efetivamente observado.

Outro aspecto relevante sobre a natureza do suporte diz respeito aos grupamentos superficiais, já que estes podem funcionar tanto como centros de ancoragem para a fase ativa quanto efetivamente como sítios ativos na reação. Sobre o primeiro aspecto, os resultados de quimissorção de CO mostram que há uma relação entre a quantidade de CO quimissorvido por massa de fase ativa e a quantidade de grupamentos presentes nos suportes (Figura C5 do APÊNDICE C) para os catalisadores com Pd. Considerando-se que as temperaturas de síntese empregadas nos catalisadores com (T = 550 °C) e sem Pd (T = 650 °C) e supondo que os grupamentos oxigenados tenham funcionado como centros de ancoragem para o fosfato de níquel, a seguinte hipótese pode ser levantada: as partículas de fosfato ligar-se-iam aos grupamentos oxigenados presentes na superfície do suporte por interações com os átomos de níquel. Dependendo da temperatura de redução, a interação fosfato de níquel-suporte pode ser quebrada levando à consequente sinterização das partículas de fosfato. Esta hipótese está de acordo com os resultados de tamanho de cristalito e partícula reportados na Tabela 5.4, já que as amostras sem Pd, por terem sido sintetizadas em uma temperatura superior (T = 650 °C) à das amostras com paládio (T = 550 °C), apresentam maiores tamanhos.

Para os catalisadores contendo Pd (reduzidos em uma temperatura mais baixa) foi observada uma relação inversamente proporcional entre a quimissorção de CO específica e a densidade de grupamentos superficiais específica,  $Gr_s$ . Este resultado indica, em outras palavras, que quanto maior a concentração de grupamentos superficiais em um determinado suporte, menor o valor de quimissorção CO. Isso pode ser explicado considerando que quanto maior o número de grupamentos superficiais, maior o número de átomos de Ni ancorados e, conseqüentemente, não disponíveis para quimissorver CO.

No caso dos catalisadores sem Pd, o aumento da temperatura de redução promove uma quebra total ou parcial dos pontos de ancoragem o que conduz a uma sinterização das partículas de  $Ni_2P$ . Neste caso, não se observa mais uma relação linear entre a quantidade de CO quimissorvido e o número específico grupamentos superficiais ( $Gr_s$ ), conforme pode ser visto na Figura C5 do APÊNDICE C.

Sobre a participação dos grupamentos funcionais na reação, é necessário considerar-se que nem todos estão presentes no catalisador reduzido. Com efeito, alguns dos grupamentos podem ser usados como centros de ancoragem e outros podem ser decompostos durante as etapas de tratamento térmico do precursor em He após a impregnação (500 °C / 6 h) e/ou durante a redução do precursor em  $H_2$ . Como pode ser visto em detalhes nos resultados apresentados na Figura C7 e Tabela C4 do APÊNDICE C, não há indícios de que a quantidade de grupamentos presentes nos catalisadores reduzidos sem Pd seja, em relação ao suporte original, significativa. Além disso, o aparente indício de aumento na quantidade de grupamentos para todos os catalisadores reduzidos com Pd (tendência esperada, dada a menor temperatura de redução) não explica porque houve mudança nos perfis de seletividade dos catalisadores suportados no CNT e no AC enquanto os perfis do catalisador suportado no MC se mantiveram praticamente inalterados. Portanto, tendo por base os resultados obtidos neste trabalho, não é possível estabelecer uma relação direta entre a atividade catalítica e a presença dos grupamentos oxigenados nos suportes.

O último aspecto relevante em relação à natureza dos suportes está relacionado às suas propriedades texturais. Enquanto o AC se destaca, em relação aos demais suportes, pelos elevados valores de microporosidade, o MC se caracteriza por apresentar elevados valores de volume e área de mesoporos. Estas propriedades impactam diretamente no tamanho das partículas de  $Ni_2P$  formadas conforme discutido a seguir.

Ao se comparar os gráficos de distribuição de diâmetro de poro apresentados na Figura C1 do APÊNDICE C com os volumes de poro reportados na Tabela 5.1, nota-se que os valores de diâmetro e volume de poro do AC são menores do que os dos demais suportes (isso pode ser percebido mais claramente na Figura C8 do APÊNDICE C). Considerando-se que todos os catalisadores foram sintetizados de modo a terem a mesma densidade superficial de átomos de níquel, os resultados de DRX e HR-TEM mostram que a incorporação da fase ativa ao AC foi acompanhada de fenômenos de aglomeração mais intensos do que nos outros suportes. De fato, quando se analisam os valores de tamanho de partícula calculados por DRX (Tabela 5.4) ou pela média aritmética das partículas contadas por HR-TEM (Tabela C3 do APÊNDICE C), o que se observa nas duas séries de catalisadores (com e sem Pd) é que os diâmetros obtidos para o AC são significativamente maiores do que para os demais.

Os diâmetros de partícula de  $\text{Ni}_2\text{P}$  obtidos para o CNT e o MC estão próximos ou abaixo dos seus respectivos valores de diâmetro de poro, sugerindo que as mesmas podem estar localizadas no interior dos poros. Uma evidência que reforça que as partículas podem, de fato, estar localizadas no interior dos poros é o seu formato. Com efeito, as partículas localizadas no interior dos canais dos nanotubos de carbono apresentam um formato de bastão (ver *inset* da micrografia da amostra  $9.3\text{Ni}_2\text{P}/\text{CNT}$ , Figura 5.7). Já as partículas localizadas na parede externa do nanotubo apresentam uma geometria esférica.

Comparando a morfologia das partículas suportadas no AC ( $D_p$  médio próximo ao menor  $D_p$  do CNT) e no MC ( $D_p$  médio próximo ao maior  $D_p$  do CNT), é possível observar que o percentual de partículas com formato não esférico é maior no AC (17,5 %) do que no MC (9,3 %). Isto indica que a aglomeração no primeiro foi maior do que no segundo. A adição de Pd e diminuição da temperatura de síntese conduziram não só a uma diminuição do tamanho das partículas de  $\text{Ni}_2\text{P}$ , mas também a uma diminuição de partículas com morfologia não esférica para o AC (14,5 %) e o MC (1,8 %). Constata-se que a diminuição de partículas de formato não esférico devido à adição de Pd foi mais significativa para o MC do que para o AC, sugerindo que a aglomeração de partículas está diretamente relacionada à microporosidade do AC.

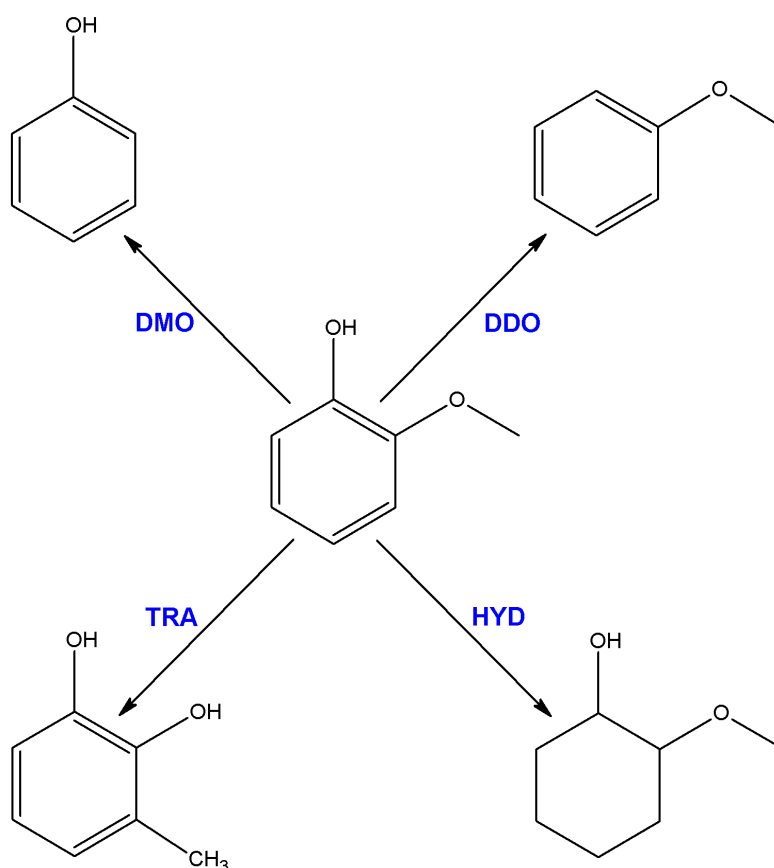
Os resultados apresentados na Tabela 5.6 não permitem indicar qual dos catalisadores, com ou sem paládio, é o mais ativo, já que os valores de taxa inicial são bastante semelhantes. Por outro lado, os resultados de seletividade (Figura 5.10) indicam que os efeitos da natureza do suporte e da adição de Pd sobre a rota de



reação são bem distintos. Com efeito, a transformação do guaiacol quando conduzida em pressão atmosférica empregando fosfeto de níquel suportado em sílica pode ocorrer segundo várias rotas [52] e formar vários produtos primários. A saber:

- i. Desmetoxilação (DMO) com formação de fenol;
- ii. Desoxigenação direta (DDO) com formação de anisol;
- iii. Hidrogenação (HYD) com formação de metoxicicloexanol;
- iv. Transalquilação (TRA) com formação de 3-metilcatecol.

Esquemáticamente:



**Figura 5.11 – Possíveis rotas de conversão direta do guaiacol e seus respectivos produtos primários.**

Uma vez que o único produto oriundo da rota de transalquilação (o-cresol) foi observado com seletividades inferiores a 1 %, esta rota não será considerada na discussão que se segue.

Nota-se, por exemplo, nos catalisadores sem Pd, que o aumento do teor da fase ativa (CNT < AC < MC) é acompanhado por uma diminuição do produto primário da rota de hidrogenação, o metoxicicloexanol. O mesmo efeito de diminuição da seletividade do produto primário da rota de hidrogenação também foi observado para os catalisadores com paládio, o que, a princípio, parece ser uma contradição já que seria de se esperar que a presença do metal nobre favorecesse a rota de hidrogenação. No entanto, em trabalhos anteriores foi mostrado que isto não acontece, pois, após a etapa de redução, o paládio é recoberto e/ou migra para o interior do Ni<sub>2</sub>P e, deste modo, não se encontra disponível para a reação [29,31].

A extrapolação dos valores de seletividade dos produtos formados para a conversão nula (Figura 5.10) permite estabelecer quem são os produtos primários, secundários e finais de reação. Além disso, a comparação das seletividades iniciais dos produtos primários obtidas para cada um dos catalisadores permite observar que o suporte desempenha um importante papel sobre a rota de reação. Para o catalisador 9.3Ni<sub>2</sub>P/CNT, os produtos primários de reação são o metoxicicloexanol ( $\cong$  35 %), fenol (15 %) e anisol (5 %), oriundos das rotas de HYD, DMO e DDO, respectivamente. Já para o catalisador 20.0Ni<sub>2</sub>P/AC observa-se uma inversão entre os valores iniciais de seletividade de metoxicicloexanol e fenol, sendo a ordem dos produtos primários de reação *fenol* ( $\cong$  40 %) > *metoxiciclohexanol* ( $\cong$  24 %) > *anisol* ( $\cong$  20 %). Finalmente, para o catalisador 29.3Ni<sub>2</sub>P/MC observa-se uma inversão dos valores de seletividade inicial entre metoxicicloexanol e anisol, sendo a ordem para este catalisador *fenol* ( $\cong$  38 %) > *anisol* ( $\cong$  32 %) > *metoxicicloexanol* ( $\cong$  15 %).

Quando o perfil de seletividade de cada um dos produtos primários de cada catalisador sem Pd é comparado com o do seu respectivo catalisador com Pd, verifica-se que a adição do metal nobre conduziu a uma supressão da rota de HYD e consequente aumento das rotas de DMO e DDO. A Tabela 5.7 sumariza as variações dos valores de seletividade dos produtos primários das rotas observadas neste trabalho. Fica claro que a adição de paládio conduz, independentemente do suporte analisado, não só à supressão da formação de metoxicicloexanol, mas também ao aumento da formação de fenol e anisol. Além disso, também se pode observar o efeito do suporte sobre a seletividade dos produtos de reação: o CNT é o suporte que apresenta os valores mais elevados de seletividade do produto primário da rota de HYD (metoxicicloexanol), o AC apresenta as maiores seletividades ao produto primário da rota de DMO (fenol) e, finalmente, o MC apresenta as maiores seletividades ao produto primário da rota de DDO (anisol).

**Tabela 5.7 – Seletividade dos produtos primários das rotas de hidrogenação (HYD), desmetoxilação (DMO) e desoxigenação direta (DDO) para os diferentes suportes com presença ou não de paládio.**

Produto de Reação	Seletividade (%) <sup>a</sup>					
	CNT		AC		MC	
	Sem Pd	Com Pd	Sem Pd	Com Pd	Sem Pd	Com Pd
Metoxicicloexanol (HYD)	35	15	24	14	15	8
Fenol (DMO)	15	25	40	40	36	39
Anisol (DDO)	5	10	20	30	32	34

<sup>a</sup> Valores para conversão de guaiacol ( $X_T$ ) igual a 5 %.

Poderia ser levantada a hipótese de que as diferenças observadas nos valores de seletividade dos produtos primários de reação pudessem estar relacionadas aos diferentes teores empregados e não a um efeito do suporte conforme sugerido. A hipótese de que as variações observadas nos valores de seletividade não podem estar relacionadas ao teor da fase ativa pode ser descartada quando se considera que o tamanho de partícula é semelhante, nas amostras sem paládio.

A supressão na formação de metoxicicloexanol (utilização do AC ou MC como suporte ou quando se adiciona paládio) não implica em dizer que os catalisadores deixam de possuir caráter hidrogenante. Com efeito, analisando as possíveis rotas de transformação do guaiacol quando se emprega  $Ni_2P$  suportado em carvão ativo (Figura 5.12) [31], é possível observar que a supressão da rota de HYD do guaiacol a metoxicicloexanol não implica necessariamente na obtenção de uma menor quantidade de produtos finais insaturados. Em outras palavras: o fato de que o suporte e/ou a adição de paládio conduzam a uma supressão da formação de metoxicicloexanol não significa que os produtos intermediários formados nas outras rotas de reação não possam ser hidrogenados.



enquanto no AC houve um aumento do caráter desoxigenante, no MC houve uma pequena diminuição, ou seja, aumento do caráter hidrogenante.

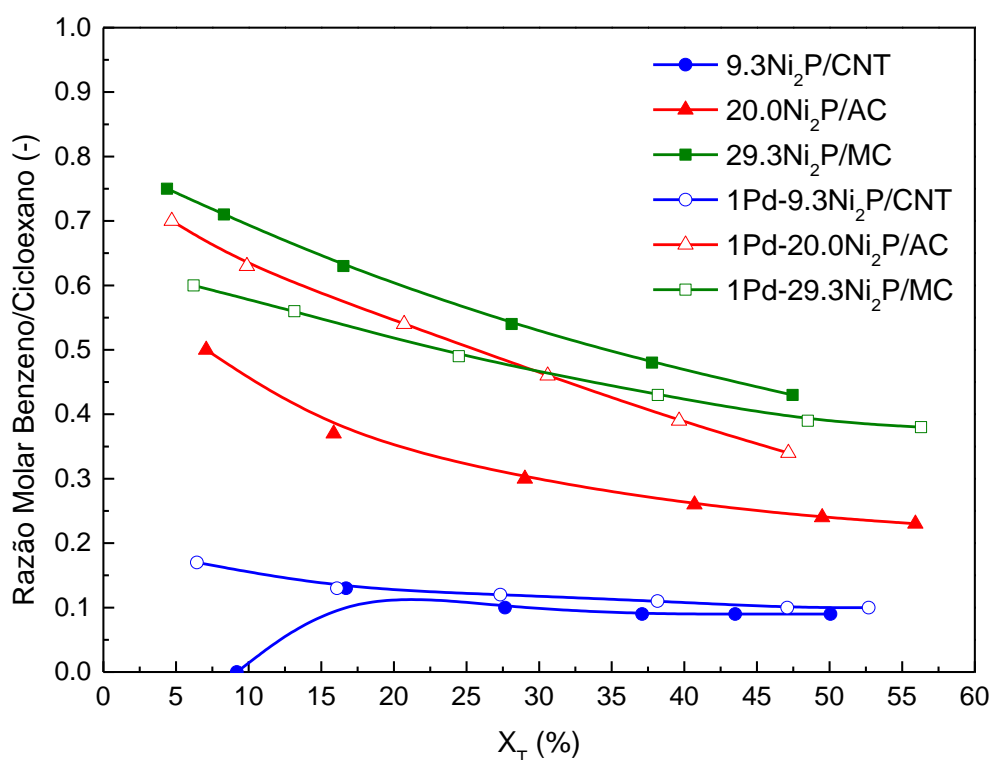


Figura 5.13 – Curvas de razão molar benzeno/cicloexano em função da conversão total para a reação de HDO do guaiacol com os catalisadores reduzidos.

Se por um lado a natureza do suporte carbonoso e/ou a adição de Pd não causa nenhuma modificação sobre a performance do Ni<sub>2</sub>P na reação de HDO do guaiacol, por outro as rotas de reação são afetadas de forma significativa. O CNT foi o suporte que promoveu um aumento mais significativo do caráter hidrogenante do Ni<sub>2</sub>P, o qual foi mantido mesmo após a adição de Pd. No outro extremo, o MC foi o suporte para o qual o Ni<sub>2</sub>P apresentou o maior caráter desoxigenante, o qual foi parcialmente perdido após a adição de Pd. Já o AC foi o suporte no qual o Ni<sub>2</sub>P apresentou um caráter desoxigenante intermediário entre o CNT e o MC, mas foi o único no qual o efeito do Pd promoveu realmente uma melhoria no seu caráter desoxigenante.

## 5.5. Conclusões

Este trabalho mostrou que a natureza do material de carbono usado como suporte afeta as propriedades físico-químicas do fosfeto de níquel suportado em carbono ( $\text{Ni}_2\text{P}/\text{C}$ ), o que resulta em mudanças nas rotas de reação da hidrodessoxigenação (HDO) do guaiacol.

Para o  $\text{Ni}_2\text{P}$  suportado no CNT observou-se uma menor temperatura de redução do precursor, o que pode ser associado às propriedades eletrônicas únicas dos nanotubos. Além disso, o catalisador  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{CNT}$  apresentou um maior caráter hidrogenante que os outros catalisadores. Ao empregar o MC como suporte, houve um aumento significativo no caráter desoxigenante do  $\text{Ni}_2\text{P}$ , mesmo com valores de quimissorção de CO e diâmetros de cristalito muito semelhantes aos do  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{CNT}$ . Por fim, o uso do AC como suporte levou a uma mudança relevante na distribuição dos tamanhos de partícula de  $\text{Ni}_2\text{P}$  em relação aos demais suportes e a um caráter desoxigenante intermediário entre os observados nos demais suportes.

Independentemente do suporte utilizado, a adição de Pd ao fosfato precursor foi capaz de promover a redução da temperatura de síntese do  $\text{Ni}_2\text{P}$ . Este efeito foi tão mais intenso quanto menor a área específica dos suportes. Se por um lado a adição de paládio não promoveu modificações significativas na atividade dos catalisadores, por outro promoveu a supressão da rota de hidrogenação (HYD) do guaiacol a metoxicicloexanol. Apesar deste resultado ter sido comum a todos os catalisadores preparados, a mudança do suporte levou a efeitos distintos no caráter hidrogenante/desoxigenante global de cada catalisador: o  $\text{Ni}_2\text{P}$  suportado no AC apresentou um aumento no caráter desoxigenante (maiores valores de razão benzeno/cicloexano em relação ao respectivo catalisador sem Pd); o  $\text{Ni}_2\text{P}$  suportado no CNT manteve o mesmo caráter hidrogenante forte (valores da razão benzeno/cicloexano iguais ao do catalisador sem Pd); o  $\text{Ni}_2\text{P}$  suportado no MC apresentou uma pequena queda de caráter desoxigenante em relação ao catalisador sem Pd (pequena queda nos valores de razão benzeno/cicloexano). Assim, é possível controlar a rota de reação pela escolha do suporte adequado.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Tecnológico (CNPq) pelo suporte financeiro.

## Material Complementar

Os dados complementares associados com este capítulo encontram-se no APÊNDICE C.

## Referências Bibliográficas

- [1] W. R. A. M. Robinson, J. N. M. Van Gestel, T. I. Korányi, S. Eijsbouts, A. M. Van Der Kraan, J. A. R. Van Veen, V. H. J. De Beer, *J. Catal.* **1996**, *161*, 539-550.
- [2] W. Li, B. Dhandapani, S. T. Oyama, *Chem. Lett.* **1998**, *3*, 207-208.
- [3] A. V. Bridgwater, *Chem. Eng. J.* **2003**, *91*, 87-102.
- [4] S. Czernik, A. V. Bridgwater, *Energy & Fuels* **2004**, *18*, 590-598.
- [5] G. W. Huber, S. Iborra, A. Corma, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4044-4098.
- [6] D. A. Bulushev, J. R. H. Ross, *Catal. Today* **2011**, *171*, 1-13.
- [7] E. Butler, G. Devlin, D. Meier, K. McDonnell, *Renew. and Sustainable Energy Rev.* **2011**, *15*, 4171-4186.
- [8] Q. Bu, H. Lei, A. H. Zacher, L. Wang, S. Ren, J. Liang, Y. Wei, Y. Liu, J. Tang, Q. Zhang, R. Ruan, *Bioresource Technology* **2012**, *124*, 470-477.
- [9] E. Furimsky, *Catal. Today* **2013**, *217*, 13-56.
- [10] D. A. Ruddy, J. A. Schaidle, J. R. Ferrell III, J. Wang, L. Moens, J. E. Hensley, *Green Chem.* **2014**, *16*, 454-490.
- [11] E. G. Baker, D. C. Elliott, in: E.J. Soltes, T.A. Milne (Eds.), *Pyrolysis Oils from Biomass*, American Chemical Society, 1988, p. 228.
- [12] H. Zhao, D. Li, P. Bui, S. T. Oyama, *App. Catal. A: Gen.* **2011**, *391*, 305-310.

- [13] X. Wang, P. Clark, S. T. Oyama, *J. Catal.* **2002**, *208*, 321-331.
- [14] J. A. Rodriguez, J. Y. Kim, J. C. Hanson, S. J. Sawhill, M. E. Bussell, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 6276-6285.
- [15] S. T. Oyama, *J. Catal.* **2003**, *216*, 343-352.
- [16] S. T. Oyama, T. Gott, H. Zhao, Y. K. Lee, *Catal. Today* **2009**, *143*, 94-107.
- [17] A. Infantes-Molina, J. A. Cecilia, B. Paweleca, J. L. G. Fierro, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, *Appl. Catal. A: Gen.* **2010**, *390*, 253-263.
- [18] K. Li, J. Wang, J. Chen, *Energy Fuels* **2011**, *25*, 854-863.
- [19] R. Prins, M. E. Bussell, *Catal. Lett.* **2012**, *142* (12), 1413-1436.
- [20] S. K. Wu, P. C. Lai, Y. C. Lin, H. P. Wan, H. T. Lee, Y. H. Chang, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2013**, *1*, 349-358.
- [21] J. A. Cecilia, A. Infantes-Molina, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, S. T. Oyama, *Appl. Catal. B: Environ.* **2013**, *136-137*, 140-149.
- [22] J. Chen, H. Shi, L. Li, K. Li, *Appl. Catal. B: Environ.* **2014**, *144*, 870-884.
- [23] Y. Shu, S. T. Oyama, *Carbon* **2005**, *43*, 1517-1532.
- [24] S. Yang, R. Prins, *Chem. Commun.* **2005**, *33*, 4178-4180.
- [25] S. Yang, C. Liang, R. Prins, *J. Catal.* **2006**, *241*, 465-469.
- [26] S. Carenco, I. Resa, X. Le Goff, P. Le Floch, N. Mézailles, *Chem. Commun.* **2008**, *22*, 2568-2570.
- [27] J. Guan, Y. Wang, M. Qin, Y. Yang, X. Li, A. Wang, *J. Solid State Chem.* **2009**, *182*, 1550-1555.
- [28] Q. Guan, W. Li, M. Zhang, K. Tao, *J. Catal.* **2009**, *263*, 1-3.
- [29] V. Teixeira da Silva, L. A. Sousa, R. M. Amorim, L. Andrini, S. J. A. Figueroa, F. G. Requejo, F. C. Vicentini, *J. Catal.* **2011**, *279*, 88-102.
- [30] P. Bui, J. A. Cecilia, S. T. Oyama, A. Takagaki, A. Infantes-Molina, H. Zhao, D. Li, E. Rodríguez-Castellón, A. J. López, *J. Catal.* **2012**, *294*, 184-198.
- [31] L. F. Feitosa, G. Berhault, D. Laurenti, T. E. Davies, V. Teixeira da Silva, *J. Catal.* **2016**, *340*, 154-165.
- [32] V. N. Bui, G. Toussaint, D. Laurenti, C. Mirodatos, C. Geantet, *Catal. Today* **2009**, *143*, 172-178.



- [33] V. N. Bui, D. Laurenti, P. Delichère, C. Geantet, *App. Catal. B: Environ.* **2011**, *101* (2011) 246-255.
- [34] C. Sepúlveda, N. Escalona, R. García, D. Laurenti, M. Vrinat, *Catal. Today* **2012**, *195*, 101-105.
- [35] M. V. Bykova, D. Y. Ermakov, V. V. Kaichev, O. A. Bulavchenko, A. A. Saraev, M. Y. Lebedev, V. A. Yakovlev, *App. Catal. B: Environ.* **2012**, *113-114*, 296-307.
- [36] J. Sun, A. M. Karim, H. Zhang, L. Kovarik, X. S. Li, A. J. Hensley, J.-S. McEwen, Y. Wang, *J. Catal.* **2013**, *306*, 47-57.
- [37] D. Gao, C. Schweitzer, H. T. Hwang, A. Varma, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 18658-18667.
- [38] S. T. Oyama, T. Onkawa, A. Takagaki, R. Kikuchi, S. Hosokai, Y. Suzuki, K. K. Bando, *Top. Catal.* **2015**, *58*, 201-210.
- [39] L. Chen, J. Xin, L. Ni, H. Dong, D. Yan, X. Lu, S. Zhang, *Green Chem.* **2016**, *18*, 2341-2352.
- [40] A. C. Ferrari, J. Robertson, *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, 14095-14107.
- [41] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, *Pure & Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603-619.
- [42] J. L. Figueiredo, M. F. R. Pereira, M. M. A. Freitas, J. J. M. Órfão, *Carbon* **1999**, *37*, 1379-1389.
- [43] J.-H. Zhou, Z.-J. Sui, J. Zhu, P. Li, D. Chen, Y.-C. Dai, W.-K. Yuan, *Carbon* **2007**, *45*, 785-796.
- [44] S. T. Oyama, X. Wang, Y.-K. Lee, K. Bando, F. G. Requejo, *J. Catal.* **2002**, *210*, 207-217.
- [45] S. T. Oyama, Y.-K. Lee, *J. Catal.* **2008**, *258*, 393-400.
- [46] Q. Ma, D. Wang, M. Wu, T. Zhao, Y. Yoneyama, N. Tsubaki, *Fuel* **2013**, *108*, 430-438.
- [47] X. Pan, Z. Fan, W. Chen, Y. Ding, H. Luo, X. Bao, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 507-511.
- [48] E. F. Mai, M. A. Machado, T. E. Davies, J. A. Lopez-Sanchez, V. Teixeira da Silva, *Green Chem.* **2014**, *16*, 4092-4097.
- [49] S. Guo, X. Pan, H. Gao, Z. Yang, J. Zhao, X. Bao, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 5379-5384.

- [50] P. Hu, D. A. King, M.-H. Lee, M. C. Payne, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *246*, 73-78.
- [51] B. Hammer, Y. Morikawa, J. K. Nørskov, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *76*, 2141-2144.
- [52] S.-K. Wu, P.-C. Lai, Y.-C. Lin, *Catal. Lett.* **2014**, *144*, 878-889.

# CAPÍTULO 6

## *Conclusões Gerais e Sugestões*

As conclusões gerais deste trabalho (comuns aos capítulos 3, 4 e 5) foram as seguintes:

1. Para haver a redução da temperatura de síntese do fosfeto de níquel pela adição de baixos teores de Pd ao precursor necessita de contato direto entre as partículas de precursor e metal nobre para acontecer. Quanto maior for o grau de contato, mais efetivo é o efeito do Pd.
2. Ao adicionar baixos teores de Pd aos precursores e reduzir a temperatura de síntese do  $\text{Ni}_2\text{P}$ , há uma supressão na rota de hidrogenação direta do guaiacol a metoxicicloexanol, indicando um aumento no caráter desoxigenante do fosfeto de níquel suportado em carbono.
3. As análises de TPD de CO se mostraram um método simples para avaliar a força e quantidade relativa dos dois tipos de sítios ativos de Ni presentes na estrutura cristalina da fase  $\text{Ni}_2\text{P}$ .
4. A comparação entre os resultados de TPD de CO e atividade catalítica mostraram ser possível correlacionar os resultados de seletividade obtidos com a força e/ou quantidade relativa dos sítios ativos tipo Ni(1) e Ni(2).
5. Apesar de adição de Pd e redução na temperatura de síntese terem mostrado efeitos na seletividade aos diferentes produtos de reação, não houve alteração significativa na atividade catalítica, já que os valores de TOF observados tiveram todos a mesma ordem de magnitude (a única exceção foi o catalisador 1Pd-10 $\text{Ni}_2\text{P}$ (I)/C, no capítulo 4, cujo valor de TOF foi uma ordem de magnitude abaixo dos demais).

Em relação ao estudo do efeito da fonte de Pd na redução da temperatura de síntese do fosfeto de níquel suportado em carbono (capítulo 3):

1. Cada fonte de metal nobre leva à obtenção de partículas de Pd com diferentes tamanhos e isso é determinante tanto na redução alcançada na temperatura de síntese quanto na quantidade de fosfato que é reduzida a temperatura mais baixa pelo efeito do Pd.
2. Partículas de Pd maiores levam mais tempo para serem recobertas pela fase  $Ni_2P$  formada durante a redução e a consequência disso é que elas conseguem reduzir uma maior quantidade de fosfato.
3. Partículas menores aprensetam uma maior dispersão e isso aumenta o grau de contato entre elas e as partículas de fosfato, levando uma maior redução na temperatura de síntese do fosfeto de níquel.
4. Apesar de as mudanças na redução da temperatura de síntese e na quantidade de fosfato reduzida pelo Pd terem sido diferentes para cada fonte de Pd testada, os efeitos observados na mudança da quantidade relativa dos sítios Ni(1) e Ni(2) e dos dados de seletividade foram os mesmos independentemente da fonte de Pd empregada.

Em relação ao estudo do efeito da natureza do precursor (fosfato x fosfito) na síntese e atividade catalítica (capítulo 4):

1. O uso do fosfito como precursor do fosfeto níquel suportado em carbono não apresentou mudanças relevantes na temperatura de redução em relação ao fosfato.
2. Os resultados de DRX in situ mostraram que as temperaturas finais de redução são semelhantes para o fosfato e fosfito, mas que o processo de redução de cada precursor é distinto, sendo observadas fases cristalinas intermediárias diferentes na redução e cada um deles.
3. Os resultados de TPD de CO dos catalisadores sem Pd indicaram que, de maneira geral, os sítios Ni(1) e/ou Ni(2) tendem a ser mais fracos (menor temperatura de dessorção) nos catalisadores obtidos a partir do fosfito do que naqueles obtidos a partir do fosfato, o que explica o maior caráter desoxigenante deles observados nos dados de seletividade.

4. Independentemente do precursor utilizado, os catalisadores com menor teor de fase ativa (10 % Ni<sub>2</sub>P) mostraram um menor caráter desoxigenante do que os respectivos catalisadores com maior teor de fase ativa (30 % Ni<sub>2</sub>P).
5. Apesar das diferenças observadas no processo de redução e seletividade para cada tipo de precursor, a atividade catalítica observada nos catalisadores sem Pd foi a mesma (valores de TOF com mesma ordem de magnitude) independentemente do precursor e teor de fase ativa empregados.
6. A adição de Pd aos fosfitos não promoveu uma maior de redução na temperatura de síntese do que a observada com os fosfatos. Além disso, foi observado que a adição de Pd levou à ocorrência de alguns efeitos negativos como a formação de uma fase ativa adicional (Ni<sub>5</sub>P<sub>4</sub>), sinterização das partículas de fase ativa, redução nas taxas de reação e, no caso do catalisador com 10 % Ni<sub>2</sub>P foi observado ainda uma redução de ordem de magnitude no valor de TOF.

Em relação ao estudo do efeito da natureza do suporte de carbono na síntese e atividade catalítica do Ni<sub>2</sub>P/C (capítulo 5):

1. As propriedades físico químicas do suporte de carbono empregado podem afetar não apenas a síntese da fase Ni<sub>2</sub>P e as propriedades dos catalisadores obtidos como o caráter desoxigenante dos mesmos. Foi possível obter desde de catalisadores com forte caráter hidrogenante (Ni<sub>2</sub>P suportado em nanotudos de carbono) a outros com maior caráter desoxigenante (Ni<sub>2</sub>P suportado em carbono mesoporoso).
2. Apesar de as diferenças de seletividade terem indicado mudanças no caráter desoxigenante para cada suporte, a atividade catalítica não foi alterada (valores de TOF com mesma ordem de magnitude).
3. Apesar de a supressão na rota de HYD direta do guaiacol ter sido observada para todos os catalisadores com a adição de Pd e redução da temperatura de síntese, as razões molares benzeno/cicloexano para a adição de Pd ao fosfato suportado em cada material de carbono mostraram que o caráter desoxigenante global foi afetado de maneira

distinta, indo desde à obtenção da mesma razão benzeno/cicloexano independentemente da presença ou não de Pd ( $\text{Ni}_2\text{P}$  suportado em nanotubos de carbono) a um aumento relevante na razão benzeno/cicloexano ( $\text{Ni}_2\text{P}$  suportado em carvão ativado).

Como sugestões para trabalhos futuros:

1. Avaliar o grau de redução dos catalisadores reduzidos com Pd em temperatura mais baixa e comparar com o do catalisador reduzido sem Pd a uma temperatura mais alta.
2. Estudar como o guaiacol se quimissorve no fosfeto de níquel suportado em carbono (ex.: DRIFTS).
3. Caracterizar os catalisadores reduzidos por XPS para verificar efeitos como o grau de redução na superfície e comparar a razão P/Ni mássica com a superficial.
4. Avaliar se a diminuição da razão P/Ni na síntese do fosfito de níquel afeta a temperatura de redução, a formação de fases cristalinas adicionais e/ou o caráter desoxigenante do catalisador reduzido.
5. Realizar testes de atividade catalítica em sistema contínuo para avaliar a estabilidade e a cinética das rotas de reação na hidrodessoxigenação do guaiacol no fosfeto de níquel suportado em carbono.
6. Realizar testes de atividade catalítica com cargas reais de bio-óleo empregando alguma das séries de catalisadores estudados.

# REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AKHTAR, J, AMIN, N. S., 2012, "A Review on Operating Parameters for Optimum Liquid Oil Yield in Biomass Pyrolysis", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 16, pp. 5101-5109.
- ALEXANDER A. M., HARGREAVES, J. S. J., 2010, "Alternative Catalytic Materials: Carbides, Nitrides, Phosphides and Amorphous Boron Alloys", *Chemical Society Reviews*, vol. 39, pp. 4388-4401.
- AMORIM, R. M., 2005, *Redução da Temperatura de Síntese do Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> por Adição de Paládio*, Dissertação de M.Sc., IME, Rio de Janeiro – Brasil.
- BAKER, E. G., ELLIOTT, D. C., 1988, "Catalytic Hydrotreating of Biomass-derived Oils". In: *Pyrolysis Oils From Biomass*, Chapter 21, pp. 228-240, American Chemical Society.
- BERHAULT, G., AFANASIEV, P., LOBOUÉ, H., GEANTET, C., CSERI, T., PICHON, C., GUILLOT-DEUDON, C., LAFOND, A., 2009, "In Situ XRD, XAS, and Magnetic Susceptibility Study of the Reduction of Ammonium Nickel Phosphate NiNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O into Nickel Phosphide", *Inorganic Chemistry*, vol. 48, pp. 2985-2992.
- BESSON, M., GALLEZOT, P., PINEL, C., 2014, "Conversion of Biomass into Chemicals over Metal Catalysts", *Chemical Reviews*, vol. 114, pp. 1827-1870.
- BNDES, 2008, *Bioetanol de Cana-de-açúcar: Energia para o Desenvolvimento Sustentável*, organização BNDES e CGEE, Rio de Janeiro.

- BNDES, *Ampliação da Produção de Etanol e Co-geração de Energia Elétrica*, 2003. Disponível em: [http://www.bndespar.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes\\_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/seminario/alcool\\_discussao.pdf](http://www.bndespar.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/seminario/alcool_discussao.pdf). Acessado em: 26 de Setembro de 2016, 02:39.
- BOERRIGTER, H., *Economy of Biomass-to-Liquids (BTL) plants - An engineering assessment*, 2006. Disponível em: <https://www.ecn.nl/docs/library/report/2006/c06019.pdf>. Acessado em: 26 de Setembro de 2016, 01:40.
- BP, *BP Statistical Review Of World Energy*, 2015. Disponível em: <https://www.bp.com/content/dam/bp/pdf/energy-economics/statistical-review-2015/bp-statistical-review-of-world-energy-2015-full-report.pdf>. Acessado em: 26 de Agosto de 2016, 00:12.
- BP, *Energy In Focus: BP Statistical Review Of World Energy*, 2004. Disponível em: [http://ingenierosdeminas.org/docu/documentos/statistical\\_review\\_of\\_world\\_ene\\_rgy\\_full\\_report\\_2004.pdf](http://ingenierosdeminas.org/docu/documentos/statistical_review_of_world_ene_rgy_full_report_2004.pdf). Acessado em: 25 de Setembro de 2016, 23:20.
- BRIDGWATER, A. V., 2003, "Renewable Fuels and Chemicals by Thermal Processing of Biomass", *Chemical Engineering Journal*, vol. 91, pp. 87-102.
- BU, Q., LEI, H., ZACHER, A. H., WANG, L., REN, S., LIANG, J., WEI, Y., LIU, Y., TANG, J., ZHANG, Q., RUAN, R., 2012, "A Review of Catalytic Hydrodeoxygenation of Lignin-derived Phenols from Biomass Pyrolysis", *Bioresource Technology*, vol. 124, pp. 470-477.
- BUI, P., CECILIA, J. A., OYAMA, S. T., TAKAGAKI, A., INFANTES-MOLINA, A, ZHAO, H., LI, D., RODRÍDUEZ-CASTELLÓN, E., LOPÉZ, A. J., 2012, "Studies of the Synthesis of Transition Metal Phosphides and their Activity in the Hydrodeoxygenation of a Biofuel Model Compound", *Journal of Catalysis*, vol. 294, pp. 184-198.



- BUI, V. N., TOUSSAINT, G., LAURENTI, D., MIRODATOS, C., GEANTET, C., 2009, "Co-processing of Pyrolysis Bio Oils and Gas Oil for New Generation of Bio-fuels: Hydrodeoxygenation of Guaiacol and SRGO Mixed Feed", *Catalysis Today*, vol. 143, pp. 172-178.
- BUI, V. N., LAURENTI, D., DELICHÈRE, P., GEANTET, C., 2011, "Hydrodeoxygenation of Guaiacol: Part II: Support Effect for CoMoS Catalysts on HDO Activity and Selectivity", *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 101, pp. 246-255.
- BULUSHEV, D. A., ROSS, J. R. H., 2011, "Catalysis for Conversion of Biomass to Fuels Via Pyrolysis and Gasification: A Review", *Catalysis Today*, vol. 171, pp. 1-13.
- BUTLER, E., DEVLIN, G., MEIER, D., McDONNELL, K., 2011, "A Review of Recent Laboratory Research and Commercial Developments in Fast Pyrolysis and Upgrading", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 15, pp. 4171-4186.
- BYKOVA, M. V., ERMAKOV, D. Y., KAICHEV, V. V., BULAVCHENKO, O. A., SARAEV, A. A., LEBEDEV, M. Y., YAKOVLEV, V. A., 2012, "Ni-based Sol-gel Catalysts as Promising Systems for Crude Bio-oil Upgrading: Guaiacol Hydrodeoxygenation Study", *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 113-114, pp. 296-307.
- BYKOVA, M. V., ZAVARUKHIN, S. G., TRUSOV, L. I., YAKOVLEV, V. A., 2013, "Guaiacol Hydrodeoxygenation Kinetics with Catalyst Deactivation Taken into Consideration", *Kinetics and Catalysis*, vol. 54, pp. 40-48.
- CARENCO, S., RESA, I., LE GOFF, X., LE FLOCH, P., MÉZAILLES, N., 2008, "White Phosphorus as Single Source of "P" in the Synthesis of Nickel Phosphide", *Chemical Communications*, pp. 2568-2570.
- CECILIA, J. A., INFANTES-MOLINA, A., RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E., JIMÉNEZ-LÓPEZ, A., OYAMA, S. T., 2013, "Oxygen-removal of Dibenzofuran as a Model Compound in Biomass Derived Bio-oil on Nickel Phosphide Catalysts: Role of Phosphorus", *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 136-137, pp. 140-149.

- CHEN, J., SHI, H., LI, L., LI, K., 2014, "Deoxygenation of Methyl Laurate as a Model Compound to Hydrocarbons on Transition Metal Phosphide Catalysts", *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 144, pp. 870-884.
- CHEN, L., XIN, J., NI, L., DONG, H., YAN, D., LU, X., ZHANG, S., 2016, "Conversion of Lignin Model Compounds under Mild Conditions in Pseudo-homogeneous Systems", *Green Chemistry*, vol. 18, pp. 2341-2352.
- CORMA, A., IBORRA, S., VELTY, A., 2007, "Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals", *Chemical Reviews*, vol. 107, pp. 2411-2502.
- CZERNIK, S., BRIDGWATER, A. V., 2004, "Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil", *Energy & Fuels*, vol. 18, pp. 590-598.
- DE SOUZA, P. M., RABELO-NETO, R. C., BORGES, L. E. P., JACOBS, G., DAVIS, B. H., GRAHAM, U. M., RESASCO, D. E., NORONHA, F. B., 2015, "Effect of Zirconia Morphology on Hydrodeoxygenation of Phenol over Pd/ZrO<sub>2</sub>", *ACS Catalysis*, vol. 5, pp. 7385-7398.
- ELLIOTT, D. C., 2007, "Historical Developments in Hydroprocessing Bio-oils", *Energy & Fuels*, vol. 21, pp. 1792-1815.
- ELLIOTT, D. C., HART, T. R., 2009, "Catalytic Hydroprocessing of Chemical Models for Bio-oil", *Energy & Fuels*, vol. 23, pp. 631-637.
- FAO, *Banco de dados da "Food and Agriculture Organization of the United Nations"*. Disponível em: <http://faostat.fao.org/site/567/default.aspx#ancor>. Acessado em: 26 de Setembro de 2016; 02:31.
- FEITOSA, L. F., BERHAULT, G., LAURENTI, D., DAVIES, T. E., TEIXEIRA DA SILVA, V., 2016, "Synthesis and Hydrodeoxygenation Activity of Ni<sub>2</sub>P/C – Effect of the Palladium Salt on Lowering the Nickel Phosphide Synthesis Temperature", *Journal of Catalysis*, vol. 340, pp. 154-165.
- FERRARI, A. C., ROBERTSON, J., 2000, "Interpretation of Raman Spectra of Disordered and Amorphous Carbon", *Physical Review B*, vol. 61, pp. 14095-14107.

- FIGUEIREDO, J. L., PEREIRA, M. F. R., FREITAS, M. M. A., ÓRFÃO, J. J. M., 1999, "Modification of the Surface Chemistry of Activated Carbons", *Carbon*, vol. 37, pp. 1379-1389.
- FURIMSKY, E., 2013, "Hydroprocessing Challenges in Biofuels Production", *Catalysis Today*, vol. 217, pp. 13-56.
- GAO, D., SCHWEITZER, C., HWANG, H. T., VARMA, A., 2014, "Conversion of Guaiacol on Noble Metal Catalysts: Reaction Performance and Deactivation Studies", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 53, pp. 18658-18667.
- GUAN, J., WANG, Y., QIN, M., YANG, Y., LI, X., WANG, A., 2009 a, "Synthesis of Transition-metal Phosphides from Oxidic Precursors by Reduction in Hydrogen Plasma", *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 182, pp. 1550-1555.
- GUAN, Q., LI, W., ZHANG, M., TAO, K., 2009 b, "Alternative Synthesis of Bulk and Supported Nickel Phosphide from the Thermal Decomposition of Hypophosphites", *Journal of Catalysis*, vol. 263, pp. 1-3.
- GUAN, Q., WAN, F., HAN, F., LIU, Z., LI, W., 2016, "Hydrodeoxygenation of Methyl Palmitate over MCM-41 Supported Nickel Phosphide Catalysts", *Catalysis Today*, vol. 259, pp. 467-473.
- GUO, S., PAN, X., GAO, H., YANG, Z., ZHAO, J., BAO, X., 2010, "Probing the Electronic Effect of Carbon Nanotubes in Catalysis: NH<sub>3</sub> Synthesis with Ru Nanoparticles", *Chemistry – A European Journal*, vol. 16, pp. 5379-5384.
- GUTIERREZ, A., KAILA, R. K., HONKELA, M. L., SLIOOR, R., KRAUSE, A. O. I., 2009, "Hydrodeoxygenation of Guaiacol on Noble Metal Catalysts", *Catalysis Today*, vol. 147, pp. 239-246.
- HAMMER, B., MORIKAWA, Y., NØRSKOV, J. K., 1996, "CO Chemisorption at Metal Surfaces and Overlayers", *Physical Review Letters*, vol. 76, pp. 2141-2144.

- HU, P., KING, D. A., LEE, M.-H., PAYNE, M. C., 1995, "Orbital Mixing in CO Chemisorption on Transition Metal Surfaces", *Chemical Physics Letters*, vol. 246, pp. 73-78.
- HUBER, G. W., IBORRA, S., CORMA, A., 2006, "Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering", *Chemical Reviews*, vol. 106, pp. 4044-4098.
- IEA, *Biofuels for Transport – An International Perspective*, 2004. Disponível em: <http://www.cti2000.it/Bionett/All-2004-004%20IEA%20biofuels%20report.pdf>. Acessado em: 26 de Setembro de 2016, 00:22.
- IEA, *From 1<sup>st</sup> to 2<sup>nd</sup> Generation Biofuel Technologies - An Overview of Current Industry and R&D Activities*, 2008. Disponível em: [https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/2nd\\_Biofuel\\_Gen.pdf](https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/2nd_Biofuel_Gen.pdf). Acessado em: 26 de Setembro de 2016, 00:33.
- IEA, *Key World Energy Statistics*, 2016. Disponível em: <https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/KeyWorld2016.pdf>. Acessado em: 25 de Setembro de 2016, 23:00.
- IEA, *Technology Roadmap – Biofuels for Transport*, 2011. Disponível em: [http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/biofuels\\_roadmap\\_web.pdf](http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/biofuels_roadmap_web.pdf). Acessado em: 26 de Setembro de 2016, 01:52.
- IEA, *The Role of Bioenergy in Greenhouse Gas Mitigation*, 1998. Disponível em: [http://www.ieabioenergy.com/wp-content/uploads/2013/10/28\\_ppcop4.pdf](http://www.ieabioenergy.com/wp-content/uploads/2013/10/28_ppcop4.pdf). Acessado em: 26 de Setembro de 2016, 01:23.
- INFANTES-MOLINA, A., CECILIA, J. A., PAWELECA, B., FIERRO, J. L. G., RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E., JIMÉNEZ-LÓPEZ, A., 2010, "Ni<sub>2</sub>P and CoP Catalysts Prepared from Phosphite-type Precursors for HDS–HDN Competitive Reactions", *Applied Catalysis A: General*, vol. 390, pp. 253-263.
- KOIKE, N., HOSOKAI, S., TAKAGAKI, A., NISHIMURA, S., KIKUCHI, R., EBITANI, K., SUZUKI, Y., OYAMA, S. T., 2016, "Upgrading of Pyrolysis Bio-oil Using Nickel Phosphide Catalysts", *Journal of Catalysis*, vol. 333, pp. 115-126.

- LEE, K., GU, G. H., MULLEN, C. A., BOATENG, A. A., VLACHOS, D. G., 2015, "Guaiacol Hydrodeoxygenation Mechanism on Pt(111): Insights from Density Functional Theory and Linear Free Energy Relations", *ChemSusChem*, vol. 8, pp. 315-322.
- LEE, C. R., YOON, J. S., SUH, Y.-H., CHOI, J.-W., HA, J.-M., SUH, D. J., PARK, Y.-K., 2012, "Catalytic Roles of Metals and Supports on Hydrodeoxygenation of Lignin Monomer Guaiacol", *Catalysis Communications*, vol. 17, pp. 54-58.
- LI, K., WANG, J., CHEN, J., 2011, "Hydrodeoxygenation of Anisole over Silica-Supported Ni<sub>2</sub>P, MoP, and NiMoP Catalysts", *Energy Fuels*, vol. 25, pp. 854-863.
- LI, W., DHANDAPANI, B., OYAMA, S. T., 1998, "Molybdenum Phosphide: A Novel Catalyst for Hydrodenitrogenation", *Chemistry Letters*, vol. 3, pp. 207-208.
- LOKMAN, I. M., RASHID, U., YUNUS, R., TAUFIQ-YAP, Y. H., 2014, *Catalysis Reviews*, 2014, vol. 56, pp. 187-219.
- MA, Q., WANG, D., WU, M., ZHAO, T., YONEYAMA, Y., TSUBAKI, N., 2013, "Effect of Catalytic Site Position: Nickel Nanocatalyst Selectively Loaded Inside or Outside Carbon Nanotubes for Methane Dry Reforming", *Fuel*, vol. 108, pp. 430-438.
- MAI, E. F., MACHADO, M. A., DAVIES, T. E., LOPEZ-SANCHEZ, J. A., TEIXEIRA DA SILVA, V., 2014, "Molybdenum Carbide Nanoparticles within Carbon Nanotubes as Superior Catalysts for  $\gamma$ -valerolactone Production via Levulinic Acid Hydrogenation", *Green Chemistry*, vol. 16, pp. 4092-4097.
- MAITY, S. K., 2015, "Opportunities, Recent Trends and Challenges of Integrated Biorefinery: Part I", *Renewable Sustainable Energy Reviews*, vol. 43, pp. 1427-1445.
- MOHAN, D., PITTMAN Jr, C. U., STEELE, P. H., 2006, "Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review", *Energy & Fuels*, vol. 20, pp. 848-889.

- MORTENSEN, P. M., GRUNWALDT, J.-C., JENSEN, P. A., JENSEN, A. D., 2016, "Influence on Nickel Particle Size on the Hydrodeoxygenation of Phenol over Ni/SiO<sub>2</sub>", *Catalysis Today*, vol. 259, pp. 277-284
- MUETTERTIES, E. L., SAUER, J. C., 1974, "Catalytic Properties of Metal Phosphides. I. Qualitative Assay of Catalytic Properties", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 96, pp. 3410-3415.
- O'CONNOR, P., "A General Introduction to Biomass Utilization Possibilities". In: Triantafyllidis, K. S., Lappas, A. A., Stöcker, M. (eds.), *The Role of Catalysis for the Sustainable Production of Bio-fuels and Bio-chemicals*, Chapter 1, Oxford, UK, Elsevier, 2013.
- OKAMOTO, H., 2010, "Ni-P (Nickel-Phosphorus)", *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, vol. 31, pp. 200-201.
- OYAMA, S. T., 2003, "Novel Catalysts for Advanced Hydroprocessing: Transition Metal Phosphides", *Journal of Catalysis*, vol. 216, pp. 343-352.
- OYAMA, S. T., GOTT, T., ZHAO, H., LEE, Y. K., 2009, "Transition Metal Phosphide Hydroprocessing Catalysts: A Review", *Catalysis Today*, vol. 143, pp. 94-107.
- OYAMA, S. T., WANG, X., LEE, Y.-K., BANDO, K., REQUEJO, F. G., 2002, "Effect of Phosphorus Content in Nickel Phosphide Catalysts Studied by XAFS and Other Techniques", *Journal of Catalysis*, vol. 210, pp. 207-217.
- OYAMA, S. T., ONKAWA, T., TAKAGAKI, A., KIKUCHI, R., HOSOKAI, S., SUZUKI, Y., BANDO, K. K., 2015, "Production of Phenol and Cresol from Guaiacol on Nickel Phosphide Catalysts Supported on Acidic Supports", *Topics in Catalysis*, vol. 58, pp. 201-210.
- OYAMA, S. T., LEE, Y.-K., 2008, "The Active Site of Nickel Phosphide Catalysts for the Hydrodesulfurization of 4,6-DMDBT", *Journal of Catalysis*, vol. 258, pp. 393-400.

- PA, Y., LIU, Y, LIU, C., 2015, "Nanostructured Nickel Phosphide Supported on Carbon Nanospheres: Synthesis and Application as an Efficient Electrocatalyst for Hydrogen Evolution", *Journal of Power Sources*, vol. 285, pp. 169-177.
- PAN, X., FAN, Z., CHEN, W., DING, Y., LUO, H., BAO, X., 2007, "Enhanced Ethanol Production Inside Carbon-nanotube Reactors Containing Catalytic Particles", *Nature Materials*, vol. 6, pp. 507-511.
- PATTIYA, A., SUKKASI, S., GOODWIN, V., 2012, "Fast Pyrolysis of Sugarcane and Cassava Residues in a Free-fall Reactor", *Energy*, vol. 44, pp. 1067-1077.
- PRINS, R., BUSSELL, M. E., 2012, "Metal Phosphides: Preparation, Characterization and Catalytic Reactivity", *Catalysis Letters*, vol. 142 (12), pp. 1413-1436.
- ROBINSON, W. R. A. M., VAN GESTEL, J. N. M., KORÁNYI, T. I., EIJSBOUTS, S., VAN DER KRAAN, A. M., VAN VEEN, J. A. R., DE BEER, V. H. J., 1996, "Phosphorus Promotion of Ni(Co)-Containing Mo-Free Catalysts in Quinoline Hydrodenitrogenation", *Journal of Catalysis*, vol. 161, pp. 539-550.
- RODRIGUEZ, J. A., KIM, J. Y., HANSON, J. C., SAWHILL, S. J., BUSSELL, M. E., 2003, "Physical and Chemical Properties of MoP, Ni<sub>2</sub>P, and MoNiP Hydrodesulfurization Catalysts: Time-Resolved X-ray Diffraction, Density Functional, and Hydrodesulfurization Activity Studies", *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, pp. 6276-6285.
- RUDDY, D. A., SCHAIDLE, J. A., FERRELL III, J. R., WANG, J., MOENS, L., HENSLEY, J. E., 2014, "Recent Advances in Heterogeneous Catalysts for Bio-oil Upgrading via "Ex Situ Catalytic Fast Pyrolysis": Catalyst Development Through the Study of Model Compounds", *Green Chemistry*, vol. 16, pp. 454-490.
- RUNDQVIST, S., LARSSON, E., 1959, "The Crystal Structure of Ni<sub>12</sub>P<sub>5</sub>", *Acta Chemica Scandinavica*, vol. 13, pp. 551-560.

- SAWHILL, S., LAYMAN, K., WYK, D. R., ENGELHARDT, M. H., WANG, C., BUSSELL, M. E., 2005, "Thiophene Hydrodesulfurization Over Nickel Phosphide Catalysts: Effect of the Precursor Composition and Support", *Journal of Catalysis*, vol. 231, pp. 300-313.
- SCHIMMING, S. M., LAMONT, O. D., KÖNIG, M., ROGERS, A. K., D'AMICO, A. D., YUNG, M. M., SIEVERS, C., 2015, "Hydrodeoxygenation of Guaiacol over Ceria–Zirconia Catalysts", *ChemSusChem*, vol. 8, pp. 2073-2083.
- SEPÚLVEDA, C., ESCALONA, N., GARCÍA, R., LAURENTI, D., VRINAT, M., 2012, "Hydrodeoxygenation and Hydrodesulfurization Co-processing over ReS<sub>2</sub> Supported Catalysts", *Catalysis Today*, vol. 195, pp. 101-105.
- SHEN, Y., WANG, J., GE, X., CHEN, M., 2016, "By-products Recycling for Syngas Cleanup in Biomass Pyrolysis – An Overview", *Renewable Sustainable Energy Reviews*, vol. 59, pp.1246-1268.
- SHU, Y., OYAMA, S. T., 2005, "Synthesis, Characterization, and Hydrotreating Activity of Carbon-supported Transition Metal Phosphides", *Carbon*, vol. 43, pp. 1517-1532.
- SING, K. S. W., EVERETT, D. H., HAUL, R. A. W., MOSCOU, L., PIEROTTI, R. A., ROUQUEROL, J., SIEMIENIEWSKA, T., 1985, "Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity", *Pure & Applied Chemistry*, vol. 57, pp. 603-619.
- STASSEN, H. E., 1995, *Small-Scale Biomass Gasifiers for Heat and Power – A Global Review*, World Bank Technical Paper Number 296, Energy Series.
- STINNER, C., 2001, *Binary and Ternary Transition-Metal Phosphides as Hydrodenitrogenation Catalysts*, D.Sc. Thesis, Swiss Federal Institute of Technology Zurich, Zurich – Switzerland.
- STINNER, C., TANG, Z., HAOUAS, M., WEBER, Th., PRINS, R., 2002, "Preparation and <sup>31</sup>P NMR Characterization of Nickel Phosphides on Silica", *Journal of Catalysis*, vol. 208, pp. 456-466.



- SUN, J., KARIM, A. M., ZHANG, H., LOVARIK, L., LI, X. S., HENSLEY, A. J., MCEWEN, J.-C., WANG, Y., 2013, "Carbon-supported Bimetallic Pd-Fe Catalysts for Vapor-phase Hydrodeoxygenation of Guaiacol", *Journal of Catalysis*, vol. 306, pp. 47-57.
- TEIXEIRA DA SILVA, V., SOUSA, L. A., AMORIM, R. M., ANDRINI, L., FIGUEROA, S. J. A., REQUEJO, F. G., VICENTINI, F. C., 2011, "Lowering the Synthesis Temperature of Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> by Palladium Addition", *Journal of Catalysis*, vol. 279, pp. 88-102.
- UNITED NATIONS, *The Millenium Development Goals Report*, 2015. Disponível em: [http://www.un.org/millenniumgoals/2015\\_MDG\\_Report/pdf/MDG%202015%20rev%20\(July%201\).pdf](http://www.un.org/millenniumgoals/2015_MDG_Report/pdf/MDG%202015%20rev%20(July%201).pdf). Acessado em: 25 de Setembro de 2016, 23:42.
- VEJA ON-LINE, *Em Profundidade: Energias Alternativas – Do ‘Ouro Negro’ a uma Nova Matriz Energética*. Disponível em: [http://veja.abril.com.br/idade/exclusivo/energias\\_alternativas/contexto1.html](http://veja.abril.com.br/idade/exclusivo/energias_alternativas/contexto1.html). Acesso em: 25 de Setembro de 2016, 22:50.
- WANG, A., QIN, M., GUAN, J., WANG, L., GUO, H., LI, X., WANG, Y., PRINS, R., HU, Y., 2008, "The Synthesis of Metal Phosphides: Reduction of Oxide Precursors in a Hydrogen Plasma", *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 47, pp. 6052-6054.
- WANG, H., MALE, J., WANG, Y., 2013, "Recent Advances in Hydrotreating of Pyrolysis Bio-Oil and Its Oxygen-Containing Model Compounds", *ACS Catalysis*, vol. 3, pp. 1047-1070.
- WANG, X., CLARK, P., OYAMA, S. T., 2002, "Synthesis, Characterization, and Hydrotreating Activity of Several Iron Group Transition Metal Phosphides", *Journal of Catalysis*, vol. 208, pp. 321-331.
- WU, S. K., LAI, P. C., LIN, Y. C., 2014, "Atmospheric Hydrodeoxygenation of Guaiacol over Nickel Phosphide Catalysts: Effect of Phosphorus Composition", *Catalysis Letters*, vol. 144, pp. 878-889.

- WU, S. K., LAI, P. C., LIN, Y. C., WAN, H. P., LEE, H. T., CHANG, Y. H., 2013, "Atmospheric Hydrodeoxygenation of Guaiacol over Alumina-, Zirconia-, and Silica-Supported Nickel Phosphide Catalysts", *ACS Sustainable Chemical Engineering*, vol. 1 (3), pp. 349-358.
- XIN, H., GUO, K., LI, D., YANG, H., HU, C., 2016, "Production of High-grade Diesel from Palmitic Acid over Activated Carbon-supported Nickel Phosphide Catalysts", *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 187, pp. 375-385.
- XIU, S., SHAHBAZI, A., "Bio-oil Production and Upgrading Research: A Review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 16, pp. 4406-4414.
- YANG, S., LIANG, C., PRINS, R., 2006 a, "A Novel Approach to Synthesizing Highly Active Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> Hydrotreating Catalysts", *Journal of Catalysis*, vol. 237, pp. 118-130.
- YANG, S., LIANG, C., PRINS, R., 2006 b, "Preparation and Hydrotreating Activity of Unsupported Nickel Phosphide with High Surface Area", *Journal of Catalysis*, vol. 241, pp. 465-469.
- YANG, S., PRINS, R., 2005, "New Synthesis Method for Nickel Phosphide Hydrotreating Catalysts", *Chemical Communications*, pp. 4178-4180.
- YANG, Z., KUMAR, A., HUHNE, R. L., 2015, "Review of Recent Developments to Improve Storage and Transportation Stability of Bio-oil", *Renewable Sustainable Energy Reviews*, vol. 50, pp. 859-870.
- ZHAO, H. Y., LI, D., BUI, P., OYAMA, S. T., 2011, "Hydrodeoxygenation of Guaiacol as Model Compound for Pyrolysis Oil on Transition Metal Phosphide Hydroprocessing Catalysts", *Applied Catalysis A: General*, vol. 391, pp. 305-310.
- ZHOU, J.-H., SUI, Z.-J., ZHU, J., LI, P., CHEN, D., DAI, Y.-C., YUAN, W.-K., 2007, "Characterization of Surface Oxygen Complexes on Carbon Nanofibers by TPD, XPS and FT-IR", *Carbon*, vol. 45, pp. 785-796.

# APÊNDICE A

## *Material Complementar – Capítulo 3*

### **Síntese e Atividade de Hidrodesoxigenação do Ni<sub>2</sub>P/C – Efeito do Sal de Paládio na Diminuição da Temperatura de Síntese do Fosfeto de Níquel**

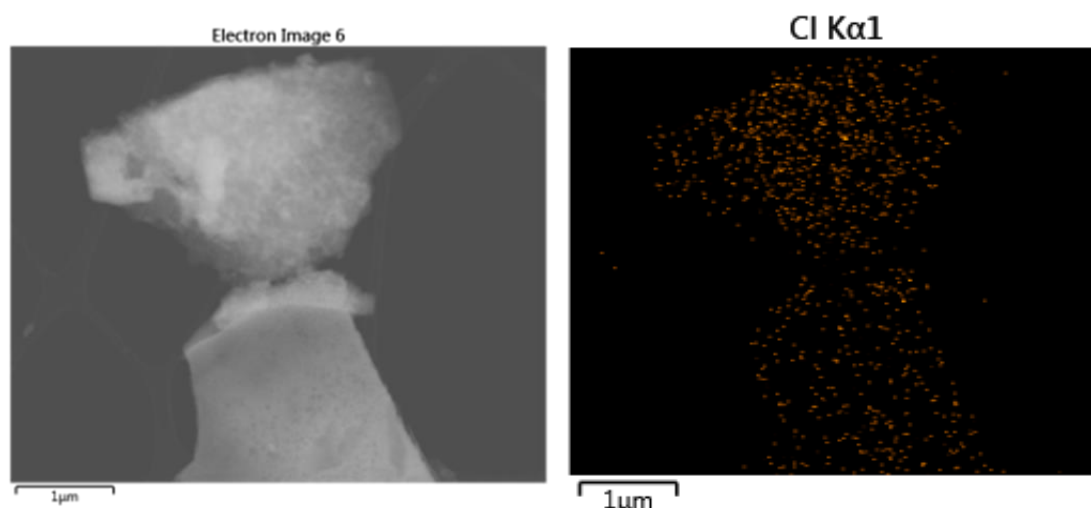
Leon F. Feitosa <sup>a</sup>, Gilles Berhault <sup>b</sup>, Dorothée Laurenti <sup>b</sup>, Thomas E. Davies <sup>c</sup>, Victor Teixeira da Silva <sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Universidade Federal do Rio de Janeiro (NUCAT/PEQ/COPPE/UFRJ), Rio de Janeiro, Brasil

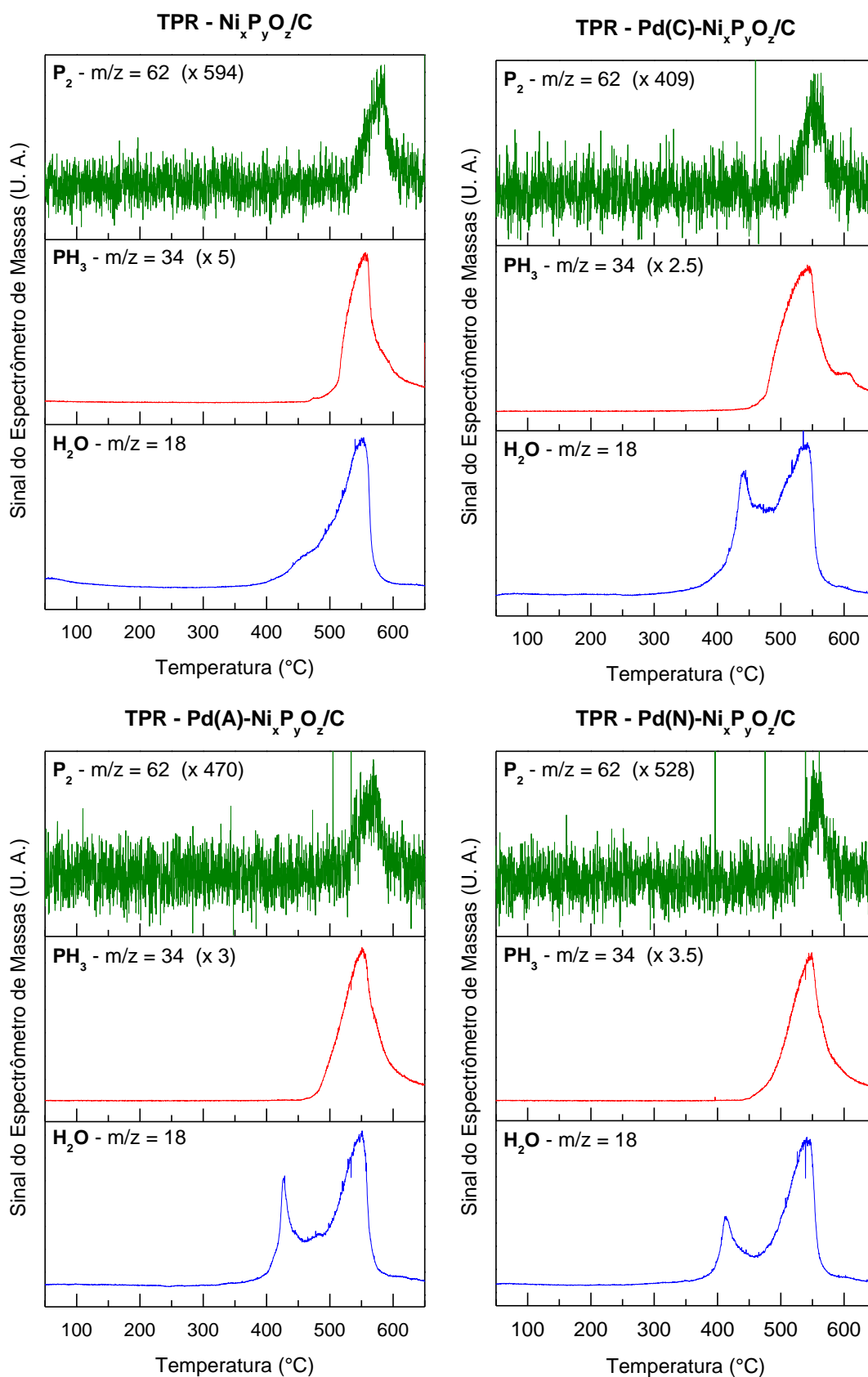
<sup>b</sup> Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON/CNRS/UCBL1), Villeurbanne, France, 69626

<sup>c</sup> Stephenson Institute for Renewable Energy, Chemistry Department, University of Liverpool, L69 7ZD Liverpool, UK

\* Autor Correspondente. E-mail: victor.teixeira@peq.coppe.ufrj.br. Tel.: +55 21 39388344

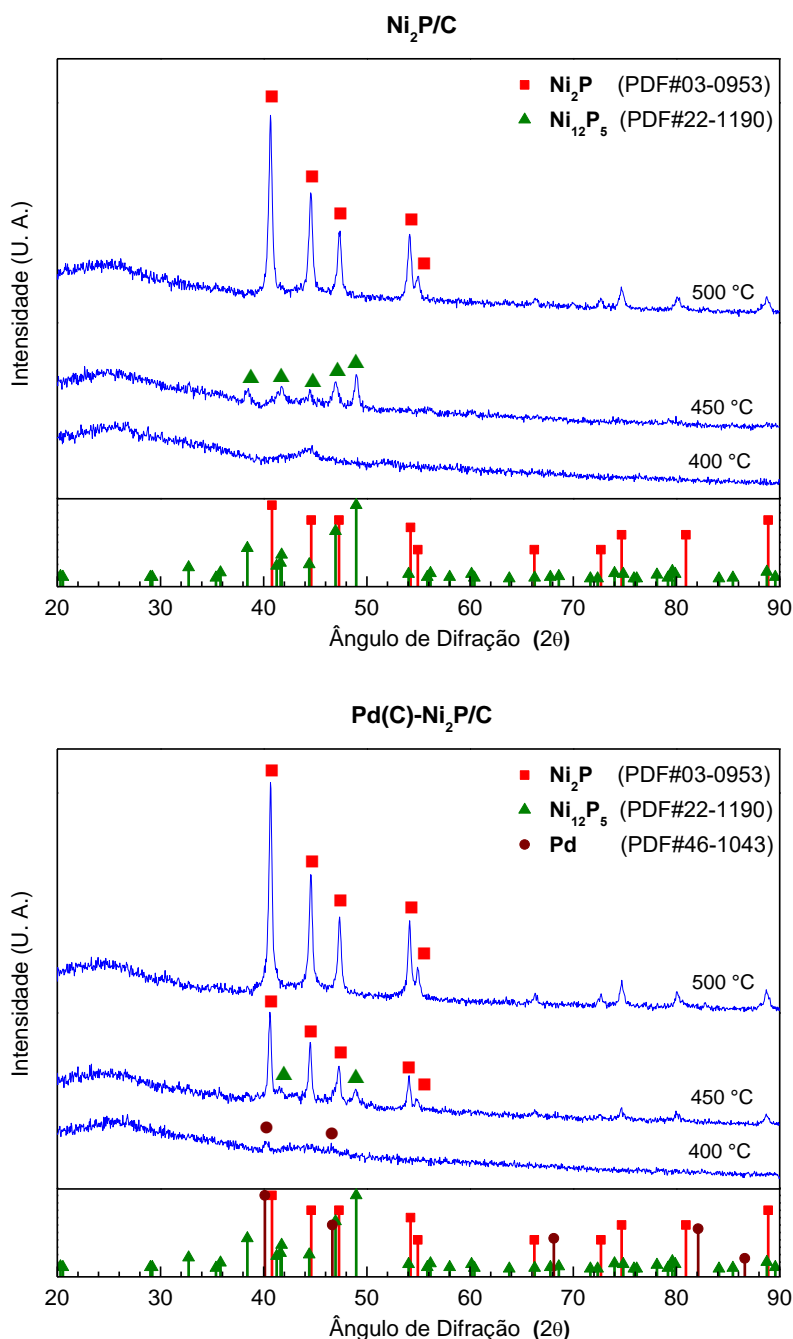


**Figura A1 – Mapemaneto de EDX do Cl para o precursor Pd(C)-Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/C.**



**Figura A2 – Evolução dos perfis de  $PH_3$ ,  $P_2$  e  $H_2O$  durante os TPR. Os números entre parênteses indicam o aumento de escala em relação ao sinal da  $H_2O$ .**

Na Figura A3 são apresentados os difratogramas dos catalisadores  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{C}$  e  $\text{Pd}(\text{C})\text{-Ni}_2\text{P}/\text{C}$  reduzidos em diferentes temperaturas. Estes resultados mostram que a adição de Pd levou uma diminuição na temperatura de redução do fosfato de níquel porque apenas a amostra com Pd apresentou picos de difração atribuídos à fase  $\text{Ni}_2\text{P}$  em 450 °C. Para a amostra sem Pd, a fase  $\text{Ni}_2\text{P}$  só foi observada a 500 °C e os picos observados a 450 °C são atribuídos à fase  $\text{Ni}_{12}\text{P}_5$ , que foi previamente reportada na literatura [53] como uma fase intermediária na síntese da fase  $\text{Ni}_2\text{P}$ .



**Figura A3 – Difratogramas dos catalisadores  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{C}$  e  $\text{Pd}(\text{C})\text{-Ni}_2\text{P}/\text{C}$  reduzidos em diferentes temperaturas.**

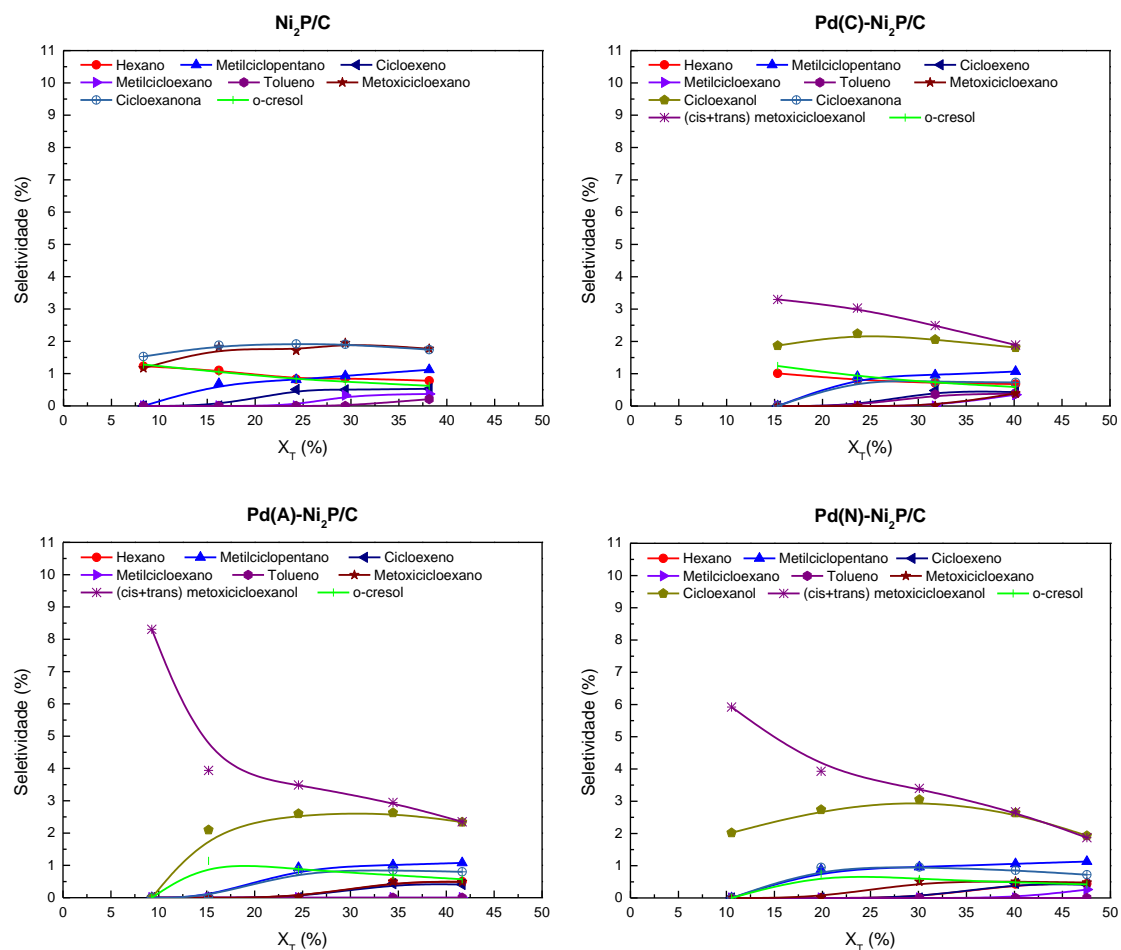


Figura A4 – Distribuição de produtos com seletividade abaixo de 10 % para os testes de reação de HDO do guaiacol.

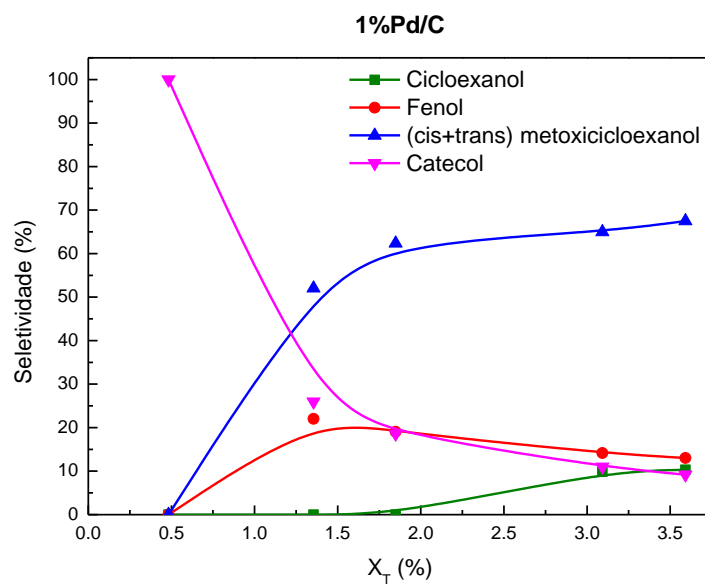
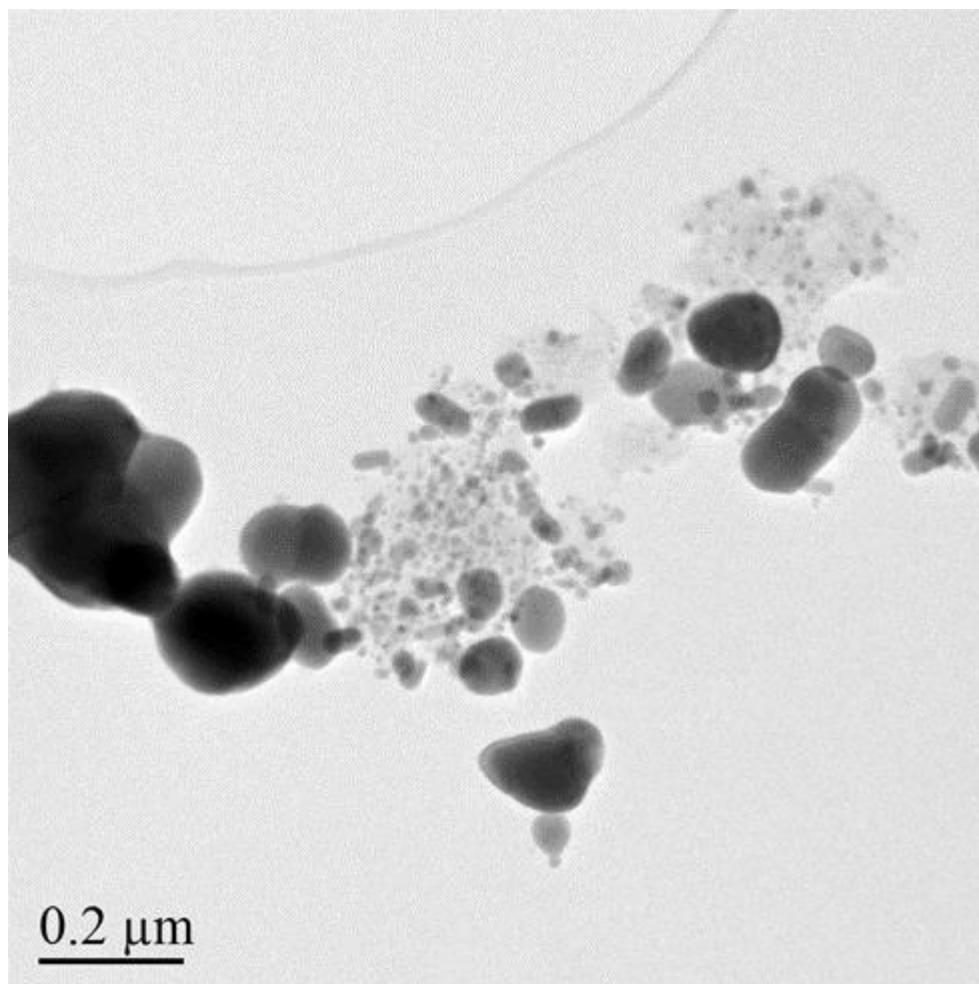


Figura A5 – Seletividade do catalisador 1 % m/m Pd/C para a reação de HDO do guaiacol.

Para tentar avaliar a distribuição do tamanho de partícula, uma amostra do catalisador Ni<sub>2</sub>P/C foi analisada por HR-TEM. Como pode ser visto na Figura A6, a amostra apresenta uma grande variedade de tamanhos de partícula, indo desde partículas muito pequenas a aglomerados de partículas grandes. Se os sítios tipo Ni(1) e Ni(2) foram associados com os tamanhos de partícula, este resultado explica porque os resultados de TPD de CO mostraram a presença dos dois tipos de sítio em quantidades significativas.



**Figura A6 – micrografia de HR-TEM do catalisador Ni<sub>2</sub>P/C reduzido a 650 °C.**

# APÊNDICE B

## *Material Complementar – Capítulo 4*

### **Influência da Natureza do Precursor do Fosfeto de Níquel (Fosfato ou Fosfito) sobre a Temperatura de Síntese e Desempenho do Ni<sub>2</sub>P/C na Reação de Hidrodesoxigenação do Guaiacol**

Leon F. Feitosa <sup>a</sup>, Gilles Berhault <sup>b</sup>, Dorothée Laurenti <sup>b</sup>, Victor Teixeira da Silva <sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Universidade Federal do Rio de Janeiro (NUCAT/PEQ/COPPE/UFRJ), Rio de Janeiro, Brasil

<sup>b</sup> Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON/CNRS/UCBL1), Villeurbanne, France, 69626

\* Autor Correspondente. E-mail: victor.teixeira@peq.coppe.ufrj.br. Tel.: +55 21 39388344

#### EXPERIMENTAL

**Tabela B1 – Quantidades empregadas de cada reagente na síntese dos precursores preparados.**

Precursor	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	Ni(OH) <sub>2</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> <sup>a</sup>	H <sub>2</sub> O <sup>b</sup>	HNO <sub>3</sub>	Suporte
10Ni <sub>x</sub> P <sub>y</sub> O <sub>z</sub> (A)/C	4,0405 g	1,4528 g	-	-	7 mL	4,1 mL	9,0000 g
30Ni <sub>x</sub> P <sub>y</sub> O <sub>z</sub> (A)/C	12,1215 g	4,3583 g	-	-	21 mL	1,4 mL	7,0000 g
10Ni <sub>x</sub> P <sub>y</sub> O <sub>z</sub> (I)/C	-	-	1,2495 g	2,2026 g	-	4 mL	9,0000 g
30Ni <sub>x</sub> P <sub>y</sub> O <sub>z</sub> (I)/C	-	-	3,7484 g	6,6079 g	-	5,4 mL	7,0000 g

<sup>a</sup> Quantidade do reagente presente na alíquota usada de uma solução 30 % m/m da Merck (10Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub>(I)/C = 6,4 mL; 30Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub>(I)/C = 19,2 mL).

<sup>b</sup> Quantidade usada para cada sal.



Na Tabela B2 são apresentados os valores atribuídos aos grupos de cada composto para a determinação do seu fator de resposta teórico. Estes valores são baseados na metodologia de cálculo do número de carbonos efetivos (ECN), que atribui valores a cada tipo de átomo de carbono e oxigênio presentes na estrutura molecular do composto cujo fator de resposta se deseja determinar.

**Tabela B2 – Determinação dos fatores de resposta (F.R.) teóricos de cada composto observado nos testes de atividade catalítica com base na teoria do número de carbonos efetivos.**

Composto	Quantidade de Átomos por Composto							F.R. <sup>a</sup>	F.R. <sub>GUA</sub> <sup>b</sup>
	C				O				
	alifático	aromático	olefínico	carbonila	éter	álcool prim.	álcool sec.		
Guaiacol	1	6	-	-	1	1	-	5,4	1,000
Metanol	1	-	-	-	-	1	-	0,4	0,074
Hexano	6	-	-	-	-	-	-	6	1,111
Metilciclopentano	6	-	-	-	-	-	-	6	1,111
Cicloexano	6	-	-	-	-	-	-	6	1,111
Benzeno	-	6	-	-	-	-	-	6	1,111
Cicloexeno	4	-	2	-	-	-	-	5,9	1,093
Metilcicloexano	7	-	-	-	-	-	-	7	1,296
Tolueno	1	6	-	-	-	-	-	7	1,296
Metoxicicloexano	7	-	-	-	1	-	-	6	1,111
Cicloexanol	6	-	-	-	-	-	1	5,25	0,972
Cicloexanona	5	-	-	1	-	-	-	5	0,926
Anisol	1	6	-	-	1	-	-	6	1,111
Fenol	-	6	-	-	-	1	-	5,4	1,000
Metoxicicloexanol	7	-	-	-	1	1	-	5,4	1,000
<i>o</i> -cresol	7	-	-	-	-	1	-	6,4	1,185

$$^a \text{F.R.} = C_{\text{alifático}} * 1 + C_{\text{aromático}} * 1 + C_{\text{olefínico}} * 0,95 + C_{\text{carbonila}} * 0 + O_{\text{éter}} * (-1) + O_{\text{álcool prim}} * (-0,6) + O_{\text{álcool sec}} * (-0,75)$$

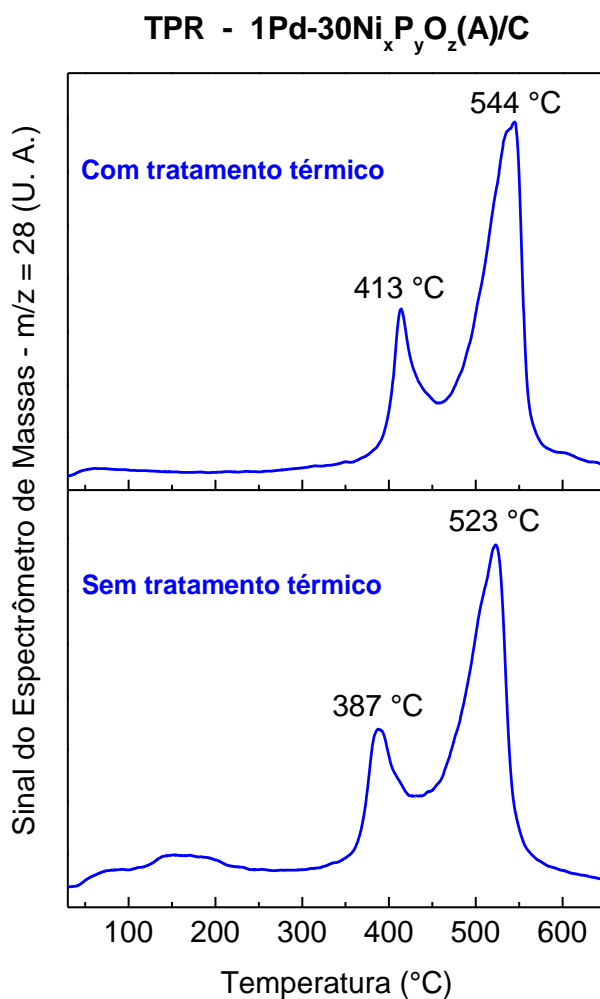
$$^b \text{F.R.}_{\text{GUA}} = \text{F.R.}(\text{composto}) / \text{F.R.}(\text{guaiacol})$$

## RESULTADOS

Para avaliar como o tratamento térmico após a impregnação do Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> afeta o perfil de redução do precursor 30Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub>(A)/C, o seguinte experimento foi realizado. Após a preparação do precursor 30Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub>(A)/C, o mesmo foi impregnado com uma massa de Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> que correspondesse a 1 % Pd no catalisador após a redução. Após a impregnação de toda a massa de Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> e uma etapa de secagem a 110 °C

em estufa ao longo da noite, metade da massa obtida foi separada e a outra metade foi submetida a um tratamento térmico em He por 2 h a 350 °C. As amostras obtidas foram analisadas por TPR nas mesmas condições de redução e os perfis obtidos estão apresentados na Figura B1.

Como pode ser visto, as únicas diferenças entre os perfis são (1) a formação de um pico com máximo em *c.a.* 150 °C para a amostra sem tratamento térmico e (2) o deslocamento do pico de redução devido ao efeito do Pd para uma temperatura ainda mais baixa. Uma vez que o tratamento térmico implica na realização de uma etapa adicional e que o mesmo não traz nenhum benefício para a redução do precursor (ao contrário, já que o pico referente ao efeito do Pd aparece em uma temperatura mais baixa na amostra sem tratamento térmico), as amostras com Pd preparadas neste trabalho não foram submetidas a tratamento térmico após a impregnação do metal nobre.



**Figura B1 – Perfis de TPR do precursor  $30\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z(\text{A})/\text{C}$  impregnado com Pd. Amostras sem tratamento térmico após a impregnação do  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  (abaixo) e com tratamento térmico em He por 2 h a 350 °C (acima).**

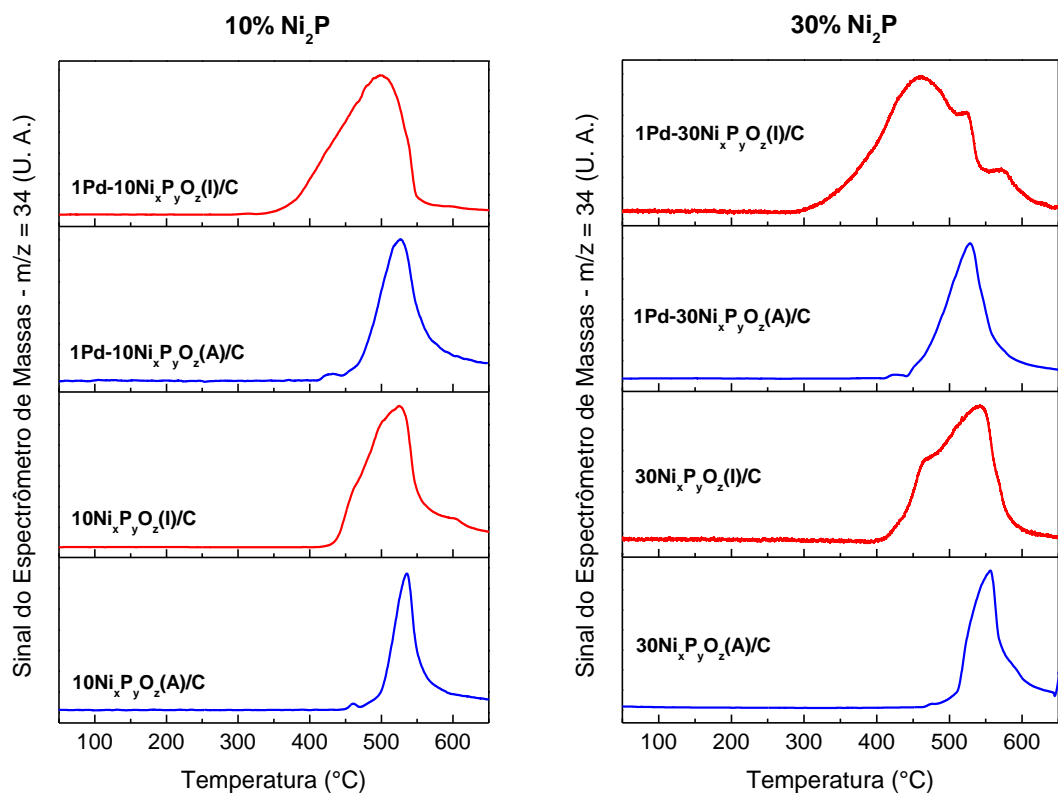


Figura B2 – Perfis do íon  $m/z = 34$  ( $\text{PH}_3$ ) obtidos durante a redução dos precursores.

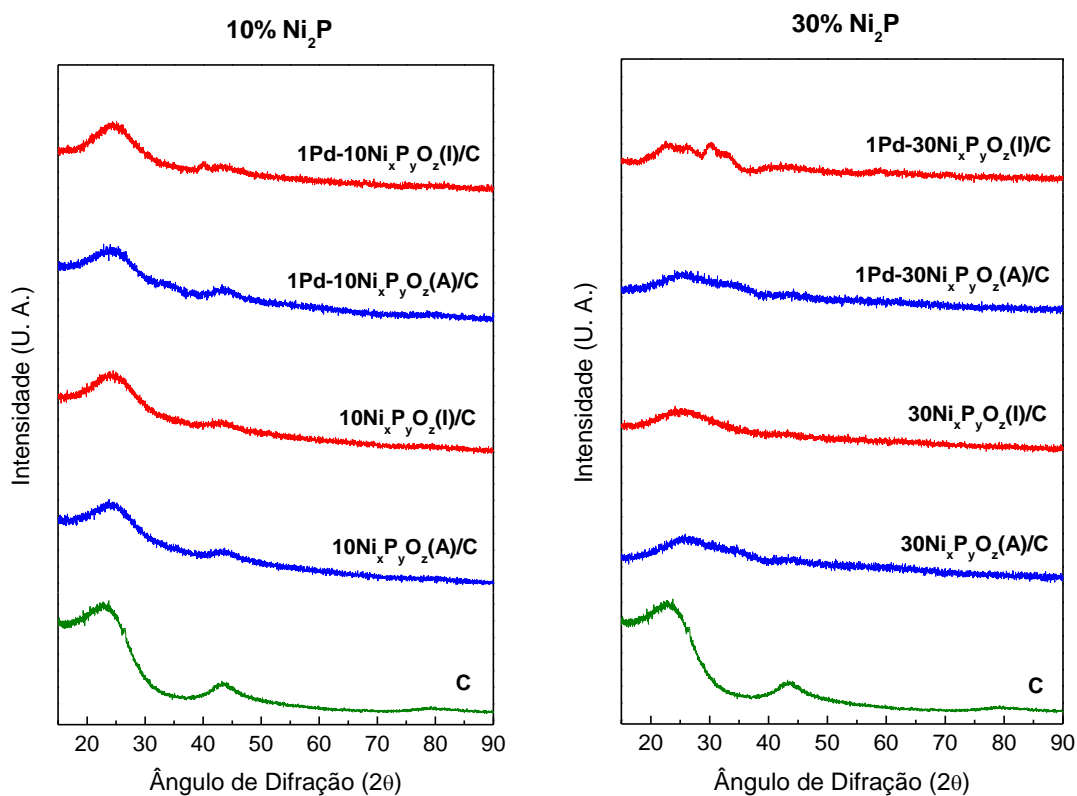
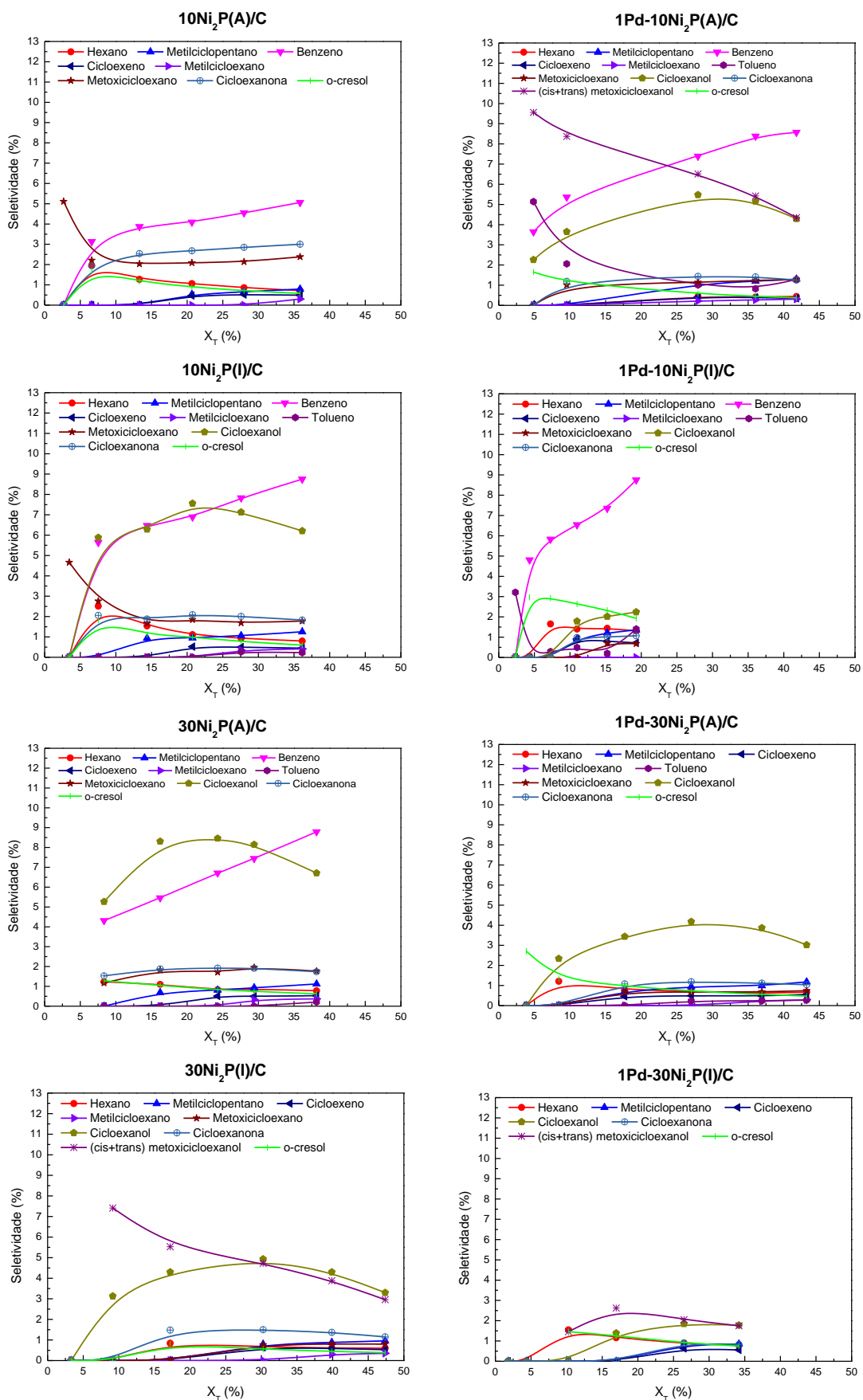


Figura A3 – Difractogramas dos precursores preparados.



**Figura A4 – Perfis de seletividade inferiores a 10 % em função da conversão total ( $X_T$ ) para os catalisadores testados na reação de HDO do guaiacol.**

# APÊNDICE C

## ***Material Complementar – Capítulo 5***

### **Hidrodesoxigenação de Guaiacol sobre Fosfeto de Níquel Suportado em Carbono (Ni<sub>2</sub>P/C) – Efeito da Natureza do Suporte de Carbono na Síntese e na Atividade Catalítica**

Leon F. Feitosa <sup>a</sup>, Gilles Berhault <sup>b</sup>, Dorothée Laurenti <sup>b</sup>, Victor Teixeira da Silva <sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Universidade Federal do Rio de Janeiro (NUCAT/PEQ/COPPE/UFRJ), Rio de Janeiro, Brasil

<sup>b</sup> Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON/CNRS/UCBL1), Villeurbanne, France, 69626

\* Autor Correspondente. E-mail: victor.teixeira@peq.coppe.ufrj.br. Tel.: +55 21 39388344

#### **EXPERIMENTAL**

##### **1. Procedimento de Síntese do Carbono Mesoporoso**

A síntese do carbono mesoporoso consistiu em um procedimento de três etapas: (1) mistura dos reagentes, (2) carbonização do material obtido e (3) remoção do template do material carbonizado. O procedimento a seguir gerava *c.a.* 1,5 g de carbono mesoporoso e foi repetido até ter sido gerada uma massa total de *c.a.* 30 g.

### Mistura dos Reagentes

Em um experimento típico, sacarose (5 g, ACS, Sigma-Aldrich), sílica (10 g, Aerosil® 200), água destilada e ácido sulfúrico (2g, 98 % puro, Vetec) foram adicionados em um balão de vidro que foi posteriormente conectado a um rotaevaporador. A mistura reacional foi mantida sob agitação a temperatura ambiente (1 h) e, depois disso, aquecida ( $1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  até  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  / 2,5 h). Depois disso, o balão foi submetido a vácuo (550 mmHg man.) e a mistura reacional foi mantida sob agitação e aquecimento (2,5 h). Finalmente, o balão de vidro foi transferido para uma estufa para secagem ( $110\text{ }^{\circ}\text{C}$  / 18 h). O composto sacarose-sílica obtido consistia em um sólido preto com partículas grandes. Este material foi macerado em um gral (10 min) para obter um material em forma de pó.

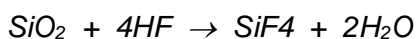
### Carbonização

O material obtido foi carregado em um reator tubular de quartzo e submetido a um tratamento térmico em atmosfera inerte de modo a carbonizar o composto sacarose-sílica em um composto carbono-sílica. As seguintes condições foram empregadas:

- Vazão de He de  $1\text{ mL min}^{-1}$  por 0,12 g de composto sacarose-sílica;
- Taxa de aquecimento de  $3\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ;
- Patamar de 3h a  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;
- Resfriamento ao longo da noite.

### Remoção do Template

Uma vez que a carbonização acabou, ácido fluorídrico (solução 40 % m/m, Merck) foi usado para remover o template de sílica do composto carbono-sílica. Conhecendo a massa de sílica empregada na etapa de mistura dos reagentes e sabendo que a sílica reage com o ácido fluorídrico pela reação



um volume de solução de HF correspondente a duas vezes a quantidade estequiométrica necessária para reagir com toda a sílica adicionada foi diluída em água destilada (5 % m/m HF). Depois de colocar a solução diluída sob agitação, a

massa de compósito carbono-sílica foi lentamente adicionada à solução e depois deixada sob agitação (12,5 h). Após isso, a solução contendo o carbono mesoporoso foi filtrada e lavada com água destilada previamente aquecida (90 °C) para remover o ácido fluorídrico e a sílica solubilizada. O procedimento de lavagem/filtração foi repetido até que a água de lavagem apresentasse pH neutro após a filtração. Finalmente, o material sólido lavado e filtrado foi posto em uma estufa para secagem ao longo da noite (110 °C).

## 2. Procedimento de Síntese dos Precursores $\alpha\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\beta$

Inicialmente, nitrato de níquel ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – Vetec, PA, 97 % puro) e fosfato de amônio ( $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ) – Vetec, ACS, 98 % puro) foram solubilizados em água destilada. A solução de  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  foi então gotejada na solução de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  que era mantida sob agitação. Depois de toda a solução ter sido adicionada, ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$  – Vetec, PA, solução 65 % m/m) foi adicionado à solução para solubilizar o precipitado formado pela mistura das soluções de  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  e  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Depois disso, o suporte de carbono selecionado foi impregnado com a solução preparada por meio de impregnações sucessivas (impregnações ao ponto úmido intercaladas com etapas de secagem a 110 °C / 1 h). Uma vez que toda a solução foi impregnada, a amostra obtida foi seca (110 °C) ao longo da noite. O material obtido foi submetido a um tratamento térmico (500 °C / 6h) em um reator tubular de quartzo sob corrente de He ( $10 \text{ mL min}^{-1}$  He por grama de amostra) (He – Linde, 99,995 % puro). As quantidades empregadas na síntese de cada amostra são apresentadas a seguir:

Precursor	Nitrato de Níquel	Fosfato de Amônio	Água (por sal)	Ácido Nítrico	Suporte
9.3Ni <sub>x</sub> P <sub>y</sub> O <sub>z</sub> /CNT	3,5777 g	1,3511 g	6,5 mL	1,5 mL	9,0700 g
20.0Ni <sub>x</sub> P <sub>y</sub> O <sub>z</sub> /AC	8,0810 g	2,9056 g	14 mL	2,5 mL	8,0000 g
29.3Ni <sub>x</sub> P <sub>y</sub> O <sub>z</sub> /MC	11,8386 g	4,2566 g	20 mL	4 mL	7,0700 g

## 3. Testes de Decomposição (TPDe) e Redução (TPR) a Temperatura Programada

TPDe foi usado para avaliar a quantidade e variedade de grupamentos superficiais oxigenados nos suportes empregados e o TPR para determinar os perfis de redução de todos os precursores sintetizados. Ambos os testes foram realizados na

mesma unidade e, apesar de empregar gases e programações de temperatura diferentes, o procedimento geral deles foi basicamente o mesmo.

A amostra a ser analisada (0,2 g) foi carregada em um reator tubular de quartzo que foi conectado à unidade multipropósito. Depois de selecionar o gás (He para TPDe e H<sub>2</sub> para TPR) e ajustar a vazão (50 mL min<sup>-1</sup> para TPDe e 200 mL min<sup>-1</sup> para TPR), os gases de saída do reator foram direcionados para o espectrômetro de massas. Uma vez que os sinais m/z acompanhados durante os testes estavam estabilizados, a programação de temperatura (15 °C min<sup>-1</sup> até 1000 °C para TPDe e 1 °C min<sup>-1</sup> até 650 °C para TPR) foi iniciada e os dados obtidos foram registrados até a programação de temperatura terminar. Para os experimentos de TPDe, a decomposição dos grupamentos oxigenados leva à formação de CO (m/z = 28) e/ou CO<sub>2</sub> (m/z = 44). Para os experimentos de TPR, os perfis de redução foram determinados pela formação de H<sub>2</sub>O (m/z = 18).

#### **4. Testes de Quimissorção de CO *In Situ* e Dessorção de CO a Temperatura Programada (TPD de CO)**

Em um teste típico, um reator tubular de quartzo foi carregado com o precursor (0,2 g) da amostra a ser analisada e conectado à unidade multipropósito. Após ajustar a vazão de H<sub>2</sub> a ser usada na redução (200 mL min<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>), os gases de saída do reator foram direcionados para o espectrômetro de massas e a programação de temperatura foi iniciada (1 °C min<sup>-1</sup> até 650 °C / 0 h para αNi<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/β ou 550 °C / 1 h para 1Pd-αNi<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/β). Depois da redução, o gás foi trocado para He (50 mL min<sup>-1</sup>) e o catalisador foi reduzido até a temperatura ambiente.

Uma vez que todos os sinais foram estabilizados na temperatura ambiente, CO (2,4 mL de uma mistura 20 % v/v CO/He) foi pulsado no reator até a obtenção de três pulsos consecutivos com a mesma intensidade. Depois disso, os pulsos de CO foram cessados e, uma vez que o sinal m/z = 28 (CO) estava estabilizado, o TPD de CO foi iniciado (15 °C min<sup>-1</sup> até 1000 °C).

#### **5. Procedimento dos Testes de HDO**

Em um experimento típico, o precursor (0,2 g) foi reduzido em um reator tubular de quartzo com válvulas de bloqueio. Uma vez que a redução foi concluída e resfriada até a temperatura ambiente, as válvulas de bloqueio foram fechadas e o reator



contendo o catalisador reduzido foi transferido para uma câmara seca com luvas constantemente alimentada com argônio e equipada com uma balança de precisão. A autoclave do reator Parr e a mistura reacional foram transferidos para a câmara seca e uma purga com argônio (30 min) foi feita para remover todo o oxigênio da câmara. Após isso, o catalisador reduzido foi pesado e carregado na autoclave. Depois, a mistura reacional foi adicionada à autoclave, tirada da câmara seca e conectada ao sistema do reator Parr.

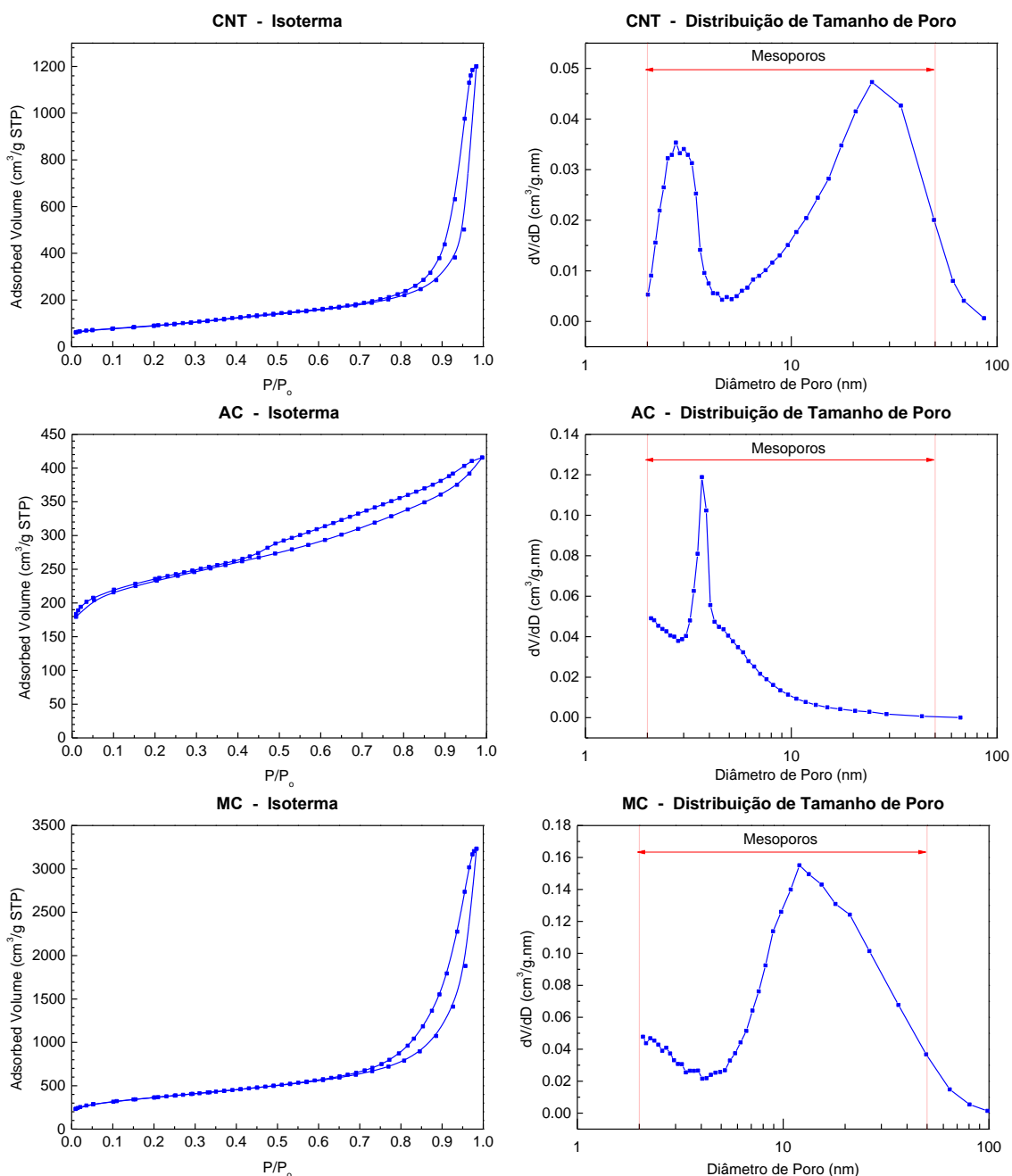
Depois de pugar o sistema com nitrogênio para remover todo o oxigênio do volume morto do reator, agitação (800 rpm) foi iniciada e uma amostra líquida foi coletada, correspondendo ao tempo zero de reação à temperatura ambiente ( $t_{00}$ ). Depois disso, o aquecimento foi iniciado e uma nova amostra líquida foi coletada quando a temperatura de reação foi atingida (300 °C), correspondendo ao tempo zero na temperatura de reação ( $t_0$ ). Estas duas amostras foram coletadas de modo a verificar se havia conversão de guaiacol durante a etapa de aquecimento da mistura reacional. Depois disso, hidrogênio foi admitido no sistema para atingir a condição de reação (30 bar  $H_2$ ) e o tempo de reação foi iniciado. A amostragem de líquido foi feita após 20 min ( $t_1$ ) e depois disso a cada 1 h até atingir 6 h de reação ( $t_2$ - $t_7$ ).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura C1 são apresentadas as isotermas de adsorção de  $N_2$  e distribuições de diâmetro de poros dos suportes. Todas apresentam histerese e um ponto de inflexão, sendo o último mais perceptível no AC e no MC do que no CNT. Além disso, observa-se uma diferença entre a histerese do AC e as observadas no MC e no CNT: no primeiro os ramos de adsorção e dessorção são quase paralelos em uma grande extensão de valores de  $P/P_0$ , enquanto nos demais os ramos são quase verticais em uma grande extensão de volume de gás adsorvido.

Segundo a IUPAC [41], apenas as isotermas do Tipo IV e V apresentam histerese e a diferença entre elas é a formação de um ponto de inflexão em baixos valores de  $P/P_0$ . Sendo assim, todas as isotermas observadas são do Tipo IV. A formação da histerese indica a presença de estruturas mesoporosas, sendo elas do tipo H1 no MC e no CNT (poros regulares de formato cilíndrico ou poliédrico de extremidades abertas) e do tipo H3 no AC (predominância de poros em formato de cunha, cone ou de placas paralelas).

As distribuições de diâmetros de poro são relativamente distintas nos três suportes. O CNT apresenta distribuição bimodal com centros em 2,8 nm e 25 nm (em nanotubos, normalmente o diâmetro menor é associado ao diâmetro interno dos nanotubos e o maior ao sistema poroso formado a partir do emaranhamento dos nanotubos). O AC e o MC apresentam distribuições monomodais: a do AC é estreita com centro em 3,7 nm e a do MC é larga e centrada em 12 nm. Além disso, o formato das curvas do AC e do MC próximo da faixa dos microporos indica que ambos apresentam poros com diâmetros dentro da faixa de microporos.



**Figura C1 – Isotermas de fisissorção de N<sub>2</sub> e distribuições de tamanho de poro dos materiais de carbono empregados.**

**Tabela C1 – Dados de deconvolução dos perfis de CO obtidos por TPDe e atribuição das componentes baseada na literatura [42,43].**

Pico	Atribuição	CNT			AC			MC		
		T (°C)	Area		T (°C)	Area		T (°C)	Area	
			Abs. <sup>a</sup> (-)	Rel. (%)		Abs. <sup>a</sup> (-)	Rel. (%)		Abs. <sup>a</sup> (-)	Rel. (%)
1	anidrido	403	0,187	13,26	406	0,750	6,14	413	2,644	28,12
2	hidroxila	-	-	-	562	1,544	12,64	572	1,184	12,60
3	fenol	609	0,199	14,11	644	2,370	19,41	653	1,705	18,14
4	carbonila / éter	-	-	-	726	3,260	26,70	738	1,329	14,3
5	carbonila / quinona	776	0,648	45,87	803	4,288	35,11	811	2,540	27,01
6	pirona	912	0,378	26,76	-	-	-	-	-	-

<sup>a</sup> Valores multiplicados por 10<sup>10</sup>.

**Tabela C2 – Dados de deconvolução dos perfis de CO<sub>2</sub> obtidos por TPDe e atribuição das componentes baseada na literatura [42,43].**

Pico	Atribuição	CNT			AC			MC		
		T (°C)	Area		T (°C)	Area		Abs. <sup>a</sup> (-)	T (°C)	
			Abs. <sup>a</sup> (-)	Rel. (%)		Abs. <sup>a</sup> (-)	Rel. (%)		Abs. <sup>a</sup> (-)	Rel. (%)
1	fisissorção	-	-	-	200	5,629	17,72	200	4,144	14,39
2	fisissorção	232	0,983	10,45	-	-	-	254	7,674	26,65
3	carboxila	325	0,883	9,39	310	5,382	16,94	317	4,073	14,14
4	anidrido	413	0,967	10,27	398	7,360	23,17	406	10,63	36,92
5	peróxido / carboxila	-	-	-	506	5,876	18,50	-	-	-
6	lactona	608	6,058	64,43	603	5,214	16,42	588	2,274	7,90
7	lactona	749	0,512	5,45	733	2,298	7,24	-	-	-

<sup>a</sup> Valores multiplicados por 10<sup>11</sup>.

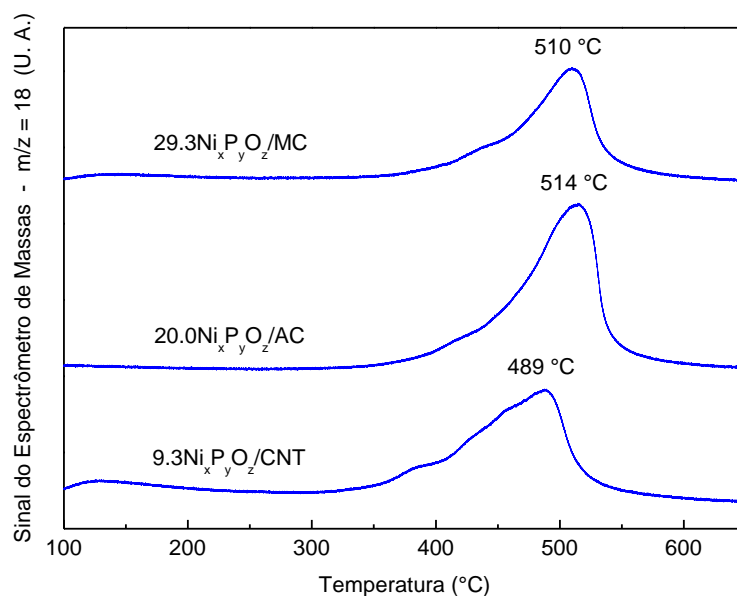


Figura C2 – Perfis de TPR de análises realizadas com  $200 \text{ mL min}^{-1} \text{ H}_2$ , taxa de aquecimento de  $1 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  até  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  e a mesma massa de  $\text{Ni}_2\text{P}$  ( $446,5 \text{ mg}$  de  $9.3\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{CNT}$ ,  $200 \text{ mg}$  de  $20.0\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{AC}$ ,  $127,2 \text{ mg}$  de  $29.3\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{MC}$ ).

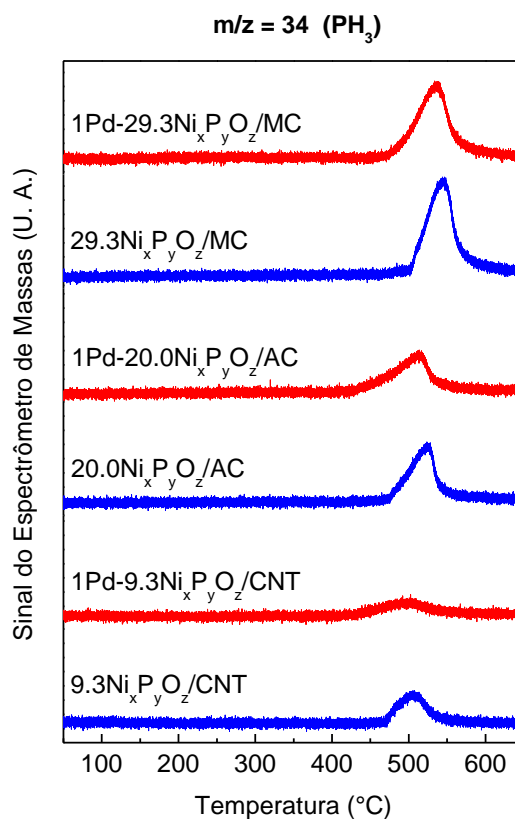
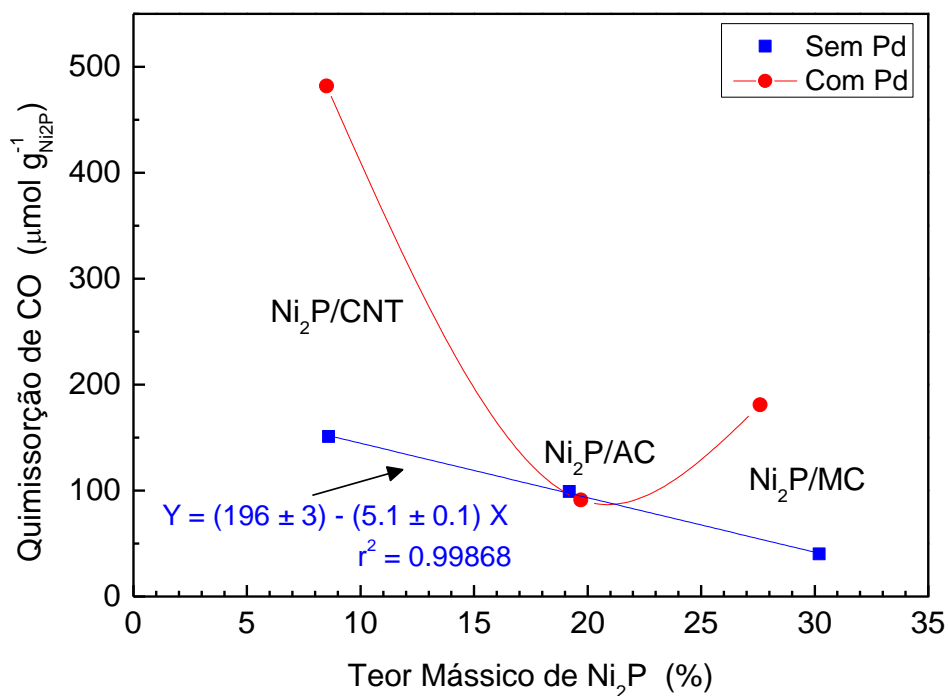


Figura C3 – Perfis de  $\text{PH}_3$  obtidos durante o TPR dos precursores. Os perfis das amostras sem Pd estão em azul e os das amostras com Pd em vermelho.

**Tabela C3 – Determinação dos tamanhos de partícula de Ni<sub>2</sub>P por dois métodos diferentes usando os dados de contagem de partícula de HR-TEM.**

Catalisador	Tamanho de Partícula (nm)	
	Média Aritmética	Ajuste Lognormal
9.3Ni <sub>2</sub> P/CNT	14	13,8
20.0Ni <sub>2</sub> P/AC	37	11,5
29.3Ni <sub>2</sub> P/MC	16	10,6
1Pd-9.3Ni <sub>2</sub> P/CNT	5	4
1Pd-20.0Ni <sub>2</sub> P/AC	31	25,7
1Pd-29.3Ni <sub>2</sub> P/MC	9	8,1



**Figura C4 – Relação entre quimissorção de CO e teor de Ni<sub>2</sub>P.**

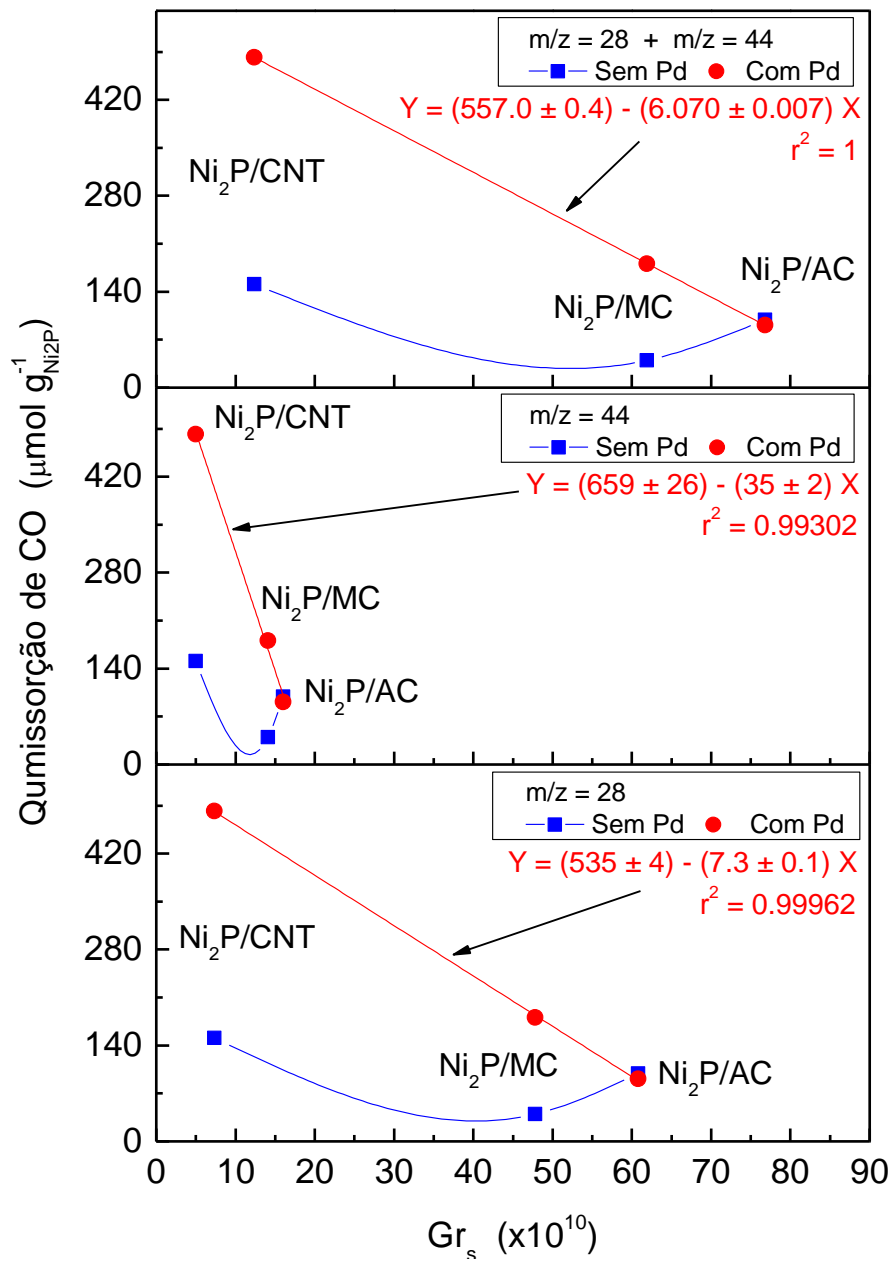
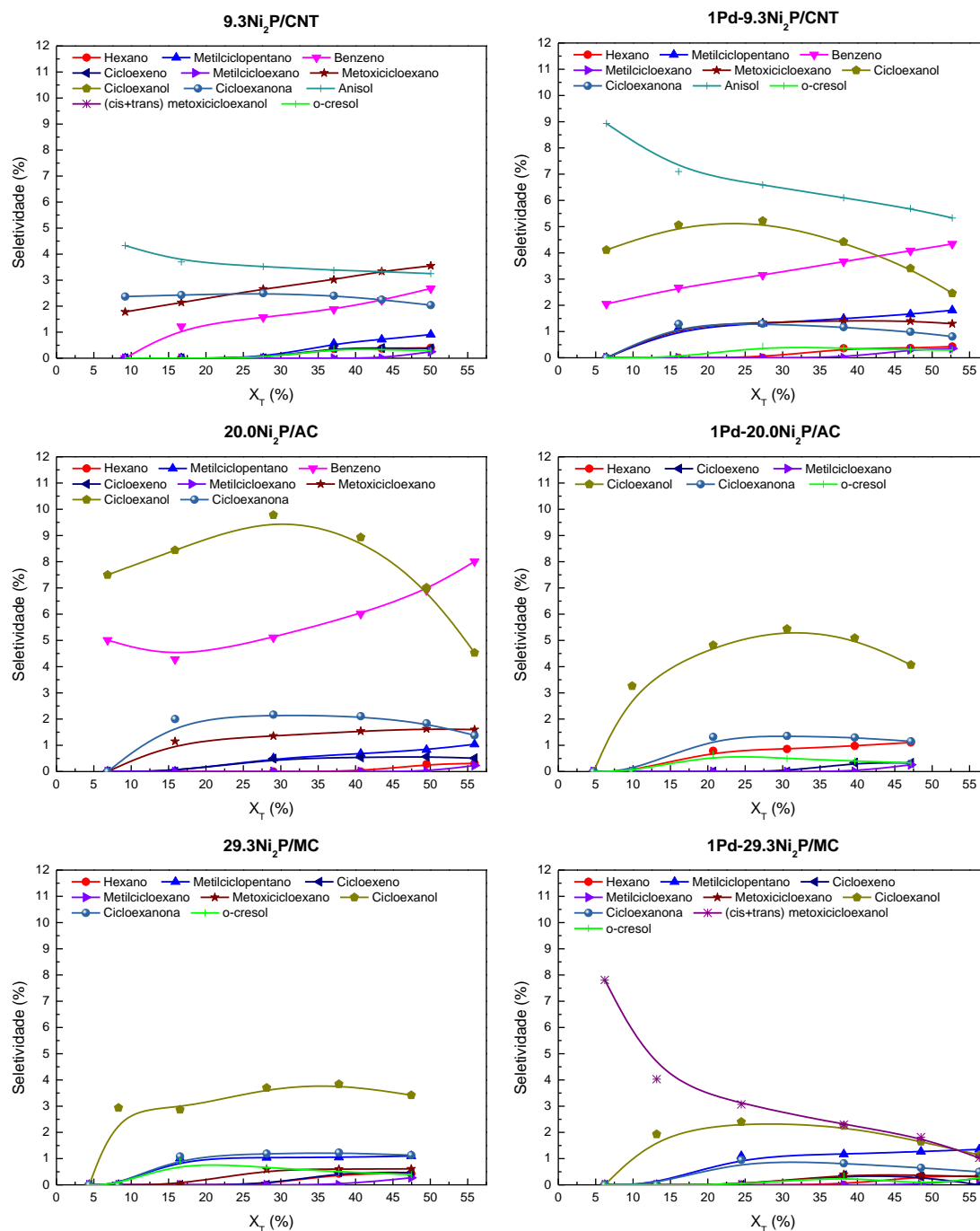


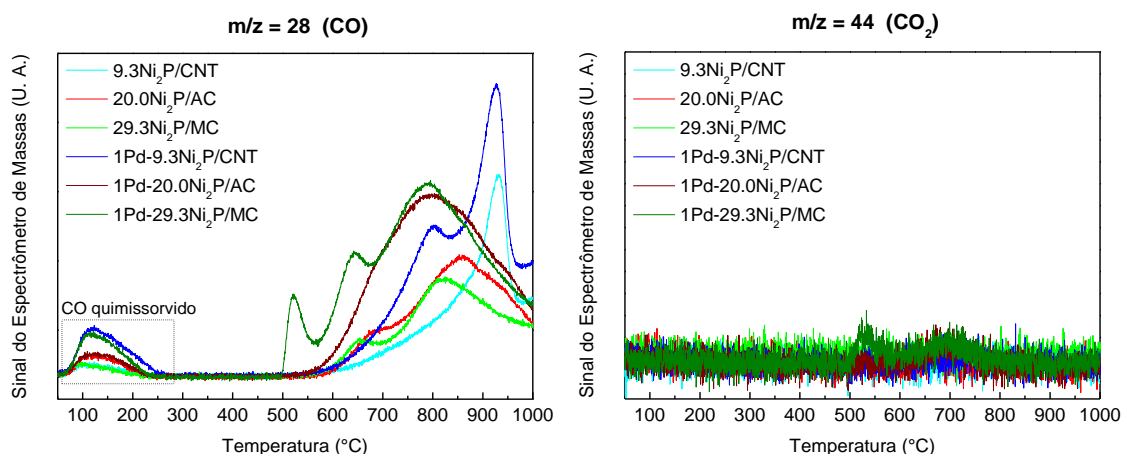
Figura C5 – Relação entre quimissorção de CO e número específico de grupamentos superficiais ( $Gr_s$ ).



**Figura C6 – Seletividades abaixo de 10 % com os catalisadores testados na reação de HDO do guaiacol a 300 °C e 30 bar (H<sub>2</sub>).**

Para tentar avaliar a presença de grupamentos superficiais oxigenados nos catalisadores reduzidos, foram usadas as análises de TPD de CO. Todas as análises foram conduzidas da temperatura ambiente até 1000 °C de modo a observar a liberação de CO oriunda tanto da dessorção do CO quimissorvido quanto da decomposição de grupamentos oxigenados dos suportes. Esta distinção pôde ser feita porque a dessorção de CO ocorre em temperaturas abaixo de 300 °C nos e porque foi

esperado que a decomposição de grupamentos ocorresse apenas a partir de 500 °C (todos os precursores foram tratados termicamente com He a 500 °C / 6h). Os sinais de CO<sub>2</sub> também foram acompanhados pelo fato de que alguns grupamentos se decompõem formando CO<sub>2</sub>. Como pode ser visto na Figura C7, os perfis de CO<sub>2</sub> indicam que os grupamentos oxigenados listados na Tabela C2 foram decompostos durante a redução dos precursores. No entanto, ainda existem grupamentos que se decompõem formando CO. Além disso, a área dos perfis das amostras sem Pd (azul claro, vermelho e verde claro) são menores do que o das respectivas amostras com Pd (azul, vinho e verde escuro, respectivamente).



**Figura C7 – Perfis de TPD obtidos após as análises de quimissorção de CO in situ dos catalisadores reduzidos.**

Sabendo que a área do perfil de CO é proporcional à quantidade de grupamentos oxigenados na superfície do suporte e conhecendo a massa de cada catalisador após a redução, é possível inferir sobre o número específico de grupamentos superficiais ( $Gr_s$ , como definido na Seção 5.3.1). Além disso, levando em consideração a massa de catalisador empregada em cada teste catalítico, é possível ter uma ideia da quantidade relativa de grupamentos superficiais presentes em cada teste. Como pode ser visto na Tabela C4, os valores de  $Gr_s$  para as amostras sem Pd não são significativamente diferentes entre si e o mesmo pode ser dito sobre quantidade de grupamentos superficiais nos testes catalíticos dos mesmos. Depois da adição de Pd e redução da temperatura de síntese, ambos os parâmetros apresentaram valores mais elevados para todas as amostras, o que indica que a quantidade de grupamentos oxigenados foi maior para todos os catalisadores contendo Pd.



**Tabela C4 – Avaliação da presença de grupamentos oxigenados nos catalisadores reduzidos.**

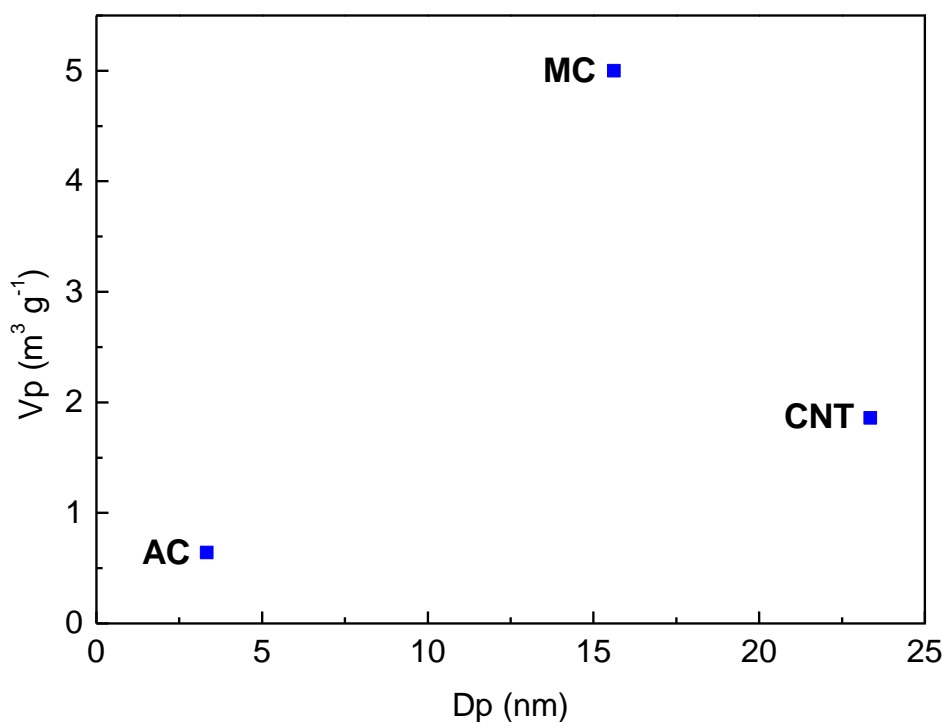
Catalisador	Área do Perfil de CO (TPD) <sup>a,b</sup>	Massa de Catalisador (g)		Grupamentos Oxigenados	
		Teste de TPD	Reação de HDO	Gr <sub>s</sub> <sup>a,c</sup>	Na Reação de HDO <sup>a,d</sup>
9.3Ni <sub>2</sub> P/CNT	3,813	0,1729	0,158	22,05	3,484
20.0Ni <sub>2</sub> P/AC	4,143	0,1431	0,152	28,95	4,400
29.3Ni <sub>2</sub> P/MC	3,396	0,1336	0,151	25,42	3,838
1Pd-9.3Ni <sub>2</sub> P/CNT	6,738	0,1705	0,168	39,52	6,639
1Pd-20.0Ni <sub>2</sub> P/AC	7,215	0,1427	0,150	50,56	7,584
1Pd-29.3Ni <sub>2</sub> P/MC	8,449	0,1253	0,135	67,43	9,103

<sup>a</sup> Valores multiplicados por 10<sup>10</sup>.

<sup>b</sup> Faixa de integração: 400-1000 °C.

<sup>c</sup> Área do perfil de CO (TPD) dividida pela massa de catalisador na análise.

<sup>d</sup> Gr<sub>s</sub> multiplicado pela massa de catalisador empregada no teste catalítico.

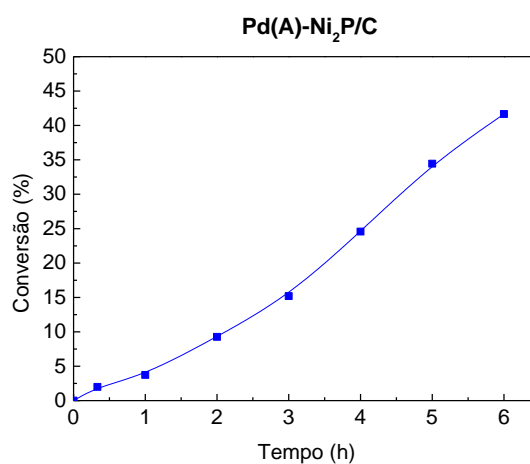
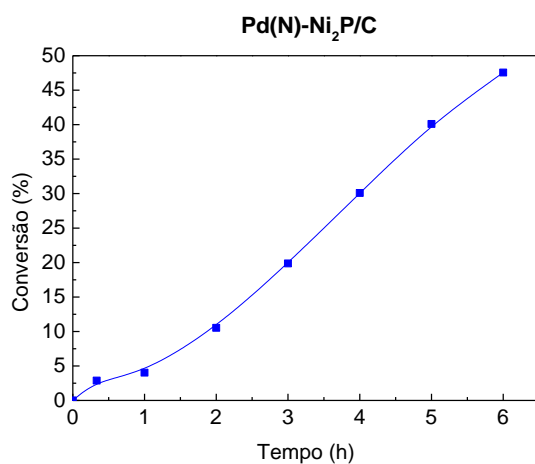
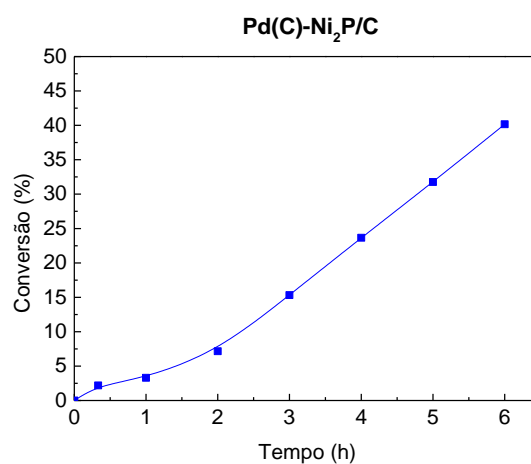
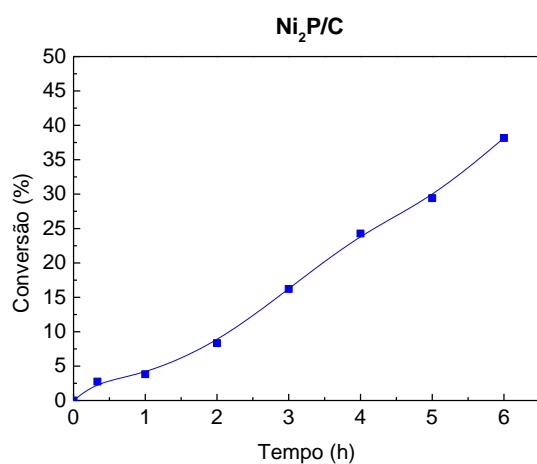


**Figura C8 – Volume de poros (Vp) em função do diâmetro de poro (Dp) para cada suporte.**

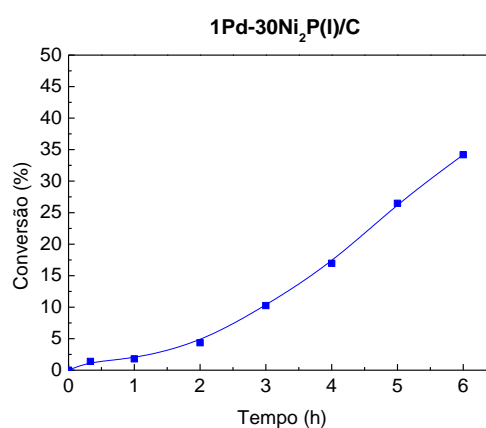
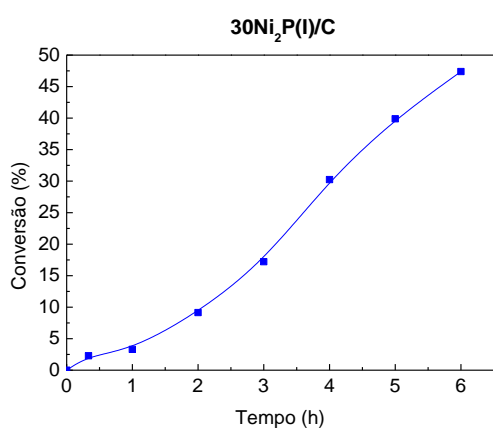
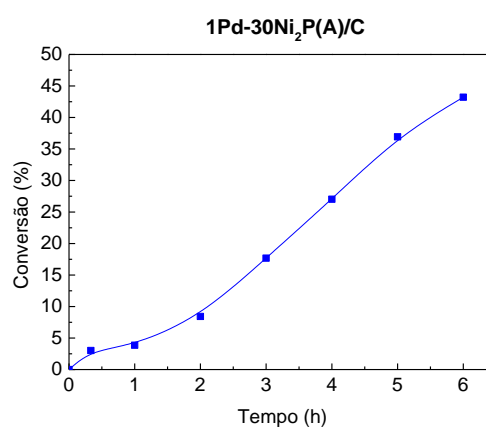
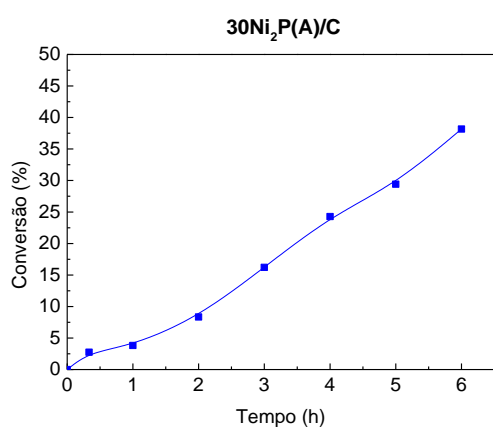
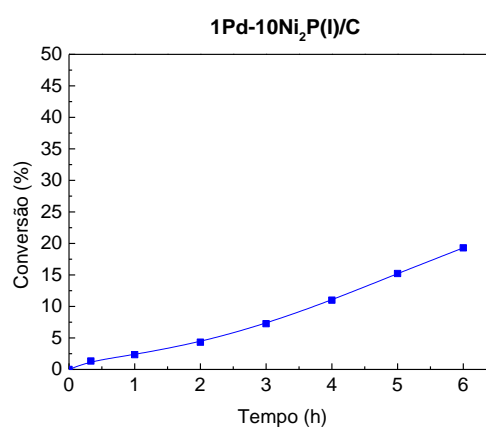
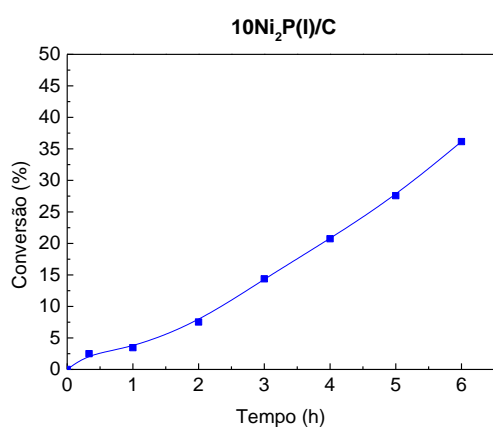
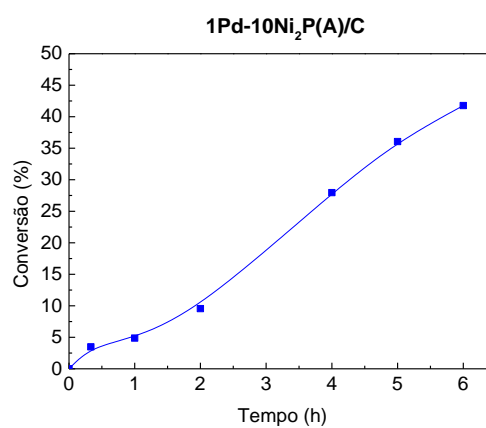
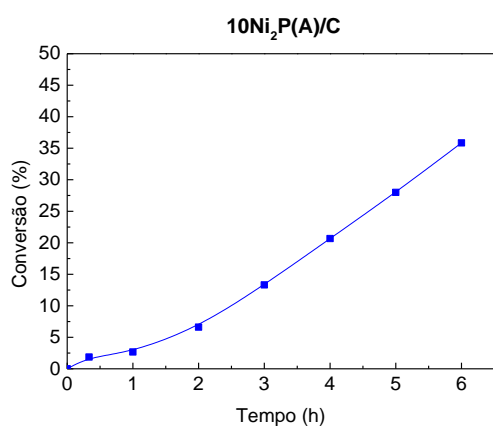
# APÊNDICE D

## Gráficos de Conversão em Função do Tempo de Reação

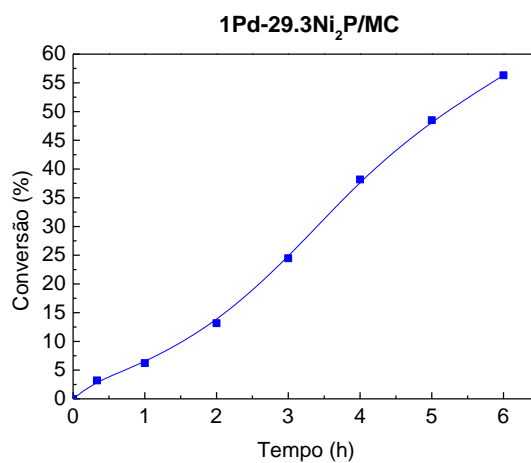
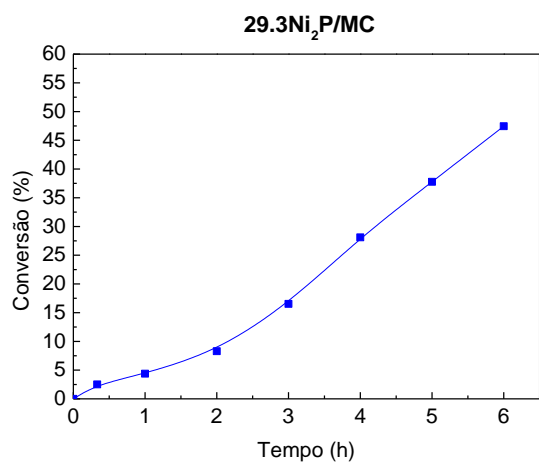
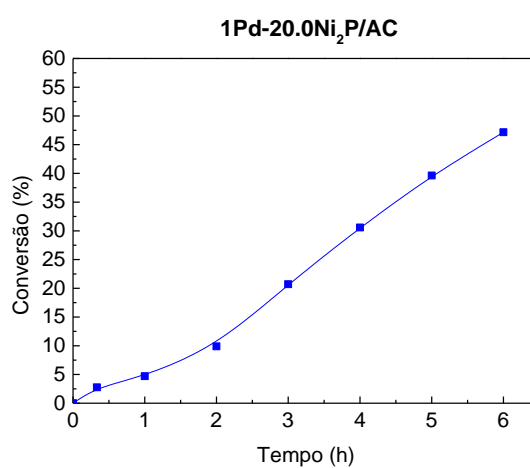
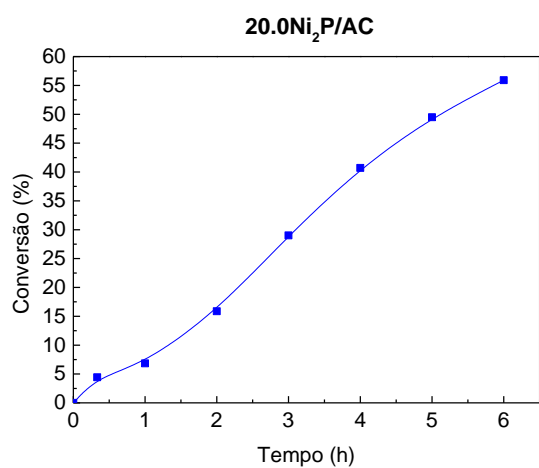
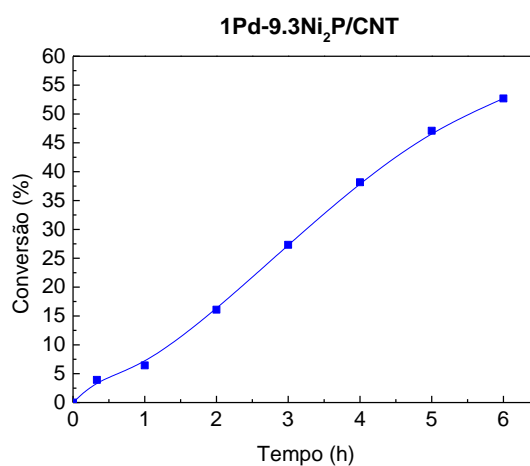
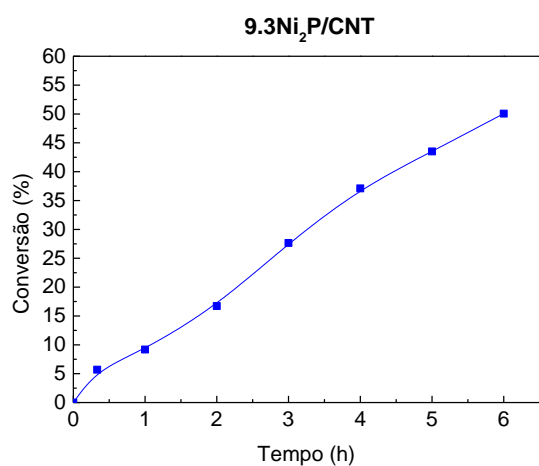
Testes catalíticos do CAPÍTULO 3:



## Testes catalíticos do CAPÍTULO 4:



Testes catalíticos do CAPÍTULO 5:



# APÊNDICE E

## *Refinamento de Rietveld dos Catalisadores Reduzidos*

### *– Relatórios de Resultados –*

#### CATALISADORES DO CAPÍTULO 3

**File : Ni<sub>2</sub>P/C**

Range Number : 1

#### **R-Values**

Rexp : 1.47      Rwp : 2.12      Rp : 1.57      GOF : 1.44  
Rexp` : 7.68      Rwp` : 11.09      Rp` : 18.86      DW : 1.08

#### **Quantitative Analysis - Rietveld**

Phase 1 : Ni<sub>2</sub>P\_icsd43395      100.000 %

#### **Background**

Chebyshev polynomial, Coefficient	0	4279.7 (26)
	1	-883.0 (44)
	2	66.5 (44)
	3	70.5 (41)
	4	-55.1 (41)
	5	69.9 (39)
	6	57.5 (39)
	7	-163.0 (38)
	8	105.0 (38)
	9	60.3 (37)
	10	-99.8 (37)
	11	20.1 (36)
	12	47.6 (36)
	13	-28.0 (35)
	14	9.5 (35)
	15	-10.1 (33)
	16	-7.2 (33)
	17	22.4 (32)
	18	-8.5 (31)
	19	-24.0 (28)
	20	25.0 (28)

## Instrument

Primary radius (mm)	280
Secondary radius (mm)	280
Linear PSD 2Th angular range (°)	2.94
FDS angle (°)	0.2
Full Axial Convolution	
Filament length (mm)	12
Sample length (mm)	15
Receiving Slit length (mm)	12
Primary Sollers (°)	2.5
Secondary Sollers (°)	2.5

## Corrections

Specimen displacement	0.0407 (86)
LP Factor	0
Absorption (1/cm)	500 (2200)

## Miscellaneous

Start X	12
Finish X	80

## Structure 1

Phase name	Ni2P_icsd43395
R-Bragg	1.323
Spacegroup	P-62m
Scale	0.008120 (30)
Cell Mass	445.064
Cell Volume (Å <sup>3</sup> )	100.997 (26)
Wt% - Rietveld	100.000
Crystallite Size	
Cry size Lorentzian (nm)	44.66 (51)
Crystal Linear Absorption Coeff. (1/cm)	398.05 (10)
Crystal Density (g/cm <sup>3</sup> )	7.3175 (19)
Lattice parameters	
a (Å)	5.86638 (65)
c (Å)	3.38873 (42)

Site	Np	x	y	z	Atom	Occ	Beq
Ni1	3	0.25750	0.00000	0.00000	Ni	1	0.32
Ni2	3	0.59570	0.00000	0.50000	Ni	1	0.69
P1	2	0.33333	0.66667	0.00000	P	1	0.42
P2	1	0.00000	0.00000	0.50000	P	1	0.42

## File : Pd(C)-Ni<sub>2</sub>P/C

Range Number : 1

## R-Values

Rexp : 1.51    Rwp : 2.51    Rp : 1.90    GOF : 1.66  
Rexp` : 9.16    Rwp` : 15.19    Rp` : 25.62    DW : 0.84

## Quantitative Analysis - Rietveld

Phase 1 : Ni2P\_icsd43395    100.000 %

## Background

Chebyshev polynomial, Coefficient	0	4070.6(27)
	1	-931.5(46)
	2	92.0(45)
	3	95.5(43)
	4	-30.0(43)
	5	46.7(41)
	6	-36.8(41)
	7	-74.6(40)
	8	139.5(39)
	9	-55.0(39)
	10	-70.4(38)
	11	107.7(38)
	12	-16.9(37)
	13	-26.2(36)
	14	33.8(36)
	15	13.7(35)
	16	-13.5(35)
	17	-3.5(33)
	18	-23.2(33)
	19	27.6(30)
	20	-34.9(29)

## Instrument

Primary radius (mm)	280
Secondary radius (mm)	280
Linear PSD 2Th angular range (°)	2.94
FDS angle (°)	0.2
Full Axial Convolution	
Filament length (mm)	12
Sample length (mm)	15
Receiving Slit length (mm)	12
Primary Sollers (°)	2.5
Secondary Sollers (°)	2.5

## Corrections

Specimen displacement	0.1024(93)
LP Factor	0
Absorption (1/cm)	500(2100)

## Miscellaneous

Start X	12
Finish X	82

## Structure 1

Phase name Ni2P\_icsd43395  
R-Bragg 1.428  
Spacegroup P-62m  
Scale 0.006674 (31)  
Cell Mass 445.064  
Cell Volume (Å<sup>3</sup>) 100.948 (20)  
Wt% - Rietveld 100.000  
Crystallite Size  
Cry size Lorentzian (nm) 46.35 (66)  
Crystal Linear Absorption Coeff. (1/cm) 398.247 (78)  
Crystal Density (g/cm<sup>3</sup>) 7.3211 (14)  
Lattice parameters  
a (Å) 5.86557 (50)  
c (Å) 3.38801 (32)

Site	Np	x	y	z	Atom	Occ	Beq
Ni1	3	0.25750	0.00000	0.00000	Ni	1	0.32
Ni2	3	0.59570	0.00000	0.50000	Ni	1	0.69
P1	2	0.33333	0.66667	0.00000	P	1	0.42
P2	1	0.00000	0.00000	0.50000	P	1	0.42

## File : Pd(N)-Ni<sub>2</sub>P/C

Range Number : 1

### R-Values

Rexp : 1.52      Rwp : 2.54      Rp : 1.89      GOF : 1.67  
Rexp` : 8.79      Rwp` : 14.65      Rp` : 23.30      DW : 0.74

### Quantitative Analysis - Rietveld

Phase 1 : Ni2P\_icsd43395      100.000 %

### Background

Chebyshev polynomial, Coefficient

0	3998.0 (28)
1	-952.9 (46)
2	134.7 (46)
3	70.9 (43)
4	-37.4 (43)
5	47.1 (41)
6	-15.5 (42)
7	-77.1 (40)
8	131.2 (40)
9	-49.0 (39)
10	-59.0 (38)
11	103.5 (38)
12	-13.0 (37)
13	-23.4 (37)
14	43.4 (36)
15	6.8 (35)
16	-8.6 (35)
17	4.5 (33)
18	-22.6 (33)
19	17.5 (30)
20	-29.3 (29)



## Instrument

Primary radius (mm)	280
Secondary radius (mm)	280
Linear PSD 2Th angular range (°)	2.94
FDS angle (°)	0.2
Full Axial Convolution	
Filament length (mm)	12
Sample length (mm)	15
Receiving Slit length (mm)	12
Primary Sollers (°)	2.5
Secondary Sollers (°)	2.5

## Corrections

Specimen displacement	0.181(13)
LP Factor	0
Absorption (1/cm)	500(3400)

## Miscellaneous

Start X	12
Finish X	82

## Structure 1

Phase name	Ni2P_icsd43395
R-Bragg	1.434
Spacegroup	P-62m
Scale	0.007471(38)
Cell Mass	445.064
Cell Volume (Å <sup>3</sup> )	100.959(30)
Wt% - Rietveld	100.000
Crystallite Size	
Cry size Lorentzian (nm)	34.98(51)
Crystal Linear Absorption Coeff. (1/cm)	398.20(12)
Crystal Density (g/cm <sup>3</sup> )	7.3203(22)
Lattice parameters	
a (Å)	5.86516(77)
c (Å)	3.38886(47)

Site	Np	x	y	z	Atom	Occ	Beq
Ni1	3	0.25750	0.00000	0.00000	Ni	1	0.32
Ni2	3	0.59570	0.00000	0.50000	Ni	1	0.69
P1	2	0.33333	0.66667	0.00000	P	1	0.42
P2	1	0.00000	0.00000	0.50000	P	1	0.42

## File : Pd(A)-Ni<sub>2</sub>P/C

Range Number : 1

## R-Values

Rexp : 1.54    Rwp : 2.51    Rp : 1.84    GOF : 1.64  
Rexp` : 9.01    Rwp` : 14.73    Rp` : 23.48    DW : 0.80

## Quantitative Analysis - Rietveld

Phase 1 : Ni2P\_icsd43395    100.000 %

## Background

Chebyshev polynomial, Coefficient	0	3929.2(27)
	1	-863.6(45)
	2	96.2(44)
	3	91.5(41)
	4	-40.7(42)
	5	52.0(40)
	6	-20.4(40)
	7	-72.9(39)
	8	131.3(38)
	9	-56.1(38)
	10	-61.6(37)
	11	102.3(37)
	12	-18.7(36)
	13	-24.7(35)
	14	41.7(35)
	15	13.0(34)
	16	-10.7(34)
	17	1.3(32)
	18	-17.2(32)
	19	18.8(29)
	20	-29.6(28)

## Instrument

Primary radius (mm)	280
Secondary radius (mm)	280
Linear PSD 2Th angular range (°)	2.94
FDS angle (°)	0.2
Full Axial Convolution	
Filament length (mm)	12
Sample length (mm)	15
Receiving Slit length (mm)	12
Primary Sollers (°)	2.5
Secondary Sollers (°)	2.5

## Corrections

Specimen displacement	0.126(12)
LP Factor	0
Absorption (1/cm)	500(3200)

## Miscellaneous

Start X	12
Finish X	82

## Structure 1

Phase name	Ni2P_icsd43395
R-Bragg	1.337
Spacegroup	P-62m
Scale	0.007045 (34)
Cell Mass	445.064
Cell Volume (Å <sup>3</sup> )	100.930 (29)
Wt% - Rietveld	100.000
Crystallite Size	
Cry size Lorentzian (nm)	38.49 (55)
Crystal Linear Absorption Coeff. (1/cm)	398.32 (11)
Crystal Density (g/cm <sup>3</sup> )	7.3224 (21)
Lattice parameters	
a (Å)	5.86471 (74)
c (Å)	3.38842 (46)

Site	Np	x	y	z	Atom	Occ	Beq
Ni1	3	0.25750	0.00000	0.00000	Ni	1	0.32
Ni2	3	0.59570	0.00000	0.50000	Ni	1	0.69
P1	2	0.33333	0.66667	0.00000	P	1	0.42
P2	1	0.00000	0.00000	0.50000	P	1	0.42

## CATALISADORES DO CAPÍTULO 4

**File : 10Ni<sub>2</sub>P(A)/C**

Range Number : 1

### **R-Values**

Rexp : 1.72      Rwp : 1.90      Rp : 1.48      GOF : 1.11  
Rexp` : 19.09      Rwp` : 21.10      Rp` : 36.14      DW : 1.62

### **Quantitative Analysis - Rietveld**

Phase 1 : Ni<sub>2</sub>P\_icsd43395      100.000 %

### **Background**

Chebyshev polynomial, Coefficient	0	3434.7(19)
	1	-2312.5(32)
	2	593.3(32)
	3	59.0(30)
	4	-197.0(30)
	5	153.1(28)
	6	95.9(28)
	7	-278.6(27)
	8	200.3(27)
	9	40.7(26)
	10	-133.7(26)
	11	47.7(25)
	12	38.6(26)
	13	-37.9(25)
	14	31.4(25)
	15	-13.1(24)
	16	-14.6(24)
	17	38.0(22)
	18	-11.6(22)
	19	-15.3(19)
	20	31.4(18)

### **Instrument**

Primary radius (mm)	280
Secondary radius (mm)	280
Linear PSD 2Th angular range (°)	2.94
FDS angle (°)	0.2
Full Axial Convolution	
Filament length (mm)	12
Sample length (mm)	15
Receiving Slit length (mm)	12
Primary Sollers (°)	2.5
Secondary Sollers (°)	2.5

### Corrections

Specimen displacement 0.029(30)  
LP Factor 0  
Absorption (1/cm) 11.0(17)

### Miscellaneous

Start X 12  
Finish X 72

### Structure 1

Phase name Ni2P\_icsd43395  
R-Bragg 0.970  
Spacegroup P-62m  
Scale 0.002505(26)  
Cell Mass 445.064  
Cell Volume (Å<sup>3</sup>) 100.766(60)  
Wt% - Rietveld 100.000  
Crystallite Size  
Cry size Lorentzian (nm) 21.81(56)  
Crystal Linear Absorption Coeff. (1/cm) 398.96(24)  
Crystal Density (g/cm<sup>3</sup>) 7.3343(44)  
Lattice parameters  
a (Å) 5.8619(15)  
c (Å) 3.3861(10)

Site	Np	x	y	z	Atom	Occ	Beq
Ni1	3	0.25750	0.00000	0.00000	Ni	1	0.32
Ni2	3	0.59570	0.00000	0.50000	Ni	1	0.69
P1	2	0.33333	0.66667	0.00000	P	1	0.42
P2	1	0.00000	0.00000	0.50000	P	1	0.42

### File : 10Ni<sub>2</sub>P(I)/C

Range Number : 1

### R-Values

Rexp : 1.73    Rwp : 1.91    Rp : 1.46    GOF : 1.10  
Rexp` : 28.52    Rwp` : 31.46    Rp` : 42.45    DW : 1.68

### Quantitative Analysis - Rietveld

Phase 1 : Ni2P\_icsd43395 100.000 %

## Background

Chebyshev polynomial, Coefficient	0	3419.4(25)
	1	-2345.8(32)
	2	600.0(41)
	3	58.4(30)
	4	-197.0(34)
	5	142.8(29)
	6	99.4(30)
	7	-275.7(27)
	8	191.0(28)
	9	52.2(26)
	10	-141.2(27)
	11	53.3(25)
	12	38.0(27)
	13	-36.2(24)
	14	29.5(26)
	15	-10.7(24)
	16	-14.6(24)
	17	40.7(22)
	18	-16.4(22)
	19	-19.4(19)
	20	30.2(18)

## Instrument

Primary radius (mm)	280
Secondary radius (mm)	280
Linear PSD 2Th angular range (°)	2.94
FDS angle (°)	0.2
Full Axial Convolution	
Filament length (mm)	12
Sample length (mm)	15
Receiving Slit length (mm)	12
Primary Sollers (°)	2.5
Secondary Sollers (°)	2.5

## Corrections

Specimen displacement	-0.16(12)
LP Factor	0
Absorption (1/cm)	4.5(12)

## Miscellaneous

Start X	12
Finish X	82

## Structure 1

Phase name Ni2P\_icsd43395  
R-Bragg 0.472  
Spacegroup P-62m  
Scale 0.002054 (63)  
Cell Mass 445.064  
Cell Volume (Å<sup>3</sup>) 100.23 (25)  
Wt% - Rietveld 100.000  
Crystallite Size  
Cry size Lorentzian (nm) 8.96 (47)  
Crystal Linear Absorption Coeff. (1/cm) 401.09 (99)  
Crystal Density (g/cm<sup>3</sup>) 7.373 (18)  
Lattice parameters  
a (Å) 5.8533 (62)  
c (Å) 3.3782 (42)

Site	Np	x	y	z	Atom	Occ	Beq
Ni1	3	0.25750	0.00000	0.00000	Ni	1	0.32
Ni2	3	0.59570	0.00000	0.50000	Ni	1	0.69
P1	2	0.33333	0.66667	0.00000	P	1	0.42
P2	1	0.00000	0.00000	0.50000	P	1	0.42

## File : 1Pd-10Ni<sub>2</sub>P(A) /C

Range Number : 1

### R-Values

Rexp : 1.63    Rwp : 1.91    Rp : 1.47    GOF : 1.17  
Rexp` : 19.81    Rwp` : 23.22    Rp` : 34.94    DW : 1.39

### Quantitative Analysis - Rietveld

Phase 1 : Ni2P\_icsd43395    100.000 %

### Background

Chebyshev polynomial, Coefficient

0	3720.1 (25)
1	-1974.1 (34)
2	355.7 (41)
3	149.2 (33)
4	-164.6 (35)
5	128.4 (31)
6	104.2 (32)
7	-282.0 (30)
8	199.6 (30)
9	82.1 (28)
10	-168.9 (29)
11	59.7 (28)
12	60.2 (29)
13	-51.8 (27)
14	25.1 (28)
15	-3.2 (26)
16	-5.7 (26)
17	33.6 (24)
18	-18.0 (24)
19	-16.8 (21)
20	31.5 (21)

## Instrument

Primary radius (mm)	280
Secondary radius (mm)	280
Linear PSD 2Th angular range (°)	2.94
FDS angle (°)	0.2
Full Axial Convolution	
Filament length (mm)	12
Sample length (mm)	15
Receiving Slit length (mm)	12
Primary Sollers (°)	2.5
Secondary Sollers (°)	2.5

## Corrections

Specimen displacement	0.250 (92)
LP Factor	0
Absorption (1/cm)	0 (33000)

## Miscellaneous

Start X	12
Finish X	80

## Structure 1

Phase name	Ni2P_icsd43395
R-Bragg	0.513
Spacegroup	P-62m
Scale	0.003012 (54)
Cell Mass	445.064
Cell Volume (Å <sup>3</sup> )	100.80 (32)
Wt% - Rietveld	100.000
Crystallite Size	
Cry size Lorentzian (nm)	13.12 (46)
Crystal Linear Absorption Coeff. (1/cm)	398.8 (12)
Crystal Density (g/cm <sup>3</sup> )	7.332 (23)
Lattice parameters	
a (Å)	5.8627 (81)
c (Å)	3.3865 (50)

Site	Np	x	y	z	Atom	Occ	Beq
Ni1	3	0.25750	0.00000	0.00000	Ni	1	0.32
Ni2	3	0.59570	0.00000	0.50000	Ni	1	0.69
P1	2	0.33333	0.66667	0.00000	P	1	0.42
P2	1	0.00000	0.00000	0.50000	P	1	0.42

## File : 1Pd-10(I)Ni<sub>2</sub>P/C

Range Number : 1

## R-Values

Rexp : 1.80    Rwp : 2.08    Rp : 1.60    GOF : 1.15  
Rexp` : 45.58    Rwp` : 52.60    Rp` : 67.89    DW : 1.55



## Quantitative Analysis - Rietveld

Phase 1 : Ni2P\_icsd43395 100.000 %

### Background

Chebyshev polynomial, Coefficient	0	3137.6(19)
	1	-2001.7(31)
	2	363.7(32)
	3	122.7(29)
	4	-163.5(29)
	5	125.4(28)
	6	77.8(28)
	7	-258.2(27)
	8	178.0(27)
	9	54.0(26)
	10	-150.4(26)
	11	55.9(25)
	12	48.0(25)
	13	-44.2(24)
	14	16.0(25)
	15	-15.2(23)
	16	-5.9(23)
	17	43.9(22)
	18	-23.1(22)
	19	-18.2(19)
	20	22.5(18)

### Instrument

Primary radius (mm)	280
Secondary radius (mm)	280
Linear PSD 2Th angular range (°)	2.94
FDS angle (°)	0.2
Full Axial Convolution	
Filament length (mm)	12
Sample length (mm)	15
Receiving Slit length (mm)	12
Primary Sollers (°)	2.5
Secondary Sollers (°)	2.5

### Corrections

Specimen displacement	0.43(13)
LP Factor	0
Absorption (1/cm)	0(39000)

### Miscellaneous

Start X	12
Finish X	80

## Structure 1

Phase name Ni2P\_icsd43395  
R-Bragg 0.660  
Spacegroup P-62m  
Scale 0.000801(29)  
Cell Mass 445.064  
Cell Volume (Å<sup>3</sup>) 100.41(38)  
Wt% - Rietveld 100.000  
Crystallite Size  
Cry size Lorentzian (nm) 20.6(17)  
Crystal Linear Absorption Coeff. (1/cm) 400.4(15)  
Crystal Density (g/cm<sup>3</sup>) 7.360(28)  
Lattice parameters  
a (Å) 5.8540(98)  
c (Å) 3.3832(61)

Site	Np	x	y	z	Atom	Occ	Beq
Ni1	3	0.25750	0.00000	0.00000	Ni	1	0.32
Ni2	3	0.59570	0.00000	0.50000	Ni	1	0.69
P1	2	0.33333	0.66667	0.00000	P	1	0.42
P2	1	0.00000	0.00000	0.50000	P	1	0.42

## File : 30Ni<sub>2</sub>P(A)/C

Range Number : 1

### R-Values

Rexp : 1.47    Rwp : 2.12    Rp : 1.57    GOF : 1.44  
Rexp` : 7.68    Rwp` : 11.09    Rp` : 18.86    DW : 1.08

### Quantitative Analysis - Rietveld

Phase 1 : Ni2P\_icsd43395    100.000 %

### Background

Chebyshev polynomial, Coefficient

0	4279.7(26)
1	-883.0(44)
2	66.5(44)
3	70.5(41)
4	-55.1(41)
5	69.9(39)
6	57.5(39)
7	-163.0(38)
8	105.0(38)
9	60.3(37)
10	-99.8(37)
11	20.1(36)
12	47.6(36)
13	-28.0(35)
14	9.5(35)
15	-10.1(33)
16	-7.2(33)
17	22.4(32)
18	-8.5(31)
19	-24.0(28)
20	25.0(28)

### Instrument

Primary radius (mm)	280
Secondary radius (mm)	280
Linear PSD 2Th angular range (°)	2.94
FDS angle (°)	0.2
Full Axial Convolution	
Filament length (mm)	12
Sample length (mm)	15
Receiving Slit length (mm)	12
Primary Sollers (°)	2.5
Secondary Sollers (°)	2.5

### Corrections

Specimen displacement	0.0407 (86)
LP Factor	0
Absorption (1/cm)	500 (2200)

### Miscellaneous

Start X	12
Finish X	80

### Structure 1

Phase name	Ni2P_icsd43395
R-Bragg	1.323
Spacegroup	P-62m
Scale	0.008120 (30)
Cell Mass	445.064
Cell Volume (Å <sup>3</sup> )	100.997 (26)
Wt% - Rietveld	100.000
Crystallite Size	
Cry size Lorentzian (nm)	44.66 (51)
Crystal Linear Absorption Coeff. (1/cm)	398.05 (10)
Crystal Density (g/cm <sup>3</sup> )	7.3175 (19)
Lattice parameters	
a (Å)	5.86638 (65)
c (Å)	3.38873 (42)

Site	Np	x	y	z	Atom	Occ	Beq
Ni1	3	0.25750	0.00000	0.00000	Ni	1	0.32
Ni2	3	0.59570	0.00000	0.50000	Ni	1	0.69
P1	2	0.33333	0.66667	0.00000	P	1	0.42
P2	1	0.00000	0.00000	0.50000	P	1	0.42

### File : 30Ni<sub>2</sub>P(I)/C

Range Number : 1

### R-Values

Rexp : 1.50	Rwp : 2.63	Rp : 1.90	GOF : 1.75
Rexp` : 10.25	Rwp` : 17.93	Rp` : 28.73	DW : 0.76

## Quantitative Analysis - Rietveld

Phase 1	: Ni2P_icsd43395	88.64(32) %
Phase 2	: Ni12P5_icsd27158	11.36(32) %

## Background

Chebychev polynomial, Coefficient	0	4175.7(30)
	1	-1061.5(49)
	2	136.1(49)
	3	89.9(46)
	4	-25.2(46)
	5	67.6(44)
	6	-51.2(44)
	7	-82.7(43)
	8	158.1(43)
	9	-69.5(42)
	10	-65.6(41)
	11	105.2(40)
	12	-12.7(40)
	13	-35.7(39)
	14	31.0(39)
	15	17.0(37)
	16	-9.7(38)
	17	-14.5(35)
	18	-17.4(35)
	19	31.4(32)
	20	-26.5(32)

## Instrument

Primary radius (mm)	280
Secondary radius (mm)	280
Linear PSD 2Th angular range (°)	2.94
FDS angle (°)	0.2
Full Axial Convolution	
Filament length (mm)	12
Sample length (mm)	15
Receiving Slit length (mm)	12
Primary Sollers (°)	2.5
Secondary Sollers (°)	2.5

## Corrections

Specimen displacement	0.0722(94)
LP Factor	0
Absorption (1/cm)	500(1900)

## Miscellaneous

Start X	12
Finish X	82

## Structure 1

Phase name Ni2P\_icsd43395  
R-Bragg 1.510  
Spacegroup P-62m  
Scale 0.005285 (30)  
Cell Mass 445.064  
Cell Volume (Å<sup>3</sup>) 100.959 (19)  
Wt% - Rietveld 88.64 (32)  
Crystallite Size  
Cry size Lorentzian (nm) 53.40 (94)  
Crystal Linear Absorption Coeff. (1/cm) 398.203 (76)  
Crystal Density (g/cm<sup>3</sup>) 7.3203 (14)  
Lattice parameters  
a (Å) 5.86572 (49)  
c (Å) 3.38822 (32)

Site	Np	x	y	z	Atom	Occ	Beq
Ni1	3	0.25750	0.00000	0.00000	Ni	1	0.32
Ni2	3	0.59570	0.00000	0.50000	Ni	1	0.69
P1	2	0.33333	0.66667	0.00000	P	1	0.42
P2	1	0.00000	0.00000	0.50000	P	1	0.42

## Structure 2

Phase name Ni12P5\_icsd27158  
R-Bragg 1.803  
Spacegroup I4/m  
Scale 0.0000467 (14)  
Cell Mass 1718.307  
Cell Volume (Å<sup>3</sup>) 379.358 (97)  
Wt% - Rietveld 11.36 (32)  
Crystallite Size  
Cry size Lorentzian (nm) 92.1 (81)  
Crystal Linear Absorption Coeff. (1/cm) 403.36 (10)  
Crystal Density (g/cm<sup>3</sup>) 7.5214 (19)  
Lattice parameters  
a (Å) 8.65039 (94)  
c (Å) 5.06964 (68)

Site	Np	x	y	z	Atom	Occ	Beq
Ni1	16	0.11660	0.18120	0.24900	Ni	1	0.56
Ni2	8	0.36550	0.06090	0.00000	Ni	1	0.72
P1	8	0.19390	0.41320	0.00000	P	1	0.1
P2	2	0.00000	0.00000	0.00000	P	1	0.26

## File : 1Pd-30Ni<sub>2</sub>P(A)/C

Range Number : 1

### R-Values

Rexp : 1.55    Rwp : 2.36    Rp : 1.74    GOF : 1.53  
Rexp` : 9.17    Rwp` : 14.02    Rp` : 23.35    DW : 0.94

### Quantitative Analysis - Rietveld

Phase 1 : Ni2P\_icsd43395    100.000 %

## Background

Chebyshev polynomial, Coefficient	0	3897.3(27)
	1	-1045.7(45)
	2	93.6(45)
	3	95.8(42)
	4	-55.8(42)
	5	66.0(40)
	6	54.7(40)
	7	-141.9(39)
	8	111.6(38)
	9	48.6(37)
	10	-86.5(37)
	11	29.5(36)
	12	43.5(36)
	13	-23.2(35)
	14	11.0(36)
	15	0.7(34)
	16	0.4(34)
	17	17.1(32)
	18	-10.3(32)
	19	-10.2(29)
	20	24.6(28)

## Instrument

Primary radius (mm)	280
Secondary radius (mm)	280
Linear PSD 2Th angular range (°)	2.94
FDS angle (°)	0.2
Full Axial Convolution	
Filament length (mm)	12
Sample length (mm)	15
Receiving Slit length (mm)	12
Primary Sollers (°)	2.5
Secondary Sollers (°)	2.5

## Corrections

Specimen displacement	0.235(14)
LP Factor	0
Absorption (1/cm)	500(3700)

## Miscellaneous

Start X	12
Finish X	80

## Structure 1

Phase name Ni2P\_icsd43395  
R-Bragg 1.530  
Spacegroup P-62m  
Scale 0.006405 (33)  
Cell Mass 445.064  
Cell Volume (Å<sup>3</sup>) 100.904 (39)  
Wt% - Rietveld 100.000  
Crystallite Size  
Cry size Lorentzian (nm) 35.68 (54)  
Crystal Linear Absorption Coeff. (1/cm) 398.42 (16)  
Crystal Density (g/cm<sup>3</sup>) 7.3242 (29)  
Lattice parameters  
a (Å) 5.8645 (10)  
c (Å) 3.38780 (65)

Site	Np	x	y	z	Atom	Occ	Beq
Ni1	3	0.25750	0.00000	0.00000	Ni	1	0.32
Ni2	3	0.59570	0.00000	0.50000	Ni	1	0.69
P1	2	0.33333	0.66667	0.00000	P	1	0.42
P2	1	0.00000	0.00000	0.50000	P	1	0.42

## File : 1Pd-30Ni<sub>2</sub>P(I)/C

Range Number : 1

### R-Values

Rexp : 1.51    Rwp : 2.07    Rp : 1.61    GOF : 1.38  
Rexp` : 10.58    Rwp` : 14.55    Rp` : 23.89    DW : 1.14

### Quantitative Analysis - Rietveld

Phase 1 : Ni2P\_icsd43395    74.34 (45) %  
Phase 2 : Ni5P4\_icsd249340    25.66 (45) %

### Background

Chebyshev polynomial, Coefficient

0	4118.5 (25)
1	-882.7 (39)
2	105.0 (39)
3	83.7 (36)
4	-3.9 (36)
5	40.6 (34)
6	-45.6 (35)
7	-70.4 (33)
8	141.1 (33)
9	-68.7 (33)
10	-59.9 (32)
11	101.9 (32)
12	-16.5 (32)
13	-38.1 (30)
14	26.7 (30)
15	16.8 (29)
16	-12.4 (29)
17	-13.8 (28)
18	-12.2 (28)
19	30.8 (25)
20	-27.9 (25)

## Instrument

Primary radius (mm)	280
Secondary radius (mm)	280
Linear PSD 2Th angular range (°)	2.94
FDS angle (°)	0.2
Full Axial Convolution	
Filament length (mm)	12
Sample length (mm)	15
Receiving Slit length (mm)	12
Primary Sollers (°)	2.5
Secondary Sollers (°)	2.5

## Corrections

Specimen displacement	0.0389(69)
LP Factor	0
Absorption (1/cm)	500(1300)

## Miscellaneous

Start X	12
Finish X	82

## Structure 1

Phase name	Ni2P_icsd43395
R-Bragg	1.185
Spacegroup	P-62m
Scale	0.004647(23)
Cell Mass	445.064
Cell Volume (Å <sup>3</sup> )	101.076(13)
Wt% - Rietveld	74.34(45)
Crystallite Size	
Cry size Lorentzian (nm)	60.8(10)
Crystal Linear Absorption Coeff. (1/cm)	397.742(52)
Crystal Density (g/cm <sup>3</sup> )	7.31180(96)
Lattice parameters	
a (Å)	5.86766(34)
c (Å)	3.38990(22)

Site	Np	x	y	z	Atom	Occ	Beq
Ni1	3	0.25750	0.00000	0.00000	Ni	1	0.32
Ni2	3	0.59570	0.00000	0.50000	Ni	1	0.69
P1	2	0.33333	0.66667	0.00000	P	1	0.42
P2	1	0.00000	0.00000	0.50000	P	1	0.42



## Structure 2

Phase name Ni5P4\_icsd249340  
R-Bragg 0.535  
Spacegroup P63mc  
Scale 0.0000984 (22)  
Cell Mass 1669.388  
Cell Volume (Å<sup>3</sup>) 439.34 (11)  
Wt% - Rietveld 25.66 (45)  
Crystallite Size  
Cry size Lorentzian (nm) 46.8 (19)  
Crystal Linear Absorption Coeff. (1/cm) 358.211 (86)  
Crystal Density (g/cm<sup>3</sup>) 6.3096 (15)  
Lattice parameters  
a (Å) 6.79473 (66)  
c (Å) 10.9883 (16)

Site	Np	x	y	z	Atom	Occ	Beq
Ni1	6	0.53735	0.46265	0.08904	Ni	1	0.4406
Ni2	6	0.20756	0.79244	0.23708	Ni	1	0.4406
Ni3	6	0.54033	0.45967	0.37948	Ni	1	0.4224
Ni4	2	0.00000	0.00000	0.20081	Ni	1	0.4429
P1	6	0.81828	0.18172	0.23166	P	1	1
P2	6	0.17832	0.82168	0.44259	P	1	1
P3	2	0.00000	0.00000	0.00000	P	1	1
P4	2	0.33333	0.66667	0.05931	P	1	1

## CATALISADORES DO CAPÍTULO 5

### File : 9.3Ni<sub>2</sub>P/CNT

Range Number : 1

#### R-Values

Rexp : 1.98      Rwp : 6.24      Rp : 4.83      GOF : 3.15  
Rexp` : 20.60      Rwp` : 64.86      Rp` : 71.51      DW : 0.21

#### Quantitative Analysis - Rietveld

Phase 1 : Ni<sub>2</sub>P\_icsd43395      100.000 %

#### Background

Chebyshev polynomial, Coefficient	0	2485.7 (45)
	1	-1522.8 (73)
	2	130.0 (76)
	3	289.4 (69)
	4	-221.7 (69)
	5	6.0 (65)
	6	295.2 (66)
	7	-353.1 (63)
	8	100.0 (63)
	9	231.1 (61)
	10	-261.1 (61)
	11	27.0 (59)
	12	219.6 (60)
	13	-220.3 (58)
	14	75.6 (58)
	15	85.6 (55)
	16	-129.0 (55)
	17	90.0 (52)
	18	79.5 (52)
	19	-177.4 (46)
	20	148.1 (44)

#### Instrument

Primary radius (mm)	280
Secondary radius (mm)	280
Linear PSD 2Th angular range (°)	2.94
FDS angle (°)	0.2
Full Axial Convolution	
Filament length (mm)	12
Sample length (mm)	15
Receiving Slit length (mm)	12
Primary Soller (°)	2.5
Secondary Soller (°)	2.5

#### Corrections

Specimen displacement	0.11 (14)
LP Factor	0
Absorption (1/cm)	6.9 (23)

#### Miscellaneous

Start X	12
Finish X	72

## Structure 1

Phase name Ni2P\_icsd43395  
R-Bragg 1.987  
Spacegroup P-62m  
Scale 0.001589 (65)  
Cell Mass 445.064  
Cell Volume (Å<sup>3</sup>) 100.01 (26)  
Wt% - Rietveld 100.000  
Crystallite Size  
Cry size Lorentzian (nm) 20.6 (21)  
Crystal Linear Absorption Coeff. (1/cm) 402.0 (10)  
Crystal Density (g/cm<sup>3</sup>) 7.390 (19)  
Lattice parameters  
a (Å) 5.8481 (64)  
c (Å) 3.3765 (44)

Site	Np	x	y	z	Atom	Occ	Beq
Ni1	3	0.25750	0.00000	0.00000	Ni	1	0.32
Ni2	3	0.59570	0.00000	0.50000	Ni	1	0.69
P1	2	0.33333	0.66667	0.00000	P	1	0.42
P2	1	0.00000	0.00000	0.50000	P	1	0.42

## File : 20.0Ni<sub>2</sub>P/AC

Range Number : 1

### R-Values

Rexp : 1.53      Rwp : 2.21      Rp : 1.67      GOF : 1.44  
Rexp` : 9.95      Rwp` : 14.35      Rp` : 24.51      DW : 1.06

### Quantitative Analysis - Rietveld

Phase 1 : Ni2P\_icsd43395      100.000 %

### Background

Chebyshev polynomial, Coefficient

0	4044.9 (24)
1	-1344.0 (41)
2	275.9 (40)
3	75.0 (37)
4	-87.0 (38)
5	94.9 (36)
6	-27.1 (36)
7	-124.8 (35)
8	175.3 (35)
9	-77.2 (34)
10	-74.2 (34)
11	115.4 (33)
12	-27.0 (33)
13	-25.2 (32)
14	39.4 (32)
15	5.4 (31)
16	-6.3 (31)
17	-2.7 (29)
18	-36.3 (29)
19	29.5 (26)
20	-27.9 (25)

## Instrument

Primary radius (mm)	280
Secondary radius (mm)	280
Linear PSD 2Th angular range (°)	2.94
FDS angle (°)	0.2
Full Axial Convolution	
Filament length (mm)	12
Sample length (mm)	15
Receiving Slit length (mm)	12
Primary Sollers (°)	2.5
Secondary Sollers (°)	2.5

## Corrections

Specimen displacement	0.088(10)
LP Factor	0
Absorption (1/cm)	500(2500)

## Miscellaneous

Start X	12
Finish X	82

## Structure 1

Phase name	Ni2P_icsd43395
R-Bragg	1.690
Spacegroup	P-62m
Scale	0.006015(29)
Cell Mass	445.064
Cell Volume (Å <sup>3</sup> )	100.867(23)
Wt% - Rietveld	100.000
Crystallite Size	
Cry size Lorentzian (nm)	41.28(60)
Crystal Linear Absorption Coeff. (1/cm)	398.564(91)
Crystal Density (g/cm <sup>3</sup> )	7.3269(17)
Lattice parameters	
a (Å)	5.86640(59)
c (Å)	3.38436(36)

Site	Np	x	y	z	Atom	Occ	Beq
Ni1	3	0.25750	0.00000	0.00000	Ni	1	0.32
Ni2	3	0.59570	0.00000	0.50000	Ni	1	0.69
P1	2	0.33333	0.66667	0.00000	P	1	0.42
P2	1	0.00000	0.00000	0.50000	P	1	0.42

## File : 29.3Ni<sub>2</sub>P/MC

Range Number : 1

## R-Values

Rexp : 1.54	Rwp : 1.82	Rp : 1.43	GOF : 1.18
Rexp` : 9.49	Rwp` : 11.21	Rp` : 18.58	DW : 1.45

## Quantitative Analysis - Rietveld

Phase 1 : Ni2P_icsd43395	100.000 %
--------------------------	-----------

## Background

Chebyshev polynomial, Coefficient	0	3939.5(22)
	1	-1078.0(35)
	2	130.0(37)
	3	85.9(33)
	4	-67.2(33)
	5	51.7(31)
	6	71.6(32)
	7	-132.2(30)
	8	90.6(30)
	9	52.9(29)
	10	-79.3(29)
	11	20.5(28)
	12	35.3(29)
	13	-21.8(27)
	14	25.8(28)
	15	4.6(26)
	16	-7.6(26)
	17	16.1(25)
	18	-4.3(25)
	19	-14.1(22)
	20	27.5(22)

## Instrument

Primary radius (mm)	280
Secondary radius (mm)	280
Linear PSD 2Th angular range (°)	2.94
FDS angle (°)	0.2
Full Axial Convolution	
Filament length (mm)	12
Sample length (mm)	15
Receiving Slit length (mm)	12
Primary Sollers (°)	2.5
Secondary Sollers (°)	2.5

## Corrections

Specimen displacement	-0.003(15)
LP Factor	0
Absorption (1/cm)	12.02(98)

## Miscellaneous

Start X	12
Finish X	72

## Structure 1

Phase name Ni2P\_icsd43395  
R-Bragg 1.511  
Spacegroup P-62m  
Scale 0.006918 (34)  
Cell Mass 445.064  
Cell Volume (Å<sup>3</sup>) 100.685 (28)  
Wt% - Rietveld 100.000  
Crystallite Size  
Cry size Lorentzian (nm) 22.84 (29)  
Crystal Linear Absorption Coeff. (1/cm) 399.29 (11)  
Crystal Density (g/cm<sup>3</sup>) 7.3402 (21)  
Lattice parameters  
a (Å) 5.86115 (72)  
c (Å) 3.38428 (48)

Site	Np	x	y	z	Atom	Occ	Beq
Ni1	3	0.25750	0.00000	0.00000	Ni	1	0.32
Ni2	3	0.59570	0.00000	0.50000	Ni	1	0.69
P1	2	0.33333	0.66667	0.00000	P	1	0.42
P2	1	0.00000	0.00000	0.50000	P	1	0.42

## File : 1Pd-9.3Ni<sub>2</sub>P/CNT

Range Number : 1

## R-Values

Rexp : 2.06    Rwp : 6.30    Rp : 4.87    GOF : 3.06  
Rexp` : 26.19    Rwp` : 80.13    Rp` : 79.90    DW : 0.21

## Quantitative Analysis - Rietveld

Phase 1 : Ni2P\_icsd43395    100.000 %

## Background

Chebyshev polynomial, Coefficient

0	2303.8 (46)
1	-1342.5 (69)
2	70.8 (76)
3	266.3 (65)
4	-171.2 (67)
5	-13.8 (61)
6	263.5 (63)
7	-319.7 (59)
8	96.5 (59)
9	209.2 (57)
10	-240.6 (58)
11	23.6 (55)
12	213.6 (57)
13	-207.6 (54)
14	64.7 (55)
15	78.6 (51)
16	-110.8 (52)
17	82.0 (49)
18	72.8 (49)
19	-163.5 (43)
20	137.6 (42)

## Instrument

Primary radius (mm)	280
Secondary radius (mm)	280
Linear PSD 2 $\theta$ angular range ( $^{\circ}$ )	2.94
FDS angle ( $^{\circ}$ )	0.2
Full Axial Convolution	
Filament length (mm)	12
Sample length (mm)	15
Receiving Slit length (mm)	12
Primary Sollers ( $^{\circ}$ )	2.5
Secondary Sollers ( $^{\circ}$ )	2.5

## Corrections

Specimen displacement	0.54(37)
LP Factor	0
Absorption (1/cm)	3.0(10)

## Miscellaneous

Start X	12
Finish X	72

## Structure 1

Phase name	Ni2P_icsd43395
R-Bragg	1.556
Spacegroup	P-62m
Scale	0.001097(90)
Cell Mass	445.064
Cell Volume ( $\text{\AA}^3$ )	98.51(69)
Wt% - Rietveld	100.000
Crystallite Size	
Cry size Lorentzian (nm)	13.7(24)
Crystal Linear Absorption Coeff. (1/cm)	408.1(29)
Crystal Density ( $\text{g/cm}^3$ )	7.503(53)
Lattice parameters	
a ( $\text{\AA}$ )	5.811(18)
c ( $\text{\AA}$ )	3.369(12)

Site	Np	x	y	z	Atom	Occ	Beq
Ni1	3	0.25750	0.00000	0.00000	Ni	1	0.32
Ni2	3	0.59570	0.00000	0.50000	Ni	1	0.69
P1	2	0.33333	0.66667	0.00000	P	1	0.42
P2	1	0.00000	0.00000	0.50000	P	1	0.42

## File : 1Pd-20.0Ni<sub>2</sub>P/AC

Range Number : 1

## R-Values

Rexp : 1.58    Rwp : 2.48    Rp : 1.87    GOF : 1.57  
Rexp` : 10.87    Rwp` : 17.10    Rp` : 28.31    DW : 0.85

## Quantitative Analysis - Rietveld

Phase 1 : Ni2P\_icsd43395                    100.000 %

## Background

Chebyshev polynomial, Coefficient	0	3832.0(27)
	1	-1212.5(45)
	2	224.7(44)
	3	75.3(42)
	4	-51.9(43)
	5	69.0(40)
	6	-17.4(40)
	7	-123.0(39)
	8	159.0(39)
	9	-61.2(37)
	10	-104.1(37)
	11	93.9(36)
	12	-25.6(36)
	13	-52.3(34)
	14	25.1(34)
	15	9.4(33)
	16	-4.5(33)
	17	10.9(31)
	18	-17.0(31)
	19	34.6(28)
	20	-13.7(27)

## Instrument

Primary radius (mm)	280
Secondary radius (mm)	280
Linear PSD 2Th angular range (°)	2.94
FDS angle (°)	0.2
Full Axial Convolution	
Filament length (mm)	12
Sample length (mm)	15
Receiving Slit length (mm)	12
Primary Sollers (°)	2.5
Secondary Sollers (°)	2.5

## Corrections

Specimen displacement	0.150(17)
LP Factor	0
Absorption (1/cm)	500(4600)

## Miscellaneous

Start X	12
Finish X	80



## Structure 1

Phase name Ni2P\_icsd43395  
R-Bragg 1.392  
Spacegroup P-62m  
Scale 0.005434 (33)  
Cell Mass 445.064  
Cell Volume (Å<sup>3</sup>) 100.860 (43)  
Wt% - Rietveld 100.000  
Crystallite Size  
Cry size Lorentzian (nm) 33.60 (57)  
Crystal Linear Absorption Coeff. (1/cm) 398.59 (17)  
Crystal Density (g/cm<sup>3</sup>) 7.3274 (31)  
Lattice parameters  
a (Å) 5.8656 (11)  
c (Å) 3.38510 (68)

Site	Np	x	y	z	Atom	Occ	Beq
Ni1	3	0.25750	0.00000	0.00000	Ni	1	0.32
Ni2	3	0.59570	0.00000	0.50000	Ni	1	0.69
P1	2	0.33333	0.66667	0.00000	P	1	0.42
P2	1	0.00000	0.00000	0.50000	P	1	0.42

## File : 1Pd-29.3Ni<sub>2</sub>P/MC

Range Number : 1

### R-Values

Rexp : 1.53    Rwp : 1.75    Rp : 1.38    GOF : 1.15  
Rexp` : 10.18    Rwp` : 11.69    Rp` : 18.22    DW : 1.60

### Quantitative Analysis - Rietveld

Phase 1 : Ni2P\_icsd43395    100.000 %

### Background

Chebyshev polynomial, Coefficient

0	3974.7 (23)
1	-814.5 (34)
2	69.9 (38)
3	83.5 (32)
4	-34.2 (34)
5	45.6 (31)
6	58.1 (31)
7	-118.1 (29)
8	88.3 (30)
9	50.0 (28)
10	-77.5 (29)
11	19.0 (28)
12	34.6 (28)
13	-24.5 (27)
14	3.3 (28)
15	1.9 (26)
16	-6.3 (26)
17	12.3 (24)
18	-9.0 (24)
19	-7.7 (22)
20	20.2 (22)

## Instrument

Primary radius (mm)	280
Secondary radius (mm)	280
Linear PSD 2Th angular range (°)	2.94
FDS angle (°)	0.2
Full Axial Convolution	
Filament length (mm)	12
Sample length (mm)	15
Receiving Slit length (mm)	12
Primary Sollers (°)	2.5
Secondary Sollers (°)	2.5

## Corrections

Specimen displacement	0.038 (25)
LP Factor	0
Absorption (1/cm)	42 (43)

## Miscellaneous

Start X	12
Finish X	72

## Structure 1

Phase name	Ni2P_icsd43395
R-Bragg	0.858
Spacegroup	P-62m
Scale	0.006935 (47)
Cell Mass	445.064
Cell Volume (Å <sup>3</sup> )	100.845 (65)
Wt% - Rietveld	100.000
Crystallite Size	
Cry size Lorentzian (nm)	16.42 (24)
Crystal Linear Absorption Coeff. (1/cm)	398.65 (26)
Crystal Density (g/cm <sup>3</sup> )	7.3285 (47)
Lattice parameters	
a (Å)	5.8649 (17)
c (Å)	3.3854 (11)

Site	Np	x	y	z	Atom	Occ	Beq
Ni1	3	0.25750	0.00000	0.00000	Ni	1	0.32
Ni2	3	0.59570	0.00000	0.50000	Ni	1	0.69
P1	2	0.33333	0.66667	0.00000	P	1	0.42
P2	1	0.00000	0.00000	0.50000	P	1	0.42

# APÊNDICE F

## Publicação

Journal of Catalysis 340 (2016) 154–165



### Synthesis and hydrodeoxygenation activity of Ni<sub>2</sub>P/C – Effect of the palladium salt on lowering the nickel phosphide synthesis temperature



Leon F. Feitosa<sup>a</sup>, Gilles Berhaut<sup>b</sup>, Dorothée Laurenti<sup>b</sup>, Thomas E. Davies<sup>c</sup>, Victor Teixeira da Silva<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ)/INCCOPRE/URJ, Rio de Janeiro, Brazil

<sup>b</sup> Institut de Recherches sur le Combustible et les Transformations de Lyon (IRCTYR/CNRS/ICCL), Villeurbanne (696), France

<sup>c</sup> Synthesis Institute for Renewable Energy, Chemistry Department, University of Liverpool, 697 77D Liverpool, UK

#### ARTICLE INFO

##### Article history

Received 20 March 2016

Revised 16 May 2016

Accepted 17 May 2016

##### Keywords

Nickel phosphide

Carbon

Palladium

Hydrodeoxygenation

Catalysis

#### ABSTRACT

The effect of the nature of Pd salt (PdCl<sub>2</sub>, Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> or Pd(acac)<sub>2</sub>) in lowering Ni<sub>2</sub>P/C synthesis temperature and their effect on gaseous hydrodeoxygenation reaction were investigated. Pd addition led to a partial lowering of Ni<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/C (precursor) reduction temperature. For each Pd salt, both the decrease in synthesis temperature and the degree of reduction of Ni<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> were different. While the latter was related to Pd particle size (the bigger the particles were, the higher was the amount of Ni<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> reduced), the former depends both on the contact between Pd and Ni<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (direct contact is needed) and on Pd particle size (the smaller the particles, the higher the decrease in synthesis temperature). Reaction data revealed that Pd addition supported gaseous hydrogenation. Catalysts characterization revealed that the product distribution was dependent upon the relative proportion on the two types of Ni active sites of Ni<sub>2</sub>P.

© 2016 Elsevier Inc. All rights reserved.

#### 1. Introduction

Many studies in the literature have shown the importance of residual biomass as a renewable source of biofuels and chemicals [1–5]. Through different processes, biomass may be converted into solid (bio-char), liquid (bio-oil) or gaseous (bio-gas) products. For biofuels production, bio-oil is of particular interest [6], but its high oxygen content does not allow its direct use as fuel. Different upgrading methodologies may be applied to reduce the bio-oil oxygen content [10–13], with hydrotreatment (HDT) being one of them. This technology is well developed and consolidated in oil industry, mainly for sulfur (hydrodesulfurization – HDS) and nitrogen (hydrodenitrogenation – HDN) removal. Despite this, its application in oxygen removal (hydrodeoxygenation – HDO) has received limited attention until concern about biomass-derived fuels arose. The interest in HDO started about 10 years ago, usually employing model oxygenated molecules as bio-oil representatives [14–18].

The main problem concerning HDO of bio-oil using conventional Co(Ni)-promoted Mo(W)S<sub>2</sub> HDT catalysts is that they present severe deactivation [19,20]. Therefore, several studies have been performed searching for alternative HDO catalysts [14,21,22]. Two works published during the 90s using metal phosphides as HDT catalysts caught the attention of the scientific community [23,24]. Among the different metal phosphides, nickel phosphide (Ni<sub>2</sub>P) exhibits catalytic performances similar or superior to that of conventional HDT catalysts in HDS and HDN reactions [25–31].

Shu and Oyama [28] showed that carbon-supported nickel phosphide has a better performance for HDS and HDN reactions than silica-supported nickel phosphide and NiMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. Besides that, it has been shown that nickel phosphide presents good catalytic activity and has no deactivation issues when employed for the HDO of model molecules using high hydrogen partial pressures [20,32–35].

Despite being presented in the literature as a good alternative for conventional HDT catalysts, transition metal phosphides synthesized from the corresponding phosphates have a major disadvantage, which is their relatively high synthesis temperature (≥650 °C) when compared to the traditional HDT catalysts. Hence, many studies have been carried out in an effort to synthesize transition metal phosphides at lower temperatures [36–42]. Among them, Teixeira da Silva et al. [43] were able to lower the nickel phosphide synthesis temperature by approximately 200 °C through the incorporation of small amounts of PdCl<sub>2</sub> (0.1/0.5/1.0 wt% Pd) to the silica-supported nickel phosphate precursor. The authors attributed the temperature lowering to the occurrence of hydrogen spillover and activation over Pd particles during reduction: the formed atomic hydrogen is more reactive than molecular hydrogen and is able to reduce phosphate particles at

\*Corresponding author. Tel.: +55 21 39388244.  
E-mail address: victor@silva@inccopre.urj.br (V. Teixeira da Silva).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2016.05.016>  
0021-891X/© 2016 Elsevier Inc. All rights reserved.

O seguinte trabalho foi publicado na revista *Journal of Catalysis* (2016, vol. 340, pg. 154-165, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2016.05.016> ).