



EFEITO DA DISPERSÃO METÁLICA DE Ni SOBRE A ATIVIDADE DE
CATALISADORES Ni/NTC NA REAÇÃO DE HIDRODESOXIGENAÇÃO DO BIO-
ÓLEO (GUAIACOL)

Talita Joslin Caetano

Dissertação de Mestrado 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 Mestre em Engenharia Química.

Orientadores: Fabio Souza Toniolo
Martin Schmal

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL
FEVEREIRO DE 2018

EFEITO DA DISPERSÃO METÁLICA DE Ni SOBRE A ATIVIDADE DE
CATALISADORES Ni/NTC NA REAÇÃO DE HIDRODESOXIGENAÇÃO DO BIO-
ÓLEO (GUAIACOL)

Talita Joslin Caetano

DISSERTAÇÃO 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 MESTRE EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

Prof. Fabio Souza Toniolo, D. Sc.

Prof. Martin Schmal, Dr. Ing.

Profa. Cristiane Assumpção Henriques, D.Sc.

Dra. Lúcia Gorenstin Appel, D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL
FEVEREIRO DE 2018

Caetano, Talita Joslin

Efeito da dispersão metálica de Ni sobre a atividade de catalisadores Ni/NTC na reação de hidrodessoxigenação do bio-óleo (guaiacol) / Talita Joslin Caetano. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2018.

XV, 79 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Fabio Souza Toniolo

Martin Schmal

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2018.

Referências Bibliográficas: p. 68-73.

1. Hidrodessoxigenação. 2. Nanotubos de carbono. 3. Dispersão metálica. I. Toniolo, Fabio Souza et al. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

“Wyrð Biö Ful Aræd.”
(O destino é inexorável)

(Uthred)

“Tanta gente vive em circunstâncias infelizes e, contudo, não toma a iniciativa de mudar sua situação porque está condicionada a uma vida de segurança, conformismo e conservadorismo, tudo isso que parece dar paz de espírito, mas na realidade nada é mais maléfico para o espírito aventureiro do homem que um futuro seguro. A coisa mais essencial do espírito vivo de um homem é sua paixão pela aventura. A alegria da vida vem de nossos encontros com novas experiências e, portanto, não há alegria maior que ter um horizonte sempre cambiante, cada dia com um novo e diferente sol..”

(Chris McCandless)

AGRADECIMENTOS

Ao longo destes dois anos houveram inúmeros acontecimentos que provocaram os mais diversos sentimentos, mas a palavra que fica neste momento é a gratidão. Deus não poderia ter preparado uma trajetória mais perfeita do que vivi. Por isso sou grata a Deus pelo crescimento e amadurecimento proporcionado através das pessoas as quais convivi, desabafei, festejei, recebi ajuda e criei amizade. Sem cada uma delas, não importando o tempo em que permaneceram em minha vida, foram importantes para minha jornada.

Alexandre, meu amado esposo, meu companheiro e maior incentivador, obrigada pela paciência, pelo carinho e principalmente por acreditar em mim e no meu potencial. Sem você tenho certeza que a caminhada seria mais difícil.

Mãe e Pai, vocês são meu porto seguro, meus exemplos e meus amores. Não tenho palavras para agradecer por tudo que já fizeram por mim e nesta etapa não foi diferente.

Irmã, Marcelli, você foi essencial neste processo, só você sabe o quanto me ajudou, apoiou, rezou e torceu por mim.

Fabio e Schmal, meus orientadores de mestrado, obrigada por me envolver neste mundo fascinante da catálise e por toda a ajuda, apoio e conhecimento compartilhado.

Colegas da turma 2016, em especial Lys e Victória, obrigada pela companhia, amizade e troca de experiência.

Agradeço também toda a ajuda do pessoal do NUCAT pois sem o conhecimento e disponibilidade de vocês nada disso seria possível.

Gostaria de fazer um agradecimento especial ao pessoal do LaPCat da USP que me receberam tão bem e sempre estavam disponíveis para me auxiliar. Rubens, Thiago H., Thiago A., Tamara, Karina, o meu muito obrigada a vocês.

Meus queridos amigos Juliana, Enrico, Filipe, Aninha e Valéria, obrigada pela amizade de tantos anos e pelos momentos, embora poucos agora, os quais eu pude compartilhar com vocês pois certamente foram necessários para seguir em frente.

Marlene, minha querida sogra, suas palavras nos momentos difíceis e seu apoio a todo momento foram fundamentais para a conclusão desta etapa.

Meus familiares, agradeço por sempre me incentivaram e torceram por mim.

Obrigada ao CNPQ pelo suporte financeiro.

E finalmente agradeço a todos, que não consegui citar aqui, mas que participaram desta etapa.

Resumo da Dissertação de Mestrado apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.).

EFEITO DA DISPERSÃO METÁLICA DE Ni SOBRE A ATIVIDADE DE
CATALISADORES Ni/NTC NA REAÇÃO DE HIDRODESOXIGENAÇÃO DO BIO-
ÓLEO (GUAIACOL)

Talita Joslin Caetano

Fevereiro de 2018

Orientadores: Fabio Souza Toniolo
Martin Schmal

Programa: Engenharia Química

Óleos provenientes da biomassa liquefeita (bio-óleos) contém uma grande quantidade de compostos oxigenados (GALDINO 2010). Reações de hidrodessoxigenação (HDO) empregando um catalisador sólido são um dos processos de remoção de oxigênio mais estudados (FURINSKY 2000). Portanto, este trabalho objetivou avaliar a dispersão metálica de Ni suportado em nanotubos de carbono e seu desempenho como catalisador na reação de HDO do bio-óleo (empregando-se o guaiacol como molécula modelo). Foram preparados os catalisadores 2, 11 e, 20% Ni/NTC (% mássica). A determinação das propriedades físico-químicas foi realizada pelas técnicas de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), redução a temperatura programada (TPR), dessorção termoprogramada em fluxo de Hélio (TP-He), fisissorção de N₂, quantificação química por ICP-OES. Através das análises DRX, MET e MEV comprovou-se que o aumento do teor de Ni diminuiu a dispersão metálica. Os testes catalíticos mostraram que a dispersão metálica influencia o desempenho dos catalisadores na reação de HDO, uma vez que o TOF para o catalisador 2%Ni/NTC foi quase duas vezes maior do que o TOF observado para 11% Ni/NTC, e três vezes maior do que para 20%Ni/NTC. Entretanto, para se obter produtos totalmente desoxigenados, a conversão precisa ser elevada, pois até 35% de conversão apenas foram produzidos intermediários mono-oxigenados. Os resultados obtidos neste trabalho podem orientar futuros trabalhos quanto ao tamanho de partícula metálica a ser usado e também ao uso de suportes funcionalizados para melhoria da seletividade da reação de HDO.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

EFFECT OF METAL DISPERSION OF Ni ON THE ACTIVITY OF Ni/NTC
CATALYSTS IN THE OF BIO-OIL HYDRODESOXYGENATION REACTION
(GUAIACOL)

Talita Joslin Caetano

February/ 2018

Advisors: Fabio Souza Toniolo
Martin Schmal

Department: Chemical Engineering

Oils from liquefied biomass (also called bio-oils) contain a large amount of oxygenated compounds (GALDINO 2010). One of the most studied oxygen removal process is the Hydrodeoxygenation (HDO) reactions using a solid catalyst (FURINSKY 2000). Therefore, present study aimed to evaluate the metallic dispersion of Ni supported in carbon nanotubes and its performance as a catalyst in the reaction of HDO of the bio-oil (using guaiacol as a molecular model). Catalysts 2, 11 and, 20% Ni / NTC (mass%) were prepared. The determination of the physicochemical properties was performed by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), programmed temperature reduction (TPR), thermoprogrammed desorption in Helium flow (TP-He), N₂ fisition, chemical quantification by ICP-OES. Through the analysis of DRX, MET and MEV, it was verified that the increase of the Ni content decreased the metallic dispersion. The catalytic tests showed that the metallic dispersion influences the performance of the catalysts in the HDO reaction, since the TOF for the 2% Ni / NTC catalyst was almost twice as high as the observed TOF for 11% Ni / NTC, and three times greater than 20% Ni / NTC. However, in order to obtain fully deoxygenated products, the conversion needs to be high because up to 35% conversion only mono-oxygen intermediates were produced. The results obtained in this work may guide future work on the metallic particle size to be used and also the use of functionalized supports to improve the selectivity of the HDO reaction.

SUMÁRIO

1. Introdução	1
1. Objetivo	3
1.1. Geral.....	3
1.2. Específicos	3
2. Revisão da Literatura	4
2.1. Os Biocombustíveis	4
2.2. Conversão da Biomassa a Bio-óleo	4
2.3. Beneficiamento do Bio-óleo	8
2.4. Influência do suporte sobre a reação de HDO	14
3.4.1. Nanotubos de carbono e sua aplicação como catalisadores	15
2.5. Efeito do metal em catalisadores empregados na reação de HDO	16
2.6. Sensibilidade da reação de HDO à estrutura (dispersão metálica)	22
3. Metodologia	29
3.1. Síntese dos Catalisadores	29
3.1.1. Tratamento dos Nanotubos de Carbono.....	29
3.1.2. Preparação dos catalisadores (2, 11 e 20% Ni/NTC)	29
3.2. Caracterização do suporte e dos catalisadores.....	30
3.2.1. Propriedades texturais e morfologia (Fisissorção de N ₂ , MEV).....	30
3.2.2. Análises térmicas (TP-He, TPR e ATG)	31
3.2.3. Propriedades estruturais (DRX).....	32
3.2.4. Composição química (ICP-OES).....	33
3.3. Avaliação catalítica	33
4. Resultados e Discussão	37
4.1. Caracterização dos Catalisadores	37
4.1.1. Composição química (ICP-OES).....	37

4.1.2.	Propriedades estruturais (DRX).....	37
4.1.3.	Propriedades texturais e morfologia (Fisissorção de N ₂ , MEV, MET) ..	40
4.1.4.	Análises térmicas (TP-He, TPR e ATG)	50
4.2.	Testes Catalíticos	55
5.	Conclusões	66
6.	Referências bibliográficas	67
Apêndice A	73

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Rotas de conversão da biomassa (adaptado de BRIDGWATER, 2003).	5
Figura 2.2: Reações envolvidas no beneficiamento do bio-óleo.	10
Figura 2.3: Estruturas típicas de compostos oxigenados presentes nos biocombustíveis provenientes de pirólise de Biomassa. (adaptado de SAIDI et al., 2014).....	11
Figura 2.4: Mecanismo proposto por Nimmanwudipong <i>et al.</i> (2011) para a reação de HDO do guaiacol.....	14
Figura 2.5: Representação esquemática de um nanotubo de múltiplas camadas (a) e um nanotubo de camada simples (b).....	15
Figura 2.6: Distribuição do produto em HDO de guaiacol a diferentes temperaturas em (A) catalisadores preciosos; (B) metal alcalino e catalisadores bimetálicos (para fins de comparação, 5Pd/C foi incluído em (B)). 100 mg de catalisador, P _{guaiacol} = 0,4 kPa; P _{H₂} = 40 kPa, W/F = 0,15 s.g. STP mL ⁻¹ . (Adaptado de Sun <i>et al.</i> (2013))	17
Figura 2.7: Caminhos da reação sugeridos para metais preciosos (Pd, Pt, Ru) - indicado pelas setas azuis e caminhos da reação em metais de transição (Cu, Fe) e Pd-Fe bimetálico - indicado por setas vermelhas. (Adaptado de Sun <i>et al.</i> (2013))	18
Figura 2.8: Distribuição dos principais produtos líquidos (φ , % mol) obtidos em HDO de guaiacol sobre catalisadores à base de Ni na autoclave a 320 ° C, pressão de hidrogênio inicial de 17 MPa, tempo de reação 1h.(BYKOVA <i>et al.</i> , 2012).....	19
Figura 2.9: Partículas metálicas de diferentes tamanhos expondo átomos de quinas, bordas e terraços. A partícula maior (b) expõe uma fração de átomos de terraço maior do que a partícula menor (a).....	23
Figura 2.10: Relação entre a razão atômica Ni/C obtida a partir da análise XPS eo teor de Ni (% em peso) dos catalisadores xNi/NTC. A linha pontilhada representa os valores teóricos	25
Figura 2.11: Distribuição de produtos a 20% de conversão de guaiacol sobre os catalisadores xNi/NTC.....	26

Figura 2.12: Conversão de guaiacol e rendimento de produtos em função do tempo, (a) Ni/NTC, (b) NiCu1.5/NTC,(c) NiCu2.25/NTC (d) NiCu3.0/NTC, (e) NiCu3.75 /NTC.....	27
Figura 3.1: Fluxograma do processo de síntese dos catalisadores.....	30
Figura 3.2: Esquema do sistema reacional.....	34
Figura 4.1: Difratogramas para NTC (suporte) e catalisadores com diferentes teores de Ni suportados em NTC. Símbolos: (♦) Grafite (JCPDS 41-1487), (●) Ni ⁰ (JCPDS 04-0850).....	38
Figura 4.2: (a) Micrografia do catalisador 2%Ni/NTC obtida por MEV, e identificação do elemento (b) níquel por EDS.....	41
Figura 4.3: Micrografias do catalisador 2%Ni/NTC, imagem com magnificação de (a) 10µm e (b) 70 µm.....	42
Figura 4.4: Micrografia do catalisador 11%Ni/NTC obtida por MEV e identificação do elemento (b) níquel por EDS.....	42
Figura 4.5: Micrografias do catalisador 11%Ni/NTC, imagem com magnificação de (a) 7µm e (b) 3µm.....	43
Figura 4.6:(a) Microscopia do catalisador 20%Ni/NTC obtida por MEV, e identificação do elemento (b) níquel por EDS.....	43
Figura 4.7: Micrografias do catalisador 20%Ni/NTC, imagem com magnificação de (a) 3µm e (b) 10 µm.....	44
Figura 4.8: Espectros EDS para os catalisadores (a) 2%Ni/NTC (b) 11%Ni/NTC e (c) 20%Ni/NTC.....	44
Figura 4.9: Micrografias do catalisador 2%Ni/NTC obtidas por MET.....	46
Figura 4.10: Distribuição de tamanho de partículas do catalisador 2%Ni/NTC (300 partículas contabilizadas).....	46
Figura 4.11: Micrografia do catalisador 11%Ni/NTC obtidos por MET.....	47
Figura 4.12: Distribuição de tamanho de partículas do catalisador 11%Ni/NTC. (270 partículas contabilizadas).....	48
Figura 4.13: Micrografia do catalisador 20%Ni/NTC obtidos por MET.....	48
Figura 4.14: Distribuição de tamanho de partículas do catalisador 20%Ni/NTC. (270 partículas contabilizadas).....	49

Figura 4.15: Imagens de EDS obtidas por TEM para os catalisadores (a) 2%Ni/NTC, (b) 11%Ni/NTC e (c) 20%Ni/NTC.	50
Figura 4.16: Perfis dos compostos relevantes no TP-He dos nanotubos de carbono.	51
Figura 4.17: Perfil da água ($m/z = 18$) em função da temperatura para os catalisadores 2, 11 e 20% Ni/NTC previamente tratados a 500 °C/12 h sob fluxo de N ₂	52
Figura 4.18: Perfil de formação do metano ($m/z = 16$) em função da temperatura para os catalisadores 2, 11 e 20% Ni/NTC previamente tratados a 500 °C/12 h sob fluxo de N ₂	53
Figura 4.19: Perfis de consumo ou formação dos compostos presentes na análise de TPR do catalisador 11%Ni/NTC.	54
Figura 4.20: Reação a 275°C com o catalisador 2%Ni/NTC.	55
Figura 4.21: Distribuição de produtos em função da temperatura para os catalisadores 2, 11 e 20% Ni/NTC.	56
Figura 4.22: Esquema de adsorção do guaiacol sobre partículas de níquel. (fonte: Fang et al., 2017).	59
Figura 4.23: Mecanismo proposto para HDO do guaiacol em catalisadores de Ni suportados em nanotubos de carbono.	60
Figura 4.24: Valores de TOF em função da temperatura para os catalisadores 2, 11 e 20% Ni/NTC.	61
Figura 4.25: Distribuição de produtos para reação de HDO do guaiacol a 100% de conversão e V_e igual a 0,044 s ⁻¹	63
Figura 4.26: Curvas de TG e DSC das amostras dos catalisadores após reação de HDO do guaiacol a 325°C.	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Rendimentos típicos obtidos para diversos tipos de pirólise. (Adaptado de BRIDGWATER, 2003).....	6
Tabela 2.2: Características e propriedades do bio-óleo. (Adaptado de.....	7
Tabela 2.3: Descrição, caracterização e viabilidade das técnicas atuais de beneficiamento de bio-óleo(XIU; SHAHBAZI, 2012).....	9
Tabela 2.4: Estrutura química e característica de moléculas modelo usadas no estudo de HDO do bio-óleo.....	12
Tabela 2.5 - Compostos fenólicos presentes em um bio-óleo de pirólise da biomassa lignocelulósica (adaptado de Zhang et al. (2013a)).....	13
Tabela 2.6: Quimissorção de CO e tamanhos de partícula metálica dos catalisadores de Ni suportados. (Adaptado de Jin <i>et al.</i> (2014)).....	20
Tabela 2.7: Tamanho do cristalito calculado a partir da equação de Scherrer aplicada ao pico de difração mais intenso. (Adaptado de Yang <i>et al.</i> (2014)).....	21
Tabela 2.8: Dispersão de Ni calculada por quimissorção de CO. (Adaptado de Dongil <i>et al.</i> (2016)).....	24
Tabela 2.9: Tamanho médio de cristalito dos catalisadores de NiCu/NTC. (Adaptado de Dongilet <i>al.</i> (2016)).....	27
Tabela 3.1: Quantidades de reagentes utilizados na preparação dos catalisadores de Ni/NTC (2, 11 e 20% em massa).....	29
Tabela 3.2: Parâmetros operacionais do ICP OES.....	33
Tabela 3.3: Parâmetros do método cromatográfico utilizado.....	35
Tabela 3.4: Condições de operação da HDO do guaiacol.....	36
Tabela 4.1: Teores de Ni obtidos por ICP-OES para os catalisadores 2, 11 e 20%Ni/NTC.....	37
Tabela 4.2: Parâmetros cristalográficos obtidos por DRX a partir do software Jade...	39
Tabela 4.3: Propriedades texturais do suporte de NTC e catalisadores 2,11, e 20% (em massa) de Ni suportados em NTC.....	40

Tabela 4.4: Dispersão metálica e tamanho médio das partículas de Ni para os catalisadores de 2;11 e 20% de Ni suportados em NTC. Valores calculados a partir de imagens de TEM.	47
Tabela 4.5: Dados de conversão e distribuição de produtos para os catalisadores 2, 11 e 20% Ni/NTC para cada temperatura de reação.	57
Tabela 4.6: Taxa intrínseca (TOF) obtida em diferentes temperaturas de reação para cada catalisador. Para efeito de comparação, algumas propriedades catalíticas (tamanho médio de partícula d_p , e dispersão metálica D) e condições de reação (velocidade especial V_e) são mostradas.	62
Tabela 4.7: Massa utilizada, temperatura de degradação e perda de massa das amostras de NTC e dos catalisadores 2, 11 e 20% Ni/NTC após serem utilizados nas reações.	65

LISTA DE SÍMBOLOS E NOMENCLATURAS

BET	Método de Brunauer, Emmet e Teller
BJH	Método de Barrett-Joyner-Halenda
CA	Carbono ativado
DMO	Desmetoxilação
DRX	Difração de raios-X
EDS	Espectroscopia de raios X por dispersão em energia
f_i	Fator cromatográfico do produto i
FID	Detector de Ionização de Chama
HDG	Hidrogenólise
HDO	Hidrodessulfuração
HDS	Hidrodessulfuração
HID	Hidrogenação
ICP-OES	Espectrometria de emissão óptica com plasma
JCPDS	<i>Joint Committee of Powder Diffraction Standards</i>
m/z	Taxa massa/carga
m_{cat}	Massa de catalisador
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NTC	Nanotubos de carbono
P	Pressão
P/P_0	Pressão relativa na adsorção/dessorção de N_2
R^2	Coefficiente de determinação
Raman	Espectroscopia Raman
T	Temperatura
TCD	Detector de condutividade térmica
TGA	Análise termogravimétrica
TP-He	Dessorção a temperatura programada em fluxo de hélio
TPR	Redução a temperatura programada
u.a.	Unidades arbitrárias
x	Conversão
λ	Comprimento de onda

1. Introdução

Mundialmente, o Brasil é conhecido por sua grande capacidade de produção, muitas vezes refletida na exportação de commodities agrícolas, assim gerando biomassa. Entretanto, ainda que seja estratégica a produção e exportação de tais commodities, a possibilidade de agregar valor à biomassa deve ser considerada como uma oportunidade para gerar conhecimentos técnico-científicos nacionais e para reduzir impactos ambientais (VAZ JÚNIOR, 2011). As fontes de energia renováveis, como a biomassa, desempenham um papel fundamental no contexto energético, ambiental e socioeconômico (GUEDES et al., 2010). Segundo a última edição da Perspectiva Energética da BP, a demanda por fontes renováveis de energia pode triplicar até 2035, o que aumenta a necessidade de pesquisas e inovações neste tema (ENERGY OUTLOOK, 2016).

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 (FEITOSA, 2016). Óleos provenientes da biomassa liquefeita, normalmente denominados bio-óleos, contém uma grande quantidade de compostos oxigenados. Assim, nesse caso, se faz necessária a redução do teor de oxigenados para melhorar as propriedades dos líquidos e assegurar sua estabilidade durante a estocagem. (GALDINO 2010).

Reações de hidrodessoxigenação (HDO) são um dos processos de remoção de oxigênio mais estudados e são tipicamente realizadas a altas temperaturas e pressões de hidrogênio com a ajuda de um catalisador sólido (FURINSKY 2000).

O suporte mais comumente usado para catalisadores de hidrotreatamento é a alumina devido à sua elevada área superficial, estabilidade térmica, resistência física e capacidade de regeneração. Contudo, a presença de sítios ácidos sobre alumina induz a rápida desativação de catalisadores pela formação de coque em processos de hidrotreatamento. O carbono como suporte é supostamente preferível à alumina devido à sua elevada área superficial e baixa acidez (NIKULSHIN et al., 2016). Desta forma os nanotubos de carbono (NTC) vêm avançando no campo da catálise heterogênea devido à sua alta condutividade térmica, alta acessibilidade da fase ativa, estabilidade química em meios agressivos, e a ausência de microporosidade. Devido à sua superfície inerte, são especialmente adequados para estudar o efeito do tamanho de partícula e dos mecanismos de reação. (DONGIL et al., 2015)

Os catalisadores de metais nobres demonstraram uma excelente atividade em reações de HDO, no entanto a sua seletividade para compostos aromáticos desoxigenados a temperaturas mais elevadas conduz a quantidades relativamente elevadas de metano e formação de coque, causando a desativação dos catalisadores. As desvantagens adicionais dos metais nobres são o seu elevado custo e o consumo excessivo de hidrogênio devido à sua elevada atividade de hidrogenação.

Neste sentido, este trabalho avaliou a influência da dispersão metálica de Ni suportado em nanotubos de carbono com baixa (2%) e alta (20%) carga metálica na reação de hidrodessoxigenação do bio-óleo (empregando o guaiacol como molécula modelo).

Este documento está organizado da seguinte forma: O Capítulo 2 apresenta os objetivos gerais e específicos deste trabalho. No Capítulo 3 procurou-se contextualizar o bio-óleo no cenário energético mundial e brasileiro bem como apresentar as principais características da biomassa e as rotas de produção para se produzir o bio-óleo. O Capítulo 3 ainda contém uma revisão da literatura dos principais estudos relacionados ao beneficiamento do bio-óleo pelo hidrotreamento catalítico e a influência do suporte e da dispersão metálica nessas reações buscando destacar as lacunas existentes referentes à dispersão metálica e à relevância desta proposta de pesquisa. O Capítulo 4 apresenta a metodologia empregada no desenvolvimento do trabalho bem como as técnicas utilizadas para caracterização dos catalisadores e testes catalíticos. No Capítulo 5 tem-se os resultados obtidos e a discussão dos mesmos confrontados com a literatura. Por fim, a conclusão e as sugestões para trabalhos futuros são expostos nos Capítulos 6 e 7 respectivamente.

2. Objetivo

2.1. Geral

Este trabalho tem por objetivo geral determinar uma correlação entre a dispersão metálica de catalisadores de níquel suportados em nanotubos de carbono e a sua atividade na reação de hidrodessoxigenação do bio-óleo tendo como molécula modelo o guaiacol.

2.2. Específicos

ETAPA 1

Preparação dos catalisadores com 2, 11 e 20% em massa de níquel, pelo método de impregnação ao ponto úmido.

Caracterização dos catalisadores:

- Redução a temperatura programada (TPR), difração de raio X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM).
- Propriedades texturais (dispersão metálica, volume de poros, diâmetro de partícula)

ETAPA 2

Avaliação do efeito da dispersão metálica de níquel sobre a reação de hidrodessoxigenação de bio-óleos do guaiacol quanto a:

- Atividade
- Seletividade
- Turnover frequency

ETAPA 3

Avaliação do catalisador pós-reação para verificar se houve a formação de coque sobre a superfície e avaliar as variações das propriedades estruturais.

3. Revisão da Literatura

3.1. Os Biocombustíveis

O atual cenário energético mundial prevê uma alteração na matriz energética colocando as fontes de energia renováveis como uma opção em substituição aos combustíveis fósseis. A curto-médio prazo, os combustíveis obtidos através da tecnologia “Biomassa para combustíveis líquidos” representarão uma importante percentagem na formulação de combustíveis e produtos de interesse da indústria química e petroquímica (FEITOSA et al., 2016)

A indústria brasileira está vivendo um período de profundas mudanças. Surge a necessidade de combustíveis alternativos que reduzam o consumo de combustíveis fósseis. O emprego dos biocombustíveis é uma importante alternativa para a questão energética mundial e pode surtir efeitos positivos em diversas áreas da economia global. Um estudo feito pelo Ministério de Minas e Energia, apontam para uma maior diversificação da matriz energética brasileira.

No horizonte de estudo, 2005-2030, observa-se uma clara quebra de tendência na qual há um aumento da participação de energia renovável que alcança 46,5% em 2030. Muito desse movimento deve-se à introdução da biomassa, do biodiesel e do processo H-bio que se trata de um diesel que utiliza fontes renováveis na sua composição, sendo denominado diesel verde, no conjunto de opções para o desenvolvimento energético nacional, os dois últimos a partir de 2010. (Ministério de Minas e Energia, 2010).

3.2. Conversão da Biomassa a Bio-óleo

Sendo as fontes renováveis de energia possíveis substitutas para os combustíveis derivados do petróleo, é necessário entender como o bio-óleo é obtido e quais são os desafios a serem confrontados para que ele se torne viável e competitivo no atual cenário mundial.

A biomassa pode ser considerada como o resultado final da acumulação da energia solar no planeta e, portanto, possui uma energia química intrínseca. Dessa forma, apresenta um elevado potencial como fonte de energia renovável. (FEITOSA 2016). Toda a biomassa é produzida por plantas verdes que convertem a luz solar em material vegetal através da fotossíntese. Os combustíveis de biomassa incluem a madeira, as culturas lenhosas de curta rotação, os resíduos agrícolas, as culturas herbáceas de rotação curta, os resíduos animais e uma série de outros materiais. A biomassa pode ser convertida em várias formas de energia por numerosos processos

técnicos, dependendo das características da matéria-prima e do tipo de energia desejada. Como resultado, uma grande variedade de esquemas de conversão foi desenvolvida. Entre várias tecnologias de conversão, a conversão termoquímica (por exemplo, pirólise, liquefação hidrotérmica) de biomassa oferece uma maneira conveniente de produzir combustíveis líquidos. Os produtos líquidos, conhecidos como bio-óleos, têm sido considerados candidatos promissores para substituir combustíveis de petróleo para geração de energia, calor ou para a extração de produtos químicos valiosos.(TAYLOR; DEMIRBAS, 2010)

A biomassa pode ser convertida a combustíveis sólidos, líquidos ou gasosos através de processos termoquímicos e bioquímicos. Esses combustíveis são usados para gerar eletricidade, fornecer calor ou para mover automóveis. A Figura 3.1 mostra os processos de conversão e os produtos provenientes de cada rota. (ALMEIDA, 2008). O presente trabalho pretende elucidar questões referentes ao bio-óleo o qual é proveniente da rota de pirólise.

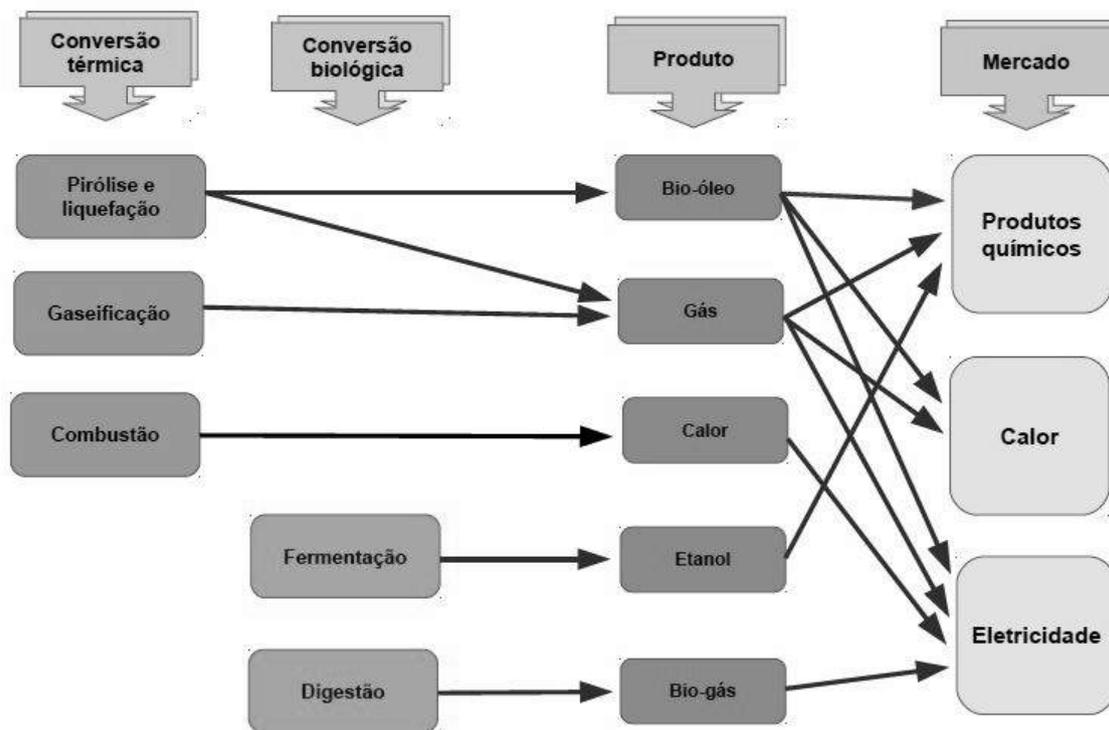


Figura 3.1: Rotas de conversão da biomassa (adaptado deBRIDGWATER, 2003).

A Tabela 3.1 mostra exemplos do perfil de rendimentos dos produtos para diferentes condições de processo da pirólise. Percebe-se que a pirólise rápida é que mais produz fração líquida, sendo ela a principal rota para produção do bio-óleo.

Tabela 3.1: Rendimentos típicos obtidos para diversos tipos de pirólise. (Adaptado de BRIDGWATER, 2003)

Processo	Condições operacionais	Líquido (%p/p)	Sólido (%p/p)	Gás (%p/p)
Pirólise lenta (Carbonização)	Temperatura baixa ~ 400°C Tempo de residência - horas/dias	30	35	35
Pirólise rápida	Temperatura moderada ~ 500°C Tempo de residência dos vapores baixo ~ 1s	75	12	13
Pirólise tipo Gaseificação	Temperatura elevada ~ 800°C Tempo de residência dos vapores longo	5	10	85

O bio-óleo, um dos produtos mais interessantes resultante da pirólise, é uma mistura complexa de compostos oxigenados com uma quantidade significativa de água, originada da umidade da biomassa e das reações, podendo conter ainda pequenas partículas de carvão e metais alcalinos dissolvidos oriundos das cinzas. A sua composição depende do tipo de biomassa, das condições de processo, do equipamento e da eficiência na separação do carvão e na condensação. (BRIDGWATER, 2003).

Os principais problemas do uso de bio-óleo como combustível são a baixa volatilidade, a alta viscosidade, formação de coque e corrosividade. Esses problemas limitam o uso de bio-óleo a aplicações estáticas. Para queima em motores a diesel as principais dificuldades são a difícil ignição, formação de coque e corrosividade. O bio-óleo tem sido usado com sucesso em caldeiras e tem mostrado potencial para uso em motores a diesel e turbinas (CZERNICK e BRIDGWATER, 2004). A Tabela 3.2 apresenta as principais características do bio-óleo, detalhando a causa e o efeito de cada uma. Tendo em vista estas propriedades nota-se a importância do estudo do beneficiamento. O foco deste trabalho será na alta carga de oxigenados visando a remoção de oxigênio.

Tabela 3.2: Características e propriedades do bio-óleo. (Adaptado de

Características	Causas	Efeitos
Acidez	Ácidos orgânicos provenientes da degradação da biomassa.	Corrosão de vasos e tubulações.
Envelhecimento	Continuação das reações secundárias, incluindo polimerização.	Acelera o aumento da viscosidade a partir de reações secundárias, tais como condensação.
Metais alcalinos	Elevado teor de cinzas na alimentação de biomassa. Separação incompleta dos sólidos.	Envenenamento do catalisador. Deposição de sólidos na combustão; Erosão e corrosão; Formação de escória; Danos às turbinas.
Carvão	Separação incompleta dos sólidos no processo.	Envenenamento do óleo; Sedimentação; Bloqueio de filtros e catalisadores; Obstrução da injeção de motores; Envenenamento em função dos metais alcalinos.
Cloro	Contaminante da biomassa.	Envenenamento dos catalisadores no beneficiamento do bio-óleo.
Cor	Craqueamento da biomassa.	Descoloração de alguns produtos, tais como resinas.
Contaminação na alimentação	Colheita mal aplicada.	Contaminantes do solo atuam como catalisadores e pode aumentar o teor de particulados.
Baixa razão H/C	Biomassa tem baixa razão H/C.	Beneficiamento a hidrocarbonetos é mais difícil.
Incompatibilidade de materiais	Compostos fenólicos e aromáticos.	Destruição de vedações e gaxetas.
Baixa miscibilidade com hidrocarbonetos	Natureza altamente oxigenada do bio-óleo.	Não mistura com outros hidrocarbonetos, tornando a integração com a refinaria mais difícil.
Nitrogênio	Contaminante da biomassa. Elevado teor de nitrogênio na	Cheiro desagradável; Envenenamento dos

	alimentação de biomassa (por exemplo: nitrogênio presente nas proteínas).	catalisadores no beneficiamento do bio-óleo; Emissão de Nox na combustão.
Alto teor de oxigenados	Composição da biomassa.	Baixa estabilidade; Não é miscível em hidrocarbonetos.
Odor	Aldeídos e outros orgânicos voláteis, muitos provenientes da hemicelulose.	Apesar de não ser tóxico, o cheiro é desagradável.

3.3. Beneficiamento do Bio-óleo

Como já citado, há uma necessidade de beneficiamento do bio-óleo devido às suas características. Uma revisão feita por (XIU; SHAHBAZI, 2012) reuniu os principais processos de beneficiamento do bio-óleo, os quais podem ser observados na Tabela 3.4.

Observa-se que todos os métodos apresentados na Tabela 3.4 possuem vantagens e desvantagens no processo de beneficiamento do bio-óleo. Alguns são processos novos que exigem ainda um desenvolvimento tanto em processo como em tecnologia enquanto outros como o hidrotreatamento (HDT) já conhecido, porém precisa ainda desenvolver a tecnologia de catalisadores.

O hidrotreatamento (HDT) do bio-óleo, tem sido estudado amplamente pois tem como principal objetivo a remoção dos compostos oxigenados, tão prejudiciais no uso do bio-óleo como combustível.

Método de Beneficiamento	Condições de Tratamento/Exigências	Mecanismo de Reação/ Descrição do Processo	Prós	Contras
Hidrotratamento/ hidrorefinamento	Condições brandas (= 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 ₂ O e H ₂ S)	Rota mais barata e já comercializada	Elevada desativação do catalisador (coqueamento e sinterização hidrotérmica) e baixa qualidade do combustível obtido
Hidrocraqueamento/ hidrogenólise/ craqueamento catalítico	Condições severas (> 350 °C, 100 - 2000 Psi), compostos necessários: H ₂ /CO, solventes doadores, catalisador (ex: Ni/Al ₂ O 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
Fluído sub-/super-crítico	Condições brandas, necessários 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, necessários 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 acetalização	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	Simples, 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

Tabela 3.3: Descrição, caracterização e viabilidade das técnicas atuais de beneficiamento de bio-óleo(XIU; SHAHBAZI, 2012)

O beneficiamento catalítico do bio-óleo compõe diversas reações complexas devido à alta diversidade de compostos. As reações de craqueamento, a descarbonilação, a descarboxilação, o hidrocraqueamento, a hidrodesoxigenação, a hidrogenação e a polimerização podem ser observadas na Figura 3.2.

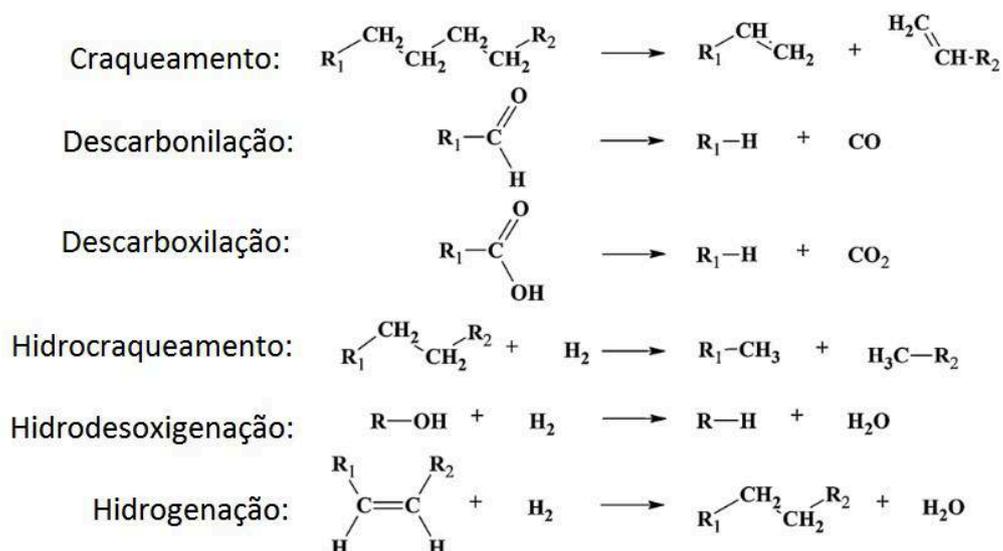


Figura 3.2: Reações envolvidas no beneficiamento do bio-óleo.

O hidrotratamento (HDT) é um processo no qual as frações do petróleo reagem cataliticamente com o hidrogênio para remoção de heteroátomos, sendo a hidrodesoxigenação (HDO) o processo de remoção de oxigênio (FEITOSA, 2016), sendo este um dos processos mais importantes para o “upgrade” do bio-óleo, pois a remoção do oxigênio o torna competitivo como combustível.

A Figura 3.3 apresenta estruturas típicas de compostos oxigenados presentes nos biocombustíveis provenientes de pirólise de Biomassa (FURIMSY, 2000). Podemos observar que, em sua maioria, os compostos oxigenados presentes são de estrutura aromática. Acredita-se que compostos alifáticos contendo o oxigênio sofram quebra da ligação C-O durante o hidrotratamento, o que não ocorre com os compostos aromáticos, que precisam de condições especiais para que esta quebra ocorra.

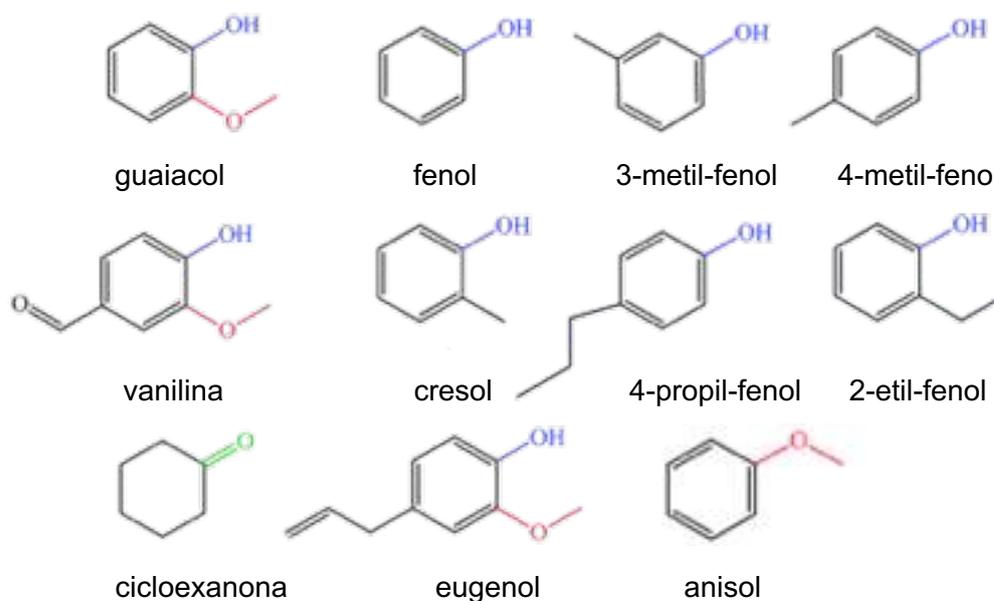
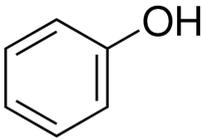
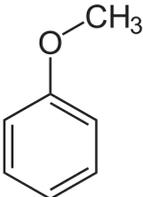
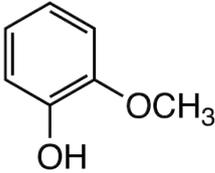


Figura 3.3: Estruturas típicas de compostos oxigenados presentes nos biocombustíveis provenientes de pirólise de Biomassa. (adaptado de SAIDI et al., 2014)

Baker e Elliott (1988) foram pioneiros no estudo de HDO de cargas reais de bio-óleo. Empregando diferentes catalisadores reais de HTD de petróleo, tais como CoMo e NiMo suportados em Al_2O_3 e zeólita Y- Al_2O_3 , observaram que estes eram ativos na remoção de oxigênio. Porém, sendo a carga rica em oxigênio e umidade, a desativação se tornava acentuada.

A alta diversidade do bio-óleo e a amplitude das reações potenciais dificultam a avaliação do beneficiamento do bio-óleo e essa avaliação, muitas vezes, restringe-se aos compostos modelo. Os mais estudados têm sido o anisol, que possui uma metoxila, o fenol, que possui uma hidroxila e o guaiacol, que possui uma metoxila e uma hidroxila, sendo este último um representante adequado do bio-óleo, porém mais complexo. Na Tabela 3.5 apresenta-se a estrutura química e as características de moléculas modelo usadas no estudo de HDO do bio-óleo.

Tabela 3.4: Estrutura química e característica de moléculas modelo usadas no estudo de HDO do bio-óleo.

Composto	Fórmula química	Características
FENOL		Composto orgânico caracterizado por um anel aromático ligado a uma hidroxila.
ANISOL		Composto orgânico caracterizado por um anel aromático ligado a uma metoxila.
GUAIACOL		Composto orgânico caracterizado por um anel aromático ligado a uma hidroxila e uma metoxila. Substância oleosa e incolor.

Zhang et al. (2013) sintetizaram um bio-óleo de massa lignocelulósica e analisaram sua composição com um espectrômetro de massas, que identificou uma variedade de produtos fenólicos presentes (Tabela 3.5). Percebe-se que dentre os compostos fenólicos encontrados, o guaiacol representou a maior parcela da mistura e as demais moléculas apresentam ligações oxigenadas também presentes no guaiacol. Desta forma, o guaiacol pode ser considerado um modelo representativo do bio-óleo.

Tabela 3.5 - Compostos fenólicos presentes em um bio-óleo de pirólise da biomassa lignocelulósica (adaptado de Zhang et al. (2013a))

Componente	Conteúdo (%)	Componente	Conteúdo (%)
Guaiacol	17,5	Tetrametilfenol	1,76
Dimetilfenol	11,3	5-Isopropil-2-metilfenol	1,32
Trimetilfenol	9,58	Fenol	1,2
Propilanisol	6,44	Cicloexanol	0,94
Fenantren e derivados	4,57	Metilciclopentanona	0,47
Cresol (o,m,p)	4,48	Isopropilfenol	0,47
Etilmetilfenol	3,97	Tetrametilbenzeno	0,42
4-Propil-2-metilfenol	3,42	Trimetilnaftaleno	0,41
2-(1,1-Dimetiletil)-4-metil-fenol	2,2	Eugenol	0,38
Trimetilanisol	2,02	Etilfenol	0,23
Metil-guaiacol	1,97	Trimetilbenzeno	0,12

NIMMANWUDIPONG *et al.*, (2011) propuseram um mecanismo (Figura 3.4) no qual o guaiacol pode ser inicialmente transformado em fenol via desmetoxilação (DMO) e desoxigenação direta (DDO), respectivamente. A formação de metoxicicloexanona e metoxicicloexanol ocorreu por hidrogenação (HYD) do anel aromático de guaiacol, e então a via DMO levou à formação de cicloexanona e ciclohexanol, respectivamente. Por outro lado, o fenol pode sofrer reações de desoxigenação e hidrogenação (HYD) consecutivas para formar benzeno, ciclohexeno e ciclo-hexano. O benzeno também pode ser produzido através da desmetoxilação de anisol.

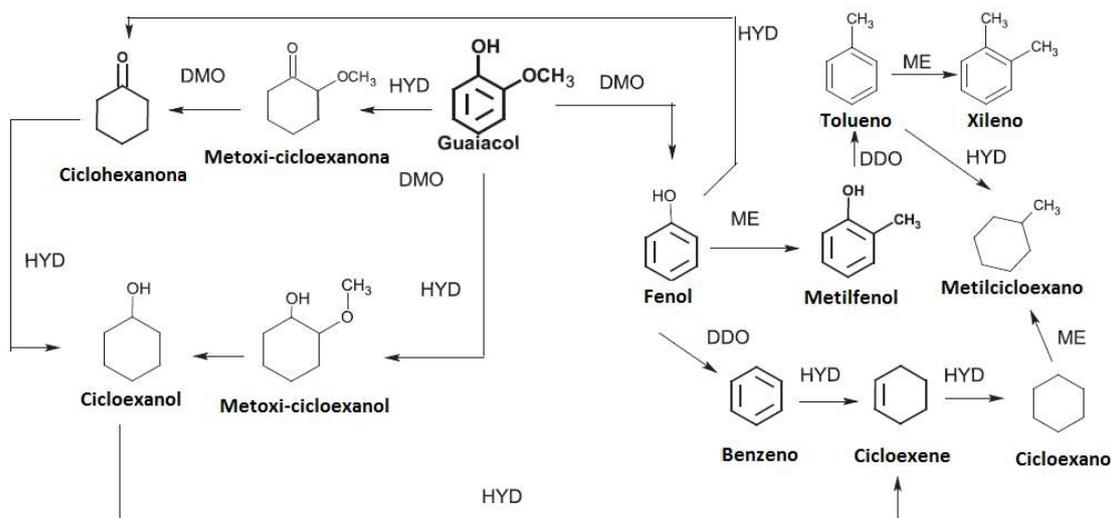


Figura 3.4: Mecanismo proposto por Nimmanwudipong *et al.*(2011) para a reação de HDO do guaiacol.

Pode-se perceber que o mecanismo proposto acima é complexo, pois a partir do guaiacol é possível originar diversos compostos que levam a uma posterior remoção de oxigênio. A literatura mostra que a combinação de metais ativos e as características dos suportes empregados têm grande influência nas reações envolvidas do hidrotreatamento, portanto é necessário que estudos detalhados em cada etapa do processo sejam avaliados. É importante ressaltar estudar mudanças, aparentemente pequenas, como estrutura dos catalisadores, tamanho de partículas, acidez e basicidade do suporte, dispersão metálica, entre outras características pode levar a uma rota mais econômica e assim possibilitando e viabilizando a utilização do bio-óleo de forma eficiente e minimizando a geração de resíduos.

3.4. Influência do suporte sobre a reação de HDO

A escolha do material de suporte é um aspecto importante da formulação do catalisador para HDO. Al_2O_3 mostrou ser um suporte inadequado, pois na presença de maiores quantidades de água Al_2O_3 se converterá em boemita ($\text{AlO}(\text{OH})$). Uma investigação de Laurent e Delmon (1994) sobre $\text{Ni-MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mostrou que a formação de boemita resultou na oxidação do níquel no catalisador. Estes óxidos de níquel eram inativos para a reação de HDO e podiam bloquear mais outros sítios de Mo ou Ni no catalisador.

Como uma alternativa para Al_2O_3 , carbono foi sugerido ser um suporte promissor. A natureza neutra do carbono é vantajosa, pois isso dá uma tendência menor para a formação de coque em comparação com Al_2O_3 . Também o SiO_2 tem sido indicado como um suporte prospectivo para HDO, uma vez que, como o carbono, tem uma natureza neutra geral, e, portanto, tem uma afinidade relativamente baixa para a formação de coque.

No geral, dois aspectos devem ser considerados na escolha do suporte. Por um lado, a afinidade pela formação de carbono deve ser baixa, o que, em certa medida, está correlacionado com a acidez (que deve ser baixa). Em segundo lugar, deve ter a capacidade de ativar compostos oxigenados para facilitar atividade suficiente. Este último é especialmente importante quando se trata de catalisadores de metais de transição, os quais possuem mais de um estado de oxidação.

3.4.1. Nanotubos de carbono e sua aplicação como catalisadores

A nanotecnologia vem despertando muito interesse nas comunidades científicas, e principalmente ao longo das últimas décadas muitos esforços foram feitos no sentido de atingir o tão desejado controle em nível atômico e molecular sobre os processos industriais (HERBST; FERNANDES MACÊDO; ROCCO, 2004).

Os produtos de carbono na forma tubular, chamados filamentos de carbono, foram observados quando os microscópios eletrônicos se espalham por todo o mundo em torno de 1950. No início dos anos 90, esses filamentos foram observados com um diâmetro na ordem de alcance do nanômetro e foram então chamados nanotubos de carbono (NTCs). (DUPUIS, 2005).

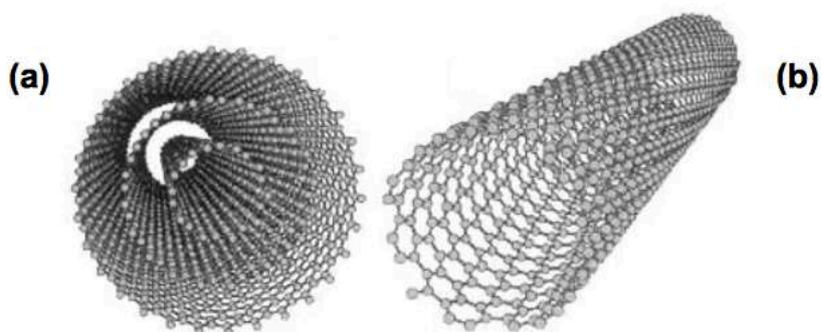


Figura 3.5: Representação esquemática de um nanotubo de múltiplas camadas (a) e um nanotubo de camada simples (b).

Em catálise os nanotubos de carbono possuem características específicas e importantes quando utilizados como suporte. Muitas dessas características estão

relacionadas à sua quiralidade e diâmetro. Em particular, a quiralidade afeta diretamente as propriedades eletrônicas pois dependendo de como a folha de grafeno é enrolada, um nanotubo de carbono de camada simples pode ter propriedades semicondutoras ou metálicas. Essa propriedade única dos nanotubos de carbono é devida aos elétrons estarem confinados ao longo do eixo do tubo, que possui um valor elevado para a razão comprimento/diâmetro. (OLIVEIRA, 2009)

Além das suas propriedades eletrônicas, os nanotubos de carbono possuem propriedades mecânicas igualmente atraentes em catálise. A força da ligação sp^2 entre os átomos de carbono faz com que os sejam, teoricamente, um dos materiais mais duros e resistentes conhecidos atualmente. São também materiais altamente flexíveis e não quebram nem sofrem danos estruturais quando dobrados ou submetidos à alta pressão sendo que a presença de defeitos na estrutura pode modificar essa característica, mas mesmo assim sua resistência ainda será muito alta quando comparada a outros materiais comuns. As propriedades de adsorção dos nanotubos de carbono são também de grande interesse devido à influência que gases adsorvidos causam sobre as outras propriedades dos nanotubos, além da possibilidade de usá-los para o armazenamento de gás. (OLIVEIRA, 2009)

Uma outra propriedade importante é a estabilidade térmica dos nanotubos de carbono sob condições reacionais. Eles são também mais estáveis à oxidação que o carbono ativado, mas possuem uma reatividade maior que a grafita. (OLIVEIRA, 2009).

Devido à sua natureza inerte, os nanotubos de carbono são especialmente adequados para estudar o efeito do tamanho de partícula e mecanismos de reação. No entanto, a literatura mostra que eles têm recebido pouca atenção no estudo de reações de hidrotreatamento. Poucos trabalhos foram realizados para concluir os benefícios dos nanotubos de carbono em reações de hidrotreatamento e com alta formação de coque.

3.5. Efeito do metal em catalisadores empregados na reação de HDO

Como já comentado, muitos catalisadores metálicos foram estudados para as reações de hidredesoxigenação do guaiacol. Neste tópico serão abordados os trabalhos mais relevantes levando em consideração catalisadores metálicos puros e suportados e suportes neutros, tais como carbono, carvão ativado, nanotubos de carbono e oxissilicatos (SiO_2) no intuito de elucidar os efeitos do metal sobre a atividade e mecanismos da reação.

Sun *et al.* (2013) caracterizaram e avaliaram catalisadores metálicos suportados em carbono (10%Cu/C, 10%Fe/C, 5%Pd/C, 5%Pt/C, 2%Pd10%Fe/C e 5%Ru/C) para a hidrodessoxigenação em fase de vapor (HDO) de guaiacol (GUA), visando a identificação de catalisadores ativos para a produção de alto rendimento de produtos completamente hidrodessoxigenados (ex. benzeno). A conversão e a distribuição de produtos encontrados são mostradas na Figura 3.6.

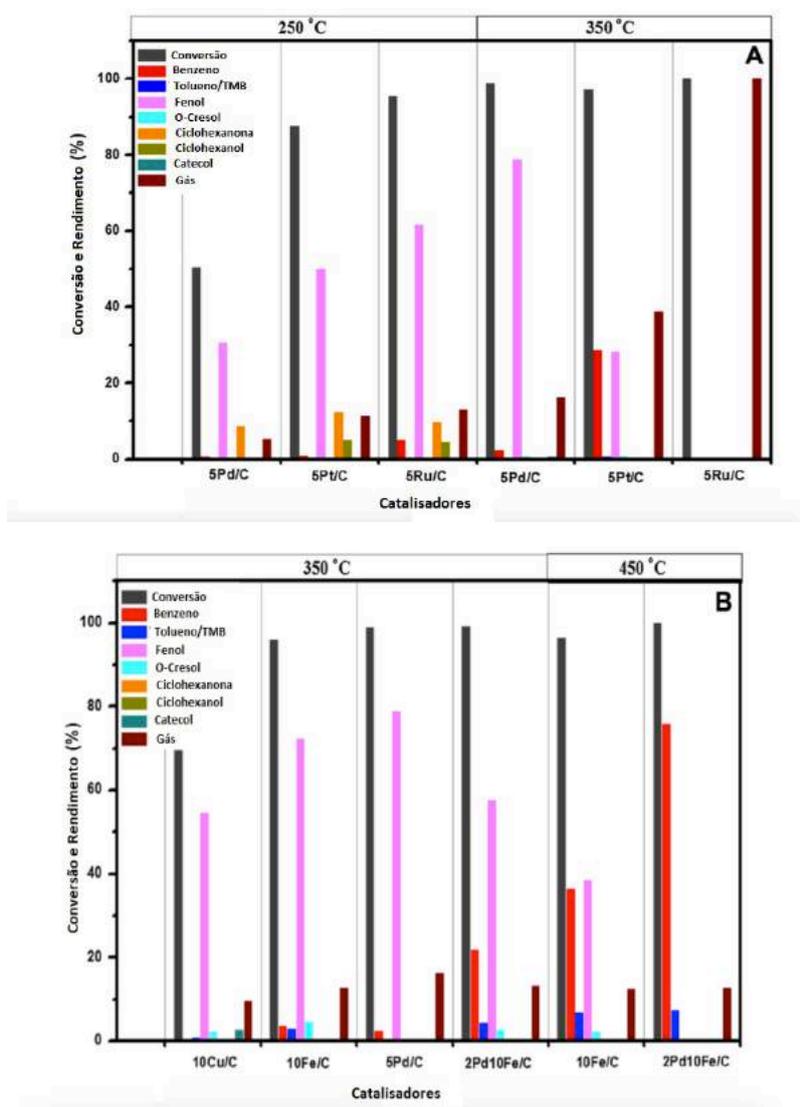


Figura 3.6: Distribuição do produto em HDO de guaiacol a diferentes temperaturas em (A) catalisadores preciosos; (B) metal alcalino e catalisadores bimetálicos (para fins de comparação, 5Pd/C foi incluído em (B)). 100 mg de catalisador, P_{guaiacol} = 0,4 kPa; P_{H₂} = 40 kPa, W/F = 0,15 s.g. STP mL⁻¹. (Adaptado de Sun *et al.* (2013))

Observando-se a Figura 3.6 verificou-se que o fenol era o principal intermediário em todos os catalisadores. A saturação do anel aromático foi a principal

via sobre os catalisadores de metais preciosos, formando cicloexanona e cicloexanol, seguindo-se a abertura do anel para formar produtos gasosos. Os catalisadores de metais de transição exibiram uma atividade mais baixa do que os catalisadores metálicos preciosos, porém formaram seletivamente benzeno juntamente com pequenas quantidades de tolueno, trimetilbenzeno (TMB) e cresol sem formar produtos com anel saturado ou com abertura de anel. A partir da distribuição de produtos, os autores propuseram os caminhos de reação possíveis para cada grupo de metais. Esta proposta pode ser vista na Figura 3.7.

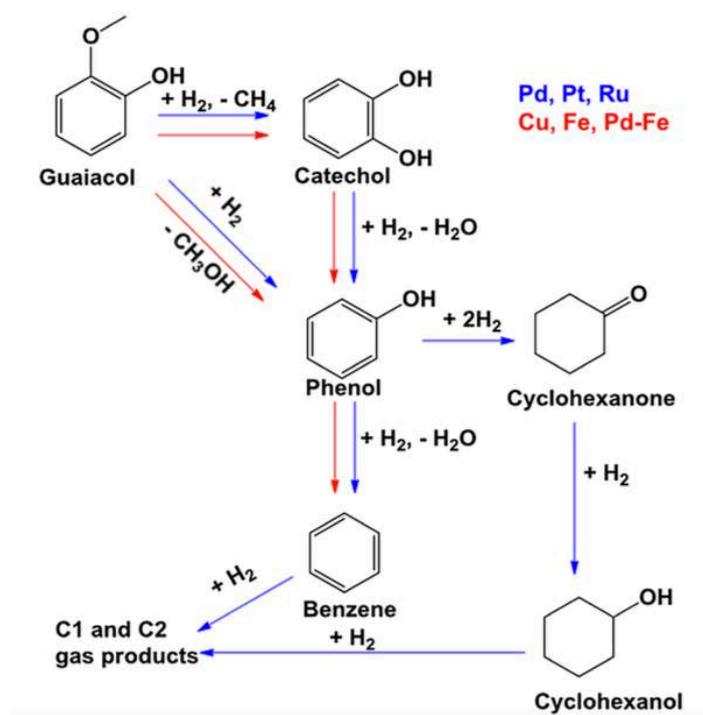


Figura 3.7: Caminhos da reação sugeridos para metais preciosos (Pd, Pt, Ru) - indicado pelas setas azuis e caminhos da reação em metais de transição (Cu, Fe) e Pd-Fe bimetálico - indicado por setas vermelhas. (Adaptado de Sun *et al.* (2013))

Este estudo indica que o metal tem forte efeito sobre os caminhos da reação de hidrogenação do guaiacol, no entanto ele abre espaço para avaliar se o teor metálico e a dispersão bem como se o tamanho de partícula influencia também na reação de HDO. Sendo isso elucidado, é possível considerar que uma composição entre um metal nobre e um metal de transição seja uma alternativa interessante. Pois como pode ser observado, a comparação entre os catalisadores é feita somente pela conversão e distribuição de produtos. Não se levou em conta que, a dispersão metálica e os tamanhos das partículas, embora calculados, pudessem influenciar tanto na seletividade como na conversão.

Bykova *et al.* (2011) estudaram catalisadores contendo Ni em diferentes suportes e os testaram na HDO de guaiacol puro em autoclave a 593 K e uma pressão de H₂ de 17 Mpa. Este estudo mostrou que os catalisadores NiCu/SiO₂, Ni/SiO₂ e NiCu/ ZrO₂-SiO₂-La₂O₃ proporcionaram grau de desoxigenação entre 92 e 97%, embora a conversão de guaiacol tenha sido suficientemente elevada (80-97%) em relação a todas as amostras. Observa-se que os suportes de SiO₂ estão entre os catalisadores que tiveram melhor seletividade aos produtos desejados, cicloexano e benzeno. Este é mais um indicativo de que a natureza neutra do suporte pode ser uma vantagem no estudo de reações de HDO. A partir da Figura 3.8 observa-se também que a inclusão de outro metal, neste caso o cobre, tem influência na distribuição de produtos da reação, pois nota-se uma quantidade maior de fenol produzida perto dos outros catalisadores sem cobre. Entretanto, não se pode afirmar qual é a causa desta influência. Mais uma vez se torna necessário elucidar primeiramente como o Ni está disperso no suporte para então adicionar outro metal e assim avaliar com maior propriedade qual a influência de se adicionar outro metal.

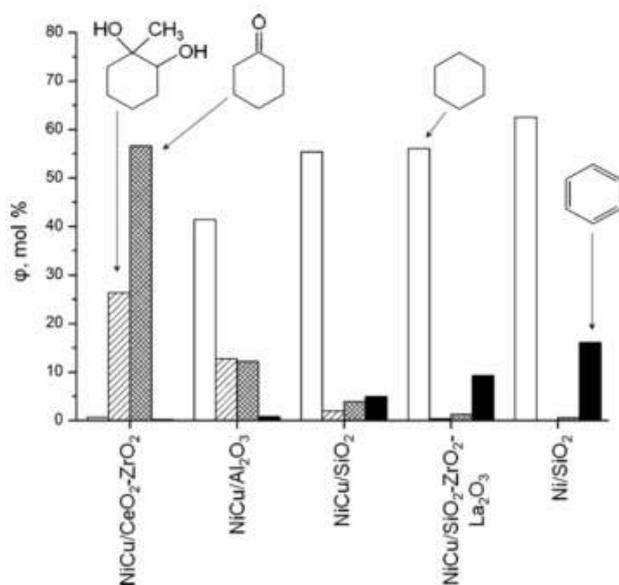


Figura 3.8: Distribuição dos principais produtos líquidos (ϕ , % mol) obtidos em HDO de guaiacol sobre catalisadores à base de Ni na autoclave a 320 ° C, pressão de hidrogênio inicial de 17 MPa, tempo de reação 1h.(BYKOVA *et al.*, 2012)

Jin *et al.* (2014) estudaram a hidrodessoxigenação catalítica (HDO) de anisol, um composto modelo mais simples que o guaiacol, mas que trás informações interessantes sobre o tema. Neste estudo foram investigados catalisadores contendo Ni (10% em massa) em suportes de carvão ativado, SBA-15, SiO₂ e Al₂O₃, a fim de

compreender a sua capacidade para remoção de CH₃O a partir de anisol. Esta reação catalítica foi realizada numa autoclave a 180-220°C e 0,5-3,0 MPa de pressão de H₂. A hidrogenação de anel aromático catalisada por níquel em comparação com a desmetilação e desoxigenação subsequentes é o passo mais rápido no HDO de anisol sob as condições de reação presentes.

A partir das análises de quimissorção de CO, difração de raio X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET), os autores calcularam os tamanhos médios de cristalito de Ni e a dispersão metálica, como pode ser observado na Tabela 3.6.

Tabela 3.6: Quimissorção de CO e tamanhos de partícula metálica dos catalisadores de Ni suportados. (Adaptado de Jin *et al.* (2014))

Catalisador	D%	d _{CO} (nm)	d _{XRD} (nm) (Eq. De Sherrer)	d _{TEM} (nm)
Ni/CA	18,3	5,5	-	3,9
Ni/ γ - Al ₂ O ₃	-	-	-	-
Ni/SBA-15	12,5	8,1	8,4	8,0
Ni/SiO ₂	14,4	6,0	5,7	4,8

Os autores relataram uma alta seletividade a produtos desoxigenados para o catalisador de Ni/SiO₂, enquanto que o catalisador de Ni/CA foi mais apto a saturar o anel aromático.

As diferenças na eficiência de HDO entre os catalisadores foram atribuídas às variações na dispersão da fase ativa e aos sítios ácidos que podem contribuir para a quebra das ligações C-O. Entretanto, quando se compara valores diferentes de dispersão e tamanho médio de cristalito não se pode afirmar que os resultados obtidos se devem a esses fatores. Além disso as características do suporte também influenciam na reação, implicando que, neste estudo, existiram muitas variáveis a serem consideradas.

Yang *et al.* (2014) relataram um estudo sobre o mesmo tópico, mas com um tipo diferente de reator e condições de reação. Eles investigaram o efeito da interação metal-suporte (usando SBA-15, Al-SBA-15, γ -Al₂O₃, carbono microporoso, TiO₂ e CeO₂ como suporte) em um reator contínuo sob 0,3 MPa e 563-583 K. Autores relataram atividade HDO muito alta, atingindo 100% de conversão. A Tabela 3.7 mostra os tamanhos médios de cristalito de níquel para os catalisadores obtidos.

Tabela 3.7: Tamanho do cristalito calculado a partir da equação de Scherrer aplicada ao pico de difração mais intenso. (Adaptado de Yang *et al.* (2014))

Amostra	Tamanho de Cristalito (nm)
Ni/SBA-15	20,3
Ni/Al-SBA-5	20,0
Ni/ γ -Al ₂ O ₃	7,6
Ni/C	8,7
Ni/CeO ₂	23,2
Ni/TiO ₂	16,7

Em contraste com os resultados de Jin *et al.* discutidos acima, o catalisador de Ni suportado por carbono microporoso apresentou a maior seletividade para benzeno (64%). Porém, comparativamente os valores obtidos para tamanho médio de cristalito diferem para os mesmos catalisadores preparados por Jin *et al.*, indicando que as dispersões metálicas também são diferentes. Desta forma a comparação não se torna confiável pois existe a possibilidade de a reação ser sensível ao tamanho da partícula de níquel e à dispersão metálica.

A grande preocupação em encontrar catalisadores ativos e seletivos para a reação de HDO do bio-óleo leva os pesquisadores a negligenciar alguns pontos que podem ser importantes para elucidar mecanismos e tendências das reações. Os resultados encontrados na literatura podem estar se contradizendo devido a falta de estudos que mostrem a relevância da dispersão metálica e do tamanho das partículas formadas sobre os catalisadores.

No trabalho de MORTENSEN *et al.* (2013) o níquel foi o catalisador de metal não-nobre com melhor desempenho e, portanto, foi testado em diferentes suportes. Os suportes de óxido mostraram boa atividade, enquanto um suporte não óxido (como carbono) não mostrou atividade para HDO do fenol. No entanto, o Ni/C era ativo para HDO de cicloexanol, mostrando que a ativação do fenol antes da hidrogenação ocorre num local de vacância de oxigênio no suporte óxido, mas a desoxigenação subsequente provavelmente ocorre diretamente nos cristalitos de níquel. Isso mostra que é provável que em suportes de nanotubos de carbono, o níquel tenha a função de desoxigenar compostos intermediários da reação.

Os catalisadores metálicos nobres, em contraste com o níquel, funcionaram bem em suportes de carbono, mostrando que estes metais por si só têm a afinidade necessária para a ativação do fenol provavelmente por interação direta com o anel aromático. Verificou-se que o rutênio era o catalisador mais ativo dos metais de

transição suportados por carbono, mas no geral, o Ni era o catalisador com melhor desempenho, com taxas equilibradas de hidrogenação e desoxigenação. Assim, o níquel parece ser um catalisador promissor, menos dispendioso para HDO.(MORTENSEN et al., 2013)

Apesar de a literatura apontar que os metais nobres suportados em NTC são melhores do que Ni/NTC, talvez o equilíbrio perfeito seja um catalisador de Ni-Ru/NTC. Porém ainda não se sabe se a reação de HDO é sensível à dispersão metálica e ao tamanho de partícula do metal. Com esses resultados torna-se então interessante avaliar um catalisador bimetálico, como Ni-Ru (ou Ni e outros metais nobres).

3.6. Sensibilidade da reação de HDO à estrutura (dispersão metálica)

Os estudos em nanociência estimularam um intenso interesse em propriedades que dependem do tamanho de partícula. Para metais de transição suportados, uma propriedade importante que depende do tamanho da partícula metálica é a reatividade catalítica. Falar em tamanho de partícula metálica suportada, é, por consequência, falar da dispersão metálica, onde quanto maior a dispersão, menor o tamanho da partícula.

Em catálise, o aumento da dispersão metálica pode aumentar, diminuir ou não ter qualquer efeito sobre as taxas de reação de um dado sistema catalítico. Isso pode ser explicado devido à energia envolvida na quebra e formação das ligações entre as espécies adsorvidas e a superfície catalítica, a qual expõe diferentes tipos de sítios, *i.e.*, átomos de quinas, bordas e de terraço. A Figura 3.9 ilustra que partículas metálicas pequenas (hipoteticamente suportadas) possuem uma fração maior de átomos posicionados nas bordas e quinas do que em terraços. Por outro lado, partículas grandes possuem uma fração maior de átomos de terraço do que quinas e bordas. Dependendo das espécies adsorvidas e formadas sobre esses diferentes sítios catalíticos, a ligação metal-adsorbato pode ser muito forte ou fraca, e a cinética de formação de intermediários de reação ou mesmo de dessorção pode ser afetada, impactando na taxa intrínseca da reação (TOF, do inglês *turnoverfrequency*).

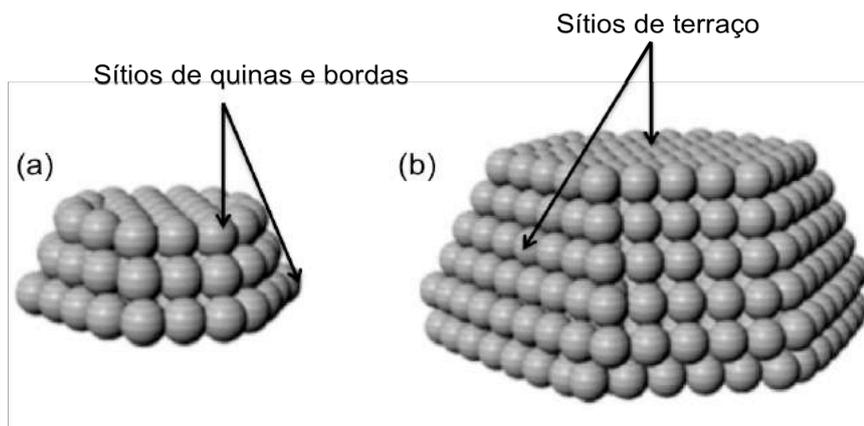


Figura 3.9: Partículas metálicas de diferentes tamanhos expondo átomos de quinas, bordas e terraços. A partícula maior (b) expõe uma fração de átomos de terraço maior do que a partícula menor (a).

Um átomo de terraço está envolvido por outros átomos, fazendo com que ele seja mais estável e tenha menos energia livre, já um átomo de borda tem mais energia disponível, fazendo com que ele seja mais reativo para adsorver moléculas oriundas da fase fluida.

Há na literatura poucos trabalhos que avaliam a influência da dispersão metálica sobre a atividade dos catalisadores em reações de HDO. Sendo esta questão uma lacuna a ser elucidada. Não é possível ainda afirmar que haja uma sensibilidade a estrutura nessas reações; este estudo torna-se importante pois pode contribuir para as questões econômicas do uso do bio-óleo, otimizando assim a quantidade necessária de metal a ser utilizado no preparo dos catalisadores. Alguns trabalhos já estão sendo realizados, porém ainda os dados são inconclusivos e necessitam de mais dados para serem fundamentados.

DONGIL et al. (2015) prepararam uma série de catalisadores de Ni suportado em nanotubos de carbono com diferentes teores metálicos (10, 12, 15, 17 e 20% em massa), e estudaram seu desempenho catalítico na reação de hidredesoxigenação do guaiacol. A preparação dos catalisadores foi desenvolvida por meio da impregnação úmida em acetona (10 mL de solução por grama de nanotubo), utilizando-se uma quantidade correspondente de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ para obter teores de Ni em massa. Após agitação por 12 horas, o solvente foi removido sob condições de vácuo, o material então foi tratado termicamente a uma temperatura de 623K por 5 horas sob uma corrente de hélio de 50mL/min.

Os testes catalíticos para conversão do guaiacol foram realizados em um reator em batelada de 0,25 litros equipado com 6 lâminas de eixo oco movida

mecanicamente por uma turbina com 4 defletores na parede do reator, de forma a prevenir formação de vortex. Uma quantidade de 0,2 gramas de catalisador fora adicionada ao reator juntamente com 80 mL de guaiacol (0.232 mol/L) e n-dodecano (0.0341 mol/L), nitrogênio fora borbulhado por 10 minutos e a reação em agitação estabelecida sob uma condição de 573K de temperatura e 5 MPa de pressão. Alíquotas de 0,5 mL foram retiradas periodicamente durante a reação, e os produtos identificados através de um cromatógrafo gasoso.

Uma quimissorção de CO foi realizada no intuito de calcular a dispersão de níquel sobre os nanotubos de carbono, os resultados estão plotados Tabela 3.8.

Tabela 3.8: Dispersão de Ni calculada por quimissorção de CO. (Adaptado de Dongil *et al.* (2016))

Amostra	CO/Ni (dispersão)
10Ni/NTC	0,023
12Ni/NTC	0,022
12Ni/NTC	0,022
170Ni/NTC	0,020
20Ni/NTC	0,018
15Ni/NTC-ox	0,023
15Ni/CA	0,029

Os autores observaram a dispersão calculada na Tabela 3.8, como razão a atômica CO/Ni, a qual foi praticamente a mesma e independente da carga de Ni até 15% e depois diminuiu ligeiramente com cargas mais elevadas, o que pode estar relacionado, segundo eles, com a formação de aglomerados de Ni. No entanto, os valores encontrados são muito próximos para todos os teores de Ni, além disso, nenhuma micrografia foi apresentada para comprovar a formação de aglomerados de partículas de Ni. A avaliação da dispersão também se caracterizou pela correlação de teor de níquel com a razão de níquel carbono obtida por meio da análise de espectrometria de fotoelétrons excitados por raio-x (XPS), a qual pode ser vista na Figura 3.10, onde a linha pontilhada representa o comportamento linear com o teor de Ni.

Segundo os autores a relação Ni/C aumentou linearmente (dentro da margem de erro) até 15% em peso de carga de Ni e depois manteve-se relativamente constante. O desvio da linearidade em cargas mais elevadas novamente é sugerido da formação de aglomerados de partículas de Ni, indo de acordo com os resultados de

quimissorção de CO. Neste ponto, a conclusão dos autores pode estar equivocada pois os resultados obtidos apresentam-se inconsistentes, pois na análise por quimissorção de CO, as dispersões são semelhantes, e nesta aumentam linearmente. Além disso, o erro apresentado na Figura 3.10, pela estatística, mostra que as razões Ni/C são praticamente as mesmas. Portanto os catalisadores apresentaram dispersões muito próximas entre si, quase que invalidando os esforços na variação das quantidades mássicas de níquel.

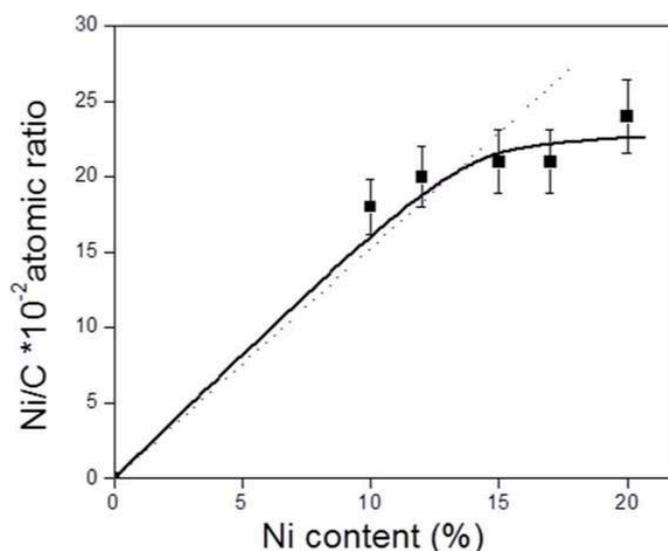


Figura 3.10: Relação entre a razão atômica Ni/C obtida a partir da análise XPS eo teor de Ni (% em peso) dos catalisadores xNi/NTC. A linha pontilhada representa os valores teóricos

A Figura 3.11 a seguir apresenta a distribuição dos produtos da reação de conversão do guaiacol por diferentes concentrações de níquel no catalisador. Esta análise foi obtida considerando uma taxa de conversão de 20% do guaiacol. Observa-se que todos os catalisadores exibiram tendências e comportamentos semelhantes sobre a distribuição dos produtos, sugerindo que as alterações do teor de níquel sobre os nanotubos não influenciaram significativamente os sítios ativos nesses catalisadores. Porém as pequenas variações não podem ser atribuídas a correlação incerta para obtenção de uma estimativa da dispersão do níquel sobre o suporte além de que há outros fatores não analisados que podem influenciar na reação como o tamanho dos cristalitos e partículas de Ni.

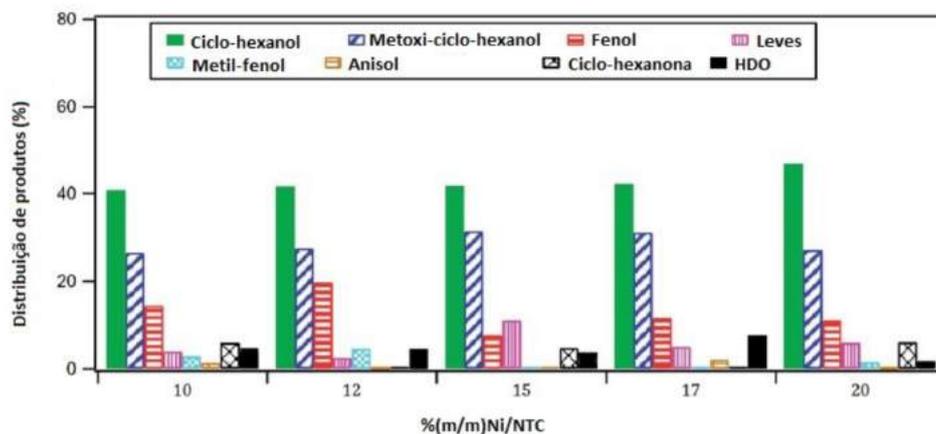


Figura 3.11: Distribuição de produtos a 20% de conversão de guaiacol sobre os catalisadores xNi/NTC.

Dongil *et al.*(2016), também realizou um estudo acerca dos efeitos sobre a reação de HDO do guaiacol de acordo com a dispersão de Cu sobre catalisadores de Ni suportados em nanotubos de carbono. Ele preparou seis catalisadores diferentes: Ni/NTC, NiCu1,5/NTC, NiCu2,25/NTC, NiCu3,0/NTC, NiCu3,75/NTC e Cu/NTC.

Os testes catalíticos para conversão do guaiacol foram realizados nas mesmas condições do experimento anterior. Observando os resultados deste ensaio experimental, chega-se à interpretação de que os mesmos são pouco conclusivos e de certa forma conflitantes, conforme será discutido a seguir.

Primeiramente os autores afirmam que o aumento da quantidade de cobre sobre o catalisador de níquel suportado por nanotubos de carbono influencia na redução do tamanho das partículas. Essa afirmação não se mostra totalmente verdadeira; é fato que, segundo este estudo, partículas sem presença de cobre impregnado resultaram em um cristalito maior comparadas as partículas com cobre impregnado (1,5, 2,25, 3,0 e 3,75% mássica). Porém, estes mesmos resultados sugerem que o aumento da quantidade de cobre impregnado implicou em partículas ligeiramente maiores, a exceção da amostra NiCu3,0/NTC a qual resultou uma superficial diminuição do cristalito, podendo ser fruto de um equívoco experimental. A tabela abaixo sintetiza essa análise:

Tabela 3.9: Tamanho médio de cristalito dos catalisadores de NiCu/NTC. (Adaptado de Dongilet *al.* (2016))

Amostra	Tamanho do cristalito (nm)
Ni/NTC	13,9
NiCu _{1,5} /NTC	5,0
NiCu _{2,25} /NTC	5,4
NiCu _{3,0} /NTC	4,8
NiCu _{3,75} /NTC	7,7

De acordo com os gráficos apresentados na Figura 3.12, pouco pode-se concluir sobre a influência na reação de HDO pelo tamanho das partículas dos catalisadores. A utilização de mais um metal (neste caso cobre) na impregnação dos catalisadores resultou em um fator adicional de influência na reação, aumentando o universo de análises e opções, dificultando assim uma conclusão específica, visto que mais componentes passam a atuar e intervir sobre a reação.

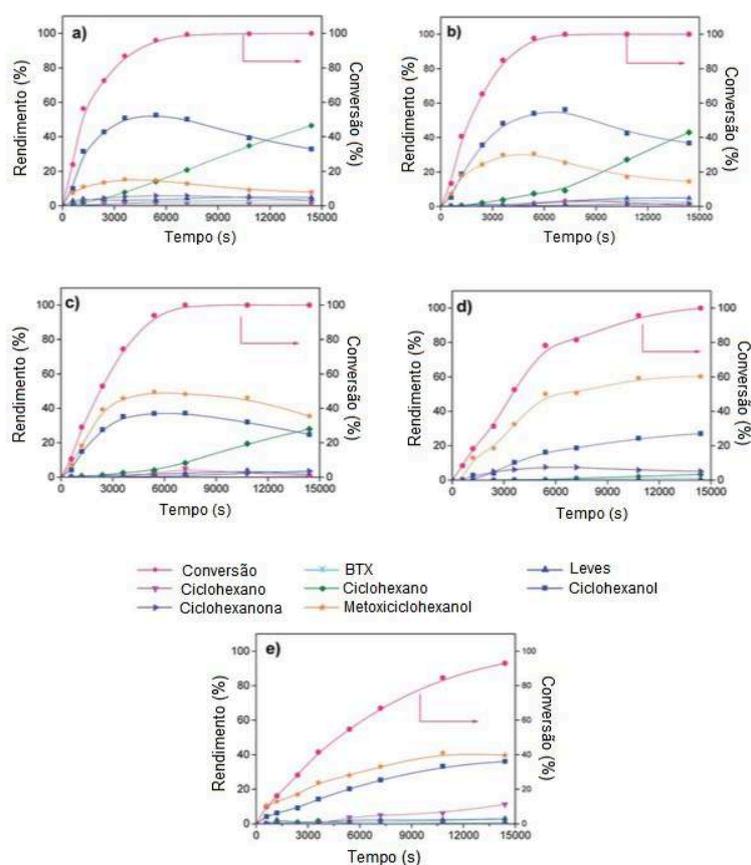


Figura 3.12: Conversão de guaiacol e rendimento de produtos em função do tempo, (a) Ni/NTC, (b) NiCu1.5/NTC, (c) NiCu2.25/NTC, (d) NiCu3.0/NTC, (e) NiCu3.75/NTC.

Observa-se que um catalisador sem a presença de cobre influencia na velocidade da reação de HDO, enquanto que o aumento do teor de cobre impregnado retarda a taxa da reação. Essa característica pode estar relacionada a uma possível cobertura do cobre sobre o níquel, prejudicando a formação dos produtos finais. Não se pode concluir efetivamente qual o efeito do tamanho das partículas dos catalisadores sobre a reação de HDO. Consta-se que com teores maiores de cobre, conseqüentemente cristalitos maiores, a taxa de conversão é retardada e o caminho preferencial da reação favorece os produtos intermediários cicloexanol e metoxicicloexanol.

Com base nestes trabalhos percebe-se que é necessária uma investigação diferenciada a fim de se estudar a atividade do catalisador por sítio ativo e por tamanho de partícula de níquel. A preparação de catalisadores com diferentes teores metálicos, mas que de fato resultem em valores de dispersão significativamente diferentes (distantes pelo menos uma ordem de grandeza), pode levar a evidências mais seguras de que a reação de HDO do guaiacol é ou não sensível à estrutura do catalisador (mais especificamente ao tamanho da partícula metálica e tipos de sítios expostos). É, portanto, nesse contexto que embasamos o principal objetivo desta dissertação.

4. Metodologia

4.1. Síntese dos Catalisadores

4.1.1. Tratamento dos Nanotubos de Carbono

Nanotubos de carbono multicamadas (Sigma-Aldrich, >90% carbonbasis, D x L 110-170 nm x 5-9 μm) passaram por um tratamento térmico em um calcinador de quartzo para remoção de impurezas superficiais. Eles foram submetidos a uma temperatura de 300°C durante 4 horas e taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹, com vazão de nitrogênio a 100 mL.min⁻¹. Estes foram denominados NTC-t.

4.1.2. Preparação dos catalisadores (2, 11 e 20% Ni/NTC)

Acetato de níquel foi solubilizado em água mili-Q de acordo com a Tabela 4.1 para a preparação de três catalisadores com diferentes teores de níquel (percentagem mássica). As soluções foram deixadas em repouso até tornarem-se límpidas.

Tabela 4.1: Quantidades de reagentes utilizados na preparação dos catalisadores de Ni/NTC (2, 11 e 20% em massa)

	Massa de Nanotubos (g)	Volume de Água (mL)	Massa de Acetato de Níquel (g)	Teor final calculado (%Ni)
2%Ni/NTC	1,762	6,0	0,1525	2
11%Ni/NTC	1,4481	7,0	0,7673	11
20%Ni/NTC	0,9867	10,0	1,0559	20

Os nanotubos foram secos em estufa a 110°C durante a noite para então as soluções serem incorporadas pelo método de impregnação ao ponto úmido. Após o término da impregnação, os catalisadores foram novamente deixados na estufa durante a noite a 110°C.

Os catalisadores secos foram levados a outro tratamento térmico em um calcinador de quartzo para eliminação dos compostos orgânicos. Eles foram submetidos a 500°C durante 12 horas e taxa de aquecimento de 10°C/min com vazão de nitrogênio a 100 mL/min. A Figura 4.3 apresenta um fluxograma do processo completo de síntese dos catalisadores.

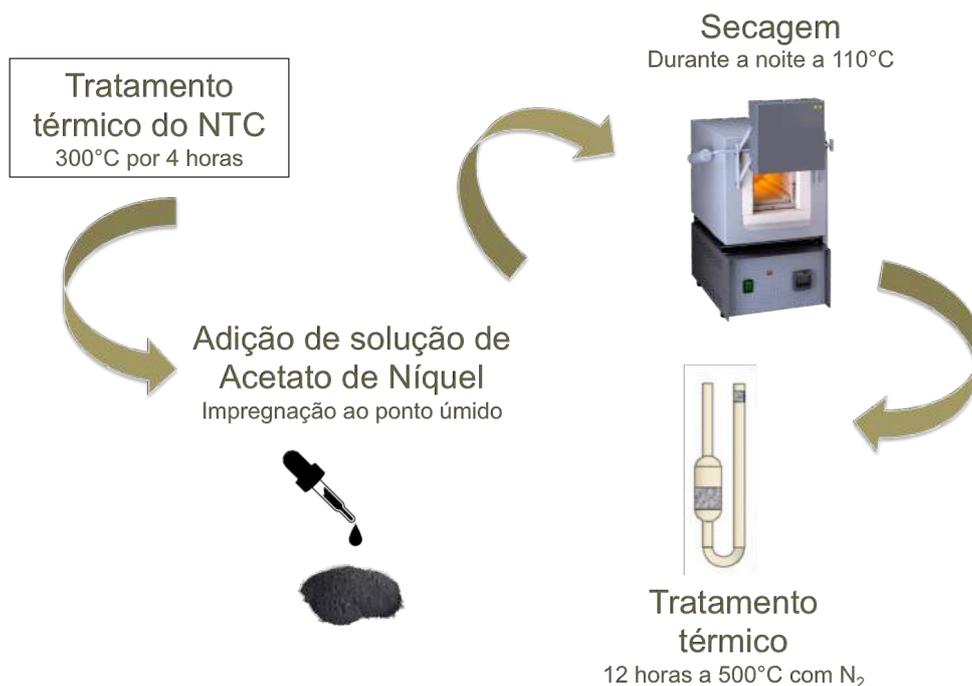


Figura 4.1: Fluxograma do processo de síntese dos catalisadores

4.2. Caracterização do suporte e dos catalisadores

4.2.1. Propriedades texturais e morfologia (Fisissorção de N₂, MEV)

Fisissorção de N₂

A fisissorção de N₂ foi utilizada para determinar as propriedades texturais das amostras, tais como área específica e volume de poros. A área específica, o volume e diâmetro médio de poros foram determinados através da isoterma de adsorção de nitrogênio obtida a 77 K. As análises foram efetuadas em equipamento ASAP (Accelerated Surface Area and Porosity) modelo 2020 (Micrometrics®). Previamente à análise, todas as amostras passaram por secagem a 100 °C por 24 horas, e foram pré-tratadas à vácuo a 300 °C por 1 hora, no próprio equipamento ASAP. O método de cálculo empregado para a área específica foi o BET e para o volume e diâmetro médio de poros foi o BJH.

Microscopia Eletrônica de varredura MEV e EDS

Um microscópio eletrônico da FEI Company, modelo Quanta 400, equipado com sistema de microanálise por EDS, foi utilizado na análise da morfologia das amostras dos catalisadores de Ni (2%, 11% e 20% em massa) suportados em

nanotubos de carbono. O equipamento foi operado a 30 kV e o mesmo apresentava uma resolução nominal de 1,2 nm em alto vácuo em elétrons secundários.

Microscopia Eletrônica de Transmissão MET

A determinação do tamanho médio de partícula, a distribuição do tamanho de partícula e a análise morfológica dos catalisadores de Ni (2%, 11% e 20% em massa) suportados em nanotubos de carbono foram obtidas por microscopia eletrônica de transmissão em um equipamento FEI Titan 80-200 equipado com sistema de EDS BrukerChemSTEM. As amostras foram individualmente diluídas em álcool isopropílico e dispersas em ultrassom por 30 min, e, então, uma gota da solução foi depositada sobre uma grade de cobre recoberta com carbono (laceycarbon), apropriada para análises em microscópio eletrônico.

A dispersão metálica foi calculada utilizando a Equação 4.1:

$$D(\%) = \frac{101,2}{d} \quad (4.1)$$

Onde D é a dispersão metálica dada em porcentagem, d é o diâmetro médio das partículas de Ni em nanômetros e 101,2 é o fator geométrico para partícula de Ni (SCHMAL, 2016).

4.2.2. Análises térmicas (TP-He, TPR e ATG)

Dessorção termoprogramada em fluxo de Hélio (TP-He)

O TP-He foi realizado para analisar a decomposição térmica dos nanotubos de carbono tratados termicamente. A análise foi conduzida em um reator tubular de quartzo em linha com um espectrômetro de massas. Para os testes, o reator foi carregado com 0,330 g da amostra de NTC-t. A amostra foi submetida a um processo de secagem com vazão de 60 mL.min⁻¹ de hélio puro a 300 °C durante 1h com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, em seguida a amostra foi resfriada até a temperatura ambiente sob a mesma vazão de He. Por fim, sucedeu-se a dessorção termoprogramada nas seguintes condições: vazão de Hélio puro de 60 mL.min⁻¹ e taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ até 1000 °C.

Os sinais de massa/carga (m/z), 2 (H₂), 12 (C), 16 (CH₄), 18 (H₂O), 28 (CO e/ou N₂), 32 (O₂), 44 (CO₂) foram acompanhados e gravados para se avaliar a decomposição térmica de possíveis espécies existentes na superfície das amostras.

Redução termoprogramada (TPR)

A fim de determinar a temperatura de redução dos catalisadores, as análises de TPR foram conduzidas em um reator tubular de quartzo em linha com um espectrômetro de massas. Para os testes, o reator foi carregado com 0,1929 g e 0,2280 g das amostras de 2%Ni/NTC e 20%Ni/NTC, respectivamente. As amostras foram submetidas a um processo de secagem com vazão de 60 mL.min⁻¹ de hélio puro a 300°C durante 1h com taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹, e resfriadas até a temperatura ambiente sob a mesma vazão de He. As condições de análise do TPR foram as mesmas para todas as amostras: vazão de H₂ puro de 60 mL.min⁻¹ e taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ até 1000°C.

O sinal da água (m/z = 18) foi acompanhado durante o TPR para se detectar o processo de redução $\text{NiO} + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{Ni}^0$. Outros sinais (m/z) também foram acompanhados: 2 (H₂), 12 (C), 16 (CH₄), 28 (CO e/ou N₂), 32 (O₂), 44 (CO₂).

Análise Termogravimétrica - ATG

Para verificar a deposição de coque sobre os catalisadores durante os testes catalíticos, foi realizada uma análise termogravimétrica em atmosfera oxidativa de 20%O₂/N₂ a 100 mL.min⁻¹ sob taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹. Foi utilizado um equipamento HITACHI modelo STA 7300.

4.2.3. Propriedades estruturais (DRX)

As fases cristalinas presentes nos catalisadores em pó forma analisadas pela técnica de difração de raios X (DRX). Utilizou-se o difratômetro Rigaku, modelo Miniflex com radiação de cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), acoplado a um computador equipado com programa de aquisição de dados. Difratogramas foram obtidos no intervalo de ângulo de Bragg de 5° a 90°, com passo de 0,05° e tempo de contagem fixo de 2 segundos por passo em modo semicontínuo para todas as amostras. Não foi realizado nenhum pré-tratamento antes das análises.

Para o cálculo do tamanho médio de cristalito (L) de Ni metálico foi utilizada a equação de Scherrer, representada pela Equação 4.1 (SCHMAL, 2010):

$$L (nm) = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (4.1)$$

em que L é o tamanho médio de cristalito (nm), k é a constante adimensional de forma (0,893 para partículas esféricas), λ é o comprimento de onda da radiação, β é a largura à meia altura do pico (FWHM), e θ é o ângulo de difração (em radianos).

4.2.4. Composição química (ICP-OES)

Espectrometria de emissão óptica com plasma - ICP OES

Técnica analítica usada para quantificar elementos (metais, semimetais e terras raras) em diversos tipos de amostras. Baseia-se na detecção da radiação eletromagnética emitida por átomos neutros ou íons excitados nas regiões do espectro eletromagnético visível e ultravioleta. Analisou-se as mostra de Ni/NTC (2%, 11% e 20%).

A digestão das amostras foi realizada por fusão alcalina com tetraborato de lítio seguida de dissolução com ácido nítrico gerando-se os resultados em percentagem mássica, 1 % = 10.000 ppm (mg.L^{-1}).

Foi usado um Espectrômetro Ótico de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES, Radial) da marca Spectro, modelo Arcos. A Tabela 4.2 apresenta os parâmetros operacionais utilizados na realização da análise.

Tabela 4.2: Parâmetros operacionais do ICP OES.

Parâmetro	Valor
Potência aplicada	1400 W
Radiofrequência do gerador de RF	27,12 MHz
Vazão do gás do plasma	12 L.min^{-1}
Vazão do gás auxiliar	1 L.min^{-1}
Vazão do gás de nebulização	0,85 L.min^{-1}
Vazão de introdução de amostra	0,85 L.min^{-1}
Velocidade da bomba	30 rpm
Nebulizador	crossflow

4.3. Avaliação catalítica

A reação de HDO do guaiacol foi realizada em regime contínuo em um reator tubular de leito fixo fabricado em aço inox. A mistura reacional foi preparada com 2% em volume de guaiacol (Vetec 99 % puro), diluído em heptano PA (Vetec) e alimentada a uma vazão de 28 mL.h^{-1} . (vazão líquida de guaiacol + heptano) Todos

os experimentos foram conduzidos a pressão de 15 bar nas temperaturas de 275, 300, 325 e 350°C. A vazão de H₂ utilizada foi de 100 mL.min⁻¹.

O sistema de reação consistiu de um tanque de mistura pressurizado o qual alimentava uma bomba peristáltica que enviava a solução a uma tubulação aquecida por traço elétrico na qual o hidrogênio também era alimentado.

A alta vazão do hidrogênio juntamente com a temperatura da linha vaporizava a solução de guaiacol+heptano antes do reator. A linha aquecida era monitorada por termopares ligados a um painel de controle. O reator era acoplado a um forno com paredes refratárias e o controle de temperatura feito por um termopar conectado ao reator. Ao sair do reator, o efluente gasoso contendo o produto da reação era enviado a um condensador com a função de resfriar os gases condensando o máximo possível de compostos antes de serem liberados para a atmosfera. Antes do condensador havia uma derivação para a válvula de injeção do cromatógrafo onde os produtos da reação seriam analisados. O sistema ainda possuía um by-pass para possibilitar a leitura da mistura reacional antes de entrar em contato com o catalisador. A Figura 4.2 apresenta um esquema do sistema reacional descrito acima.

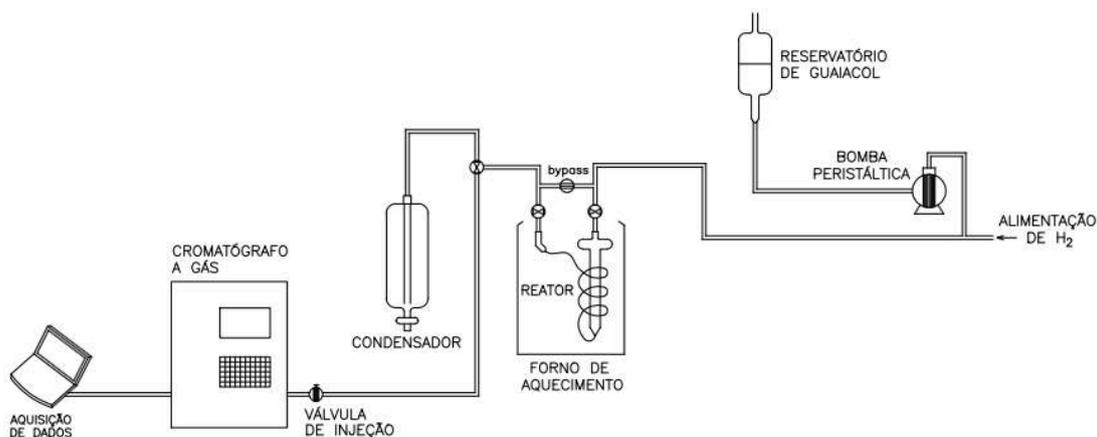


Figura 4.2: Esquema do sistema reacional.

O cromatógrafo a gás (Shimadzu CG17A) com detector de ionização de chama (FID) e coluna capilar (New científico, DB1 com 60 m, 0,25 mm de diâmetro e 0,25 µm de fase ativa tipo CPsil CB) dotado de um sistema de injeção automático foi utilizado para o acompanhamento dos produtos da reação. Os parâmetros do método cromatográfico utilizado podem se observados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Parâmetros do método cromatográfico utilizado.

Parâmetro	Valor
Tipo de detector	FID
Temperatura do detector	270 °C
Temperatura do injetor	250 °C
Temperatura inicial da coluna	37 °C
Patamar inicial	10 min
Taxa de aquecimento	5 °C min ⁻¹
Temperatura final da coluna	220 °C
Patamar final	10 min
Gás de arraste	He
Pressão na entrada da coluna	0,40 bar
Razão de split	1:30

Em um experimento típico, o catalisador foi reduzido in situ no reator a uma temperatura de 400 °C por 1 hora e pressão ambiente sob taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ e vazão de H₂ puro de 100 mL.mil⁻¹. Após o pré-tratamento de redução, a pressão de H₂ foi elevada para 8 bar até estabilização. Então, a bomba foi ligada para alimentar o reator com a mistura de guaiacol e heptano. Aguardou-se então o sistema estabilizar em 15 bar. O forno foi então programado para a temperatura desejada permanecendo durante o tempo de estabilização de 40 min mais o tempo de reação necessário para que quatro injeções fossem feitas. Cada injeção foi programada para durar 56,6 mim com aproximadamente 10 min de espera para resfriamento da coluna. As condições de operação utilizadas na reação de HDO estão detalhadas na tabela Tabela 4.4.

Tabela 4.4: Condições de operação da HDO do guaiacol.

Variável	Redução	Reação
Temperatura	400 °C	275, 300, 325 e 350 °C
Taxa de aquecimento	10 °C min ⁻¹	10 °C min ⁻¹
Pressão	1 bar	15 bar
Vazão H ₂	100 mL.min ⁻¹	100 mL.min ⁻¹
Tempo de estabilização	-	40 min
Tempo de reação	1 h	3.33 h
Velocidade espacial	-	4,0 s ⁻¹
Massa de catalisador	0,02 g	0,02 g
Vazão líquida	-	14,8 mL min ⁻¹
Concentração solução (guaiacol+heptano)	-	2% v/v guaiacol

Definições de conversão de guaiacol e distribuição de produtos

A conversão de guaiacol (X_{gua}) foi calculada utilizando a área dos picos obtidos nos cromatogramas, tomando como referência a área obtida para a molécula modelo, segundo a Equação 4.2:

$$X_{gua} = \frac{a_{gua_{entrada}} - a_{gua_{saida}}}{a_{gua_{entrada}}} \quad (4.2)$$

na qual $a_{gua_{entrada}}$ e $a_{gua_{saida}}$ são as áreas dos picos da mistura antes do início e depois da reação respectivamente.

A distribuição de produtos em porcentagem mássica foi calculada utilizando a Equação 4.3, onde a_i corresponde à área do pico cromatográfico de cada composto e f_i são os fatores cromatográficos correspondentes. Estes fatores foram publicados por Dietz (1967) para os detectores tipo FID para diversas substâncias orgânicas.

$$dist. produtos_i(\%) = \frac{a_i \cdot f_i}{\sum (a_i \cdot f_i)} \quad (4.3)$$

A taxa dada por sítio ativo (TOF- turnover frequency) foi calculada pela Equação 4.4:

$$TOF (s^{-1}) = \frac{r_{guaiacol}}{m_{Ni\ superfcial}}$$

na qual r_{guaiacol} é a taxa da reação para o guaiacol e $m_{\text{Ni superficial}}$ é a massa em mols de níquel na superfície do catalisador.

5. Resultados e Discussão

5.1. Caracterização dos Catalisadores

5.1.1. Composição química (ICP-OES)

Espectrometria de emissão óptica com plasma - ICP OES

A técnica analítica *ICP OES* teve por objetivo quantificar o níquel presente nos catalisadores a fim de comparar com os teores nominais.

A Tabela 5.1 apresenta os resultados obtidos para cada catalisador:

Tabela 5.1: Teores de Ni obtidos por ICP-OES para os catalisadores 2, 11 e 20%Ni/NTC.

Catalisador	Teor de Ni nominal (%)	Teor de Ni por ICP (%)
2%Ni/NTC	2	2.3
11%Ni/NTC	11	9.9
20%Ni/NTC	20	21.3

Comparando-se os teores de Ni encontrados por ICP e os valores nominais observa-se que os valores são muito próximos, mostrando que o método de síntese dos catalisadores foi apropriado. Desvios observados podem ser decorrentes de erros de pesagem ou presença de umidade no suporte que não tenha sido retirada antes do procedimento de síntese.

5.1.2. Propriedades estruturais (DRX)

As análises de difração de raios X (DRX) tiveram o objetivo de identificar as fases cristalinas presentes no suporte (nanotubos de carbono) e nos catalisadores com diferentes teores de Ni (2%, 11% e 20% em massa) suportado. Os difratogramas das amostras estão apresentados na Figura 5.1.

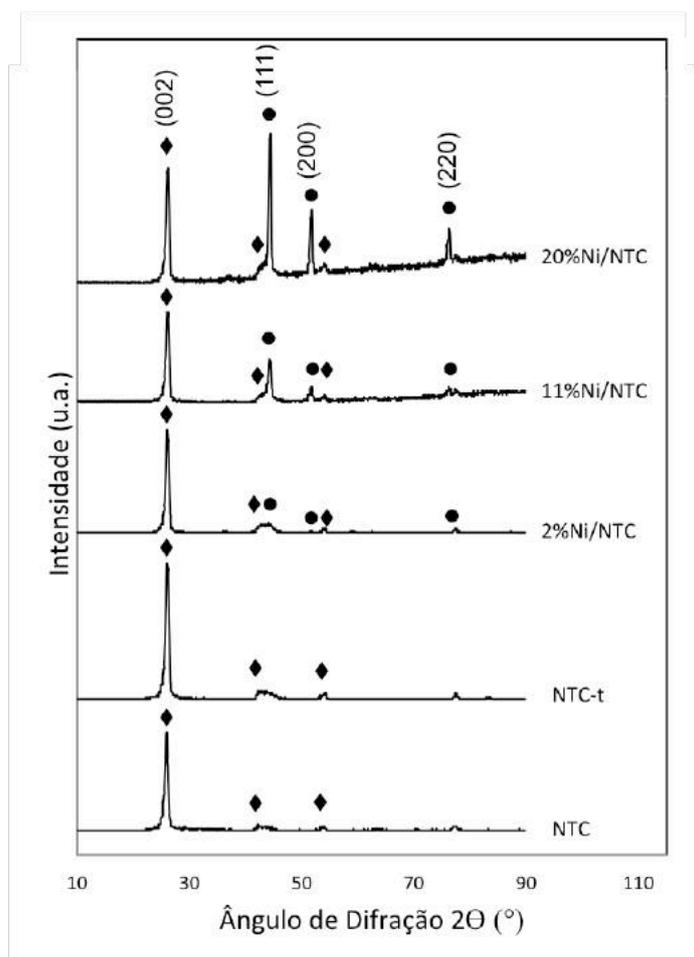


Figura 5.1: Difratogramas para NTC (suporte) e catalisadores com diferentes teores de Ni suportados em NTC. Símbolos: (◆) Grafite (JCPDS 41-1487), (●) Ni⁰ (JCPDS 04-0850)

Todos os materiais apresentaram os picos referentes à fase grafite-2h (JCPDS 41-1487) sendo que o pico de maior intensidade se encontra em $2\theta = 25,75^\circ$ e se refere ao plano cristalográfico (002). Essa fase gráfitica corresponde à estrutura cristalina dos nanotubos de carbono. Os catalisadores com diferentes teores de níquel (2; 11 e 20%Ni/NTC) apresentaram picos da fase níquel metálico (JCPDS 04-0850), com os picos correspondentes aos planos (111), (200), (220), sendo que o pico de maior intensidade se deu em $2\theta = 44,25^\circ$. Observa-se que quanto menor o teor de níquel, menor a intensidade dos picos referentes à fase níquel metálico (Ni⁰), sendo que para 2%Ni/NTC os picos de Ni⁰ são quase imperceptíveis e se sobrepõem aos picos da fase gráfitica (NTC). Esse resultado se deve ao baixo teor de níquel na amostra que possivelmente resultou em uma alta dispersão metálica e pequeno tamanho de cristalitos.

A avaliação dos dados de difração de raios X levou à obtenção dos parâmetros cristalográficos apresentados na Tabela 5.2:

Tabela 5.2: Parâmetros cristalográficos obtidos por DRX a partir do software Jade.

Catalisador	Fase	Plano Cristalográfico	JCPDS	FWHM	Tamanho médio de Cristalito * (nm)
02%Ni/NTC	Ni	(111)	04-0850	1,609	6,6
		(200)	04-0850	NA	-
		(220)	04-0850	NA	-
11%Ni/NTC	Ni	(111)	04-0850	0,601	17,7
		(200)	04-0850	0,609	20,3
		(220)	04-0850	NA	-
20%Ni/NTC	Ni	(111)	04-0850	0,43	24,8
		(200)	04-0850	0,462	26,9
		(220)	04-0850	0,409	44,7

(*) Calculado pela equação de Scherrer.

(-) Valores não calculados devido à baixa intensidade do pico.

O tamanho médio de cristalito para os nanotubos de carbono teve pouca variação entre os materiais analisados, sendo encontrado um valor médio de 9.5 nm calculado pela equação de Sherrer.

O tamanho médio de cristalito para a fase de níquel (depositada sobre os NTC) foi calculado a partir da largura do pico a meia altura (FWHM) e resultou em 6,6 nm, 19 nm e 25 nm para os catalisadores 2%, 11% e 20% Ni/NTC, respectivamente. Esse resultado evidencia que maiores teores de níquel propiciam a formação de cristalitos maiores.

Dongil *et al.* (2016) também analisaram catalisadores de níquel suportado em nanotubos de carbono (aplicados na reação de HDO do guaiacol) por difração de raios X. Os catalisadores foram tratados em atmosfera inerte a 350°C com uma vazão 50mL.min⁻¹ de He durante 4 horas. Apesar de o precursor, e do método de impregnação do mesmo serem diferentes, ele encontrou um diâmetro médio de cristalito de 13,9 nm para um teor de 15% de níquel. Mesmo a temperatura do tratamento térmico sendo um fator que impacta muito no tamanho de cristalito o valor encontrado é muito próximo aos valores calculados neste trabalho para os catalisadores com teores semelhantes.

Yufeng *et al.* (2016) também prepararam catalisadores de níquel suportados em nanotubos de carbono. Nos resultados de DRX, os autores determinaram picos referentes à fase óxido de níquel (NiO), a qual pode ser explicada devido à etapa de calcinação que utilizou O₂/N₂. No presente trabalho, utilizou-se apenas um gás inerte (N₂) para o tratamento após a impregnação de níquel, levando ao aparecimento predominante de níquel metálico sobre a superfície do catalisador. Este procedimento é interessante, pois fornece níquel metálico imediatamente após a preparação do catalisador. Um novo DRX foi realizado após três meses da preparação, constatando-se que o níquel ainda continuava na forma metálica pois não houve aparecimento de picos de referentes ao óxido de níquel.

5.1.3. Propriedades texturais e morfologia (Fisissorção de N₂, MEV, MET)

Fisissorção de N₂

A fisissorção de N₂ foi realizada para determinar as propriedades texturais do suporte e catalisadores. A Tabela 5.3 apresenta os dados de área específica obtidos pelo método BET, volume e tamanho médio de poros obtidos pelo método BJH para o suporte e catalisadores de Ni 2,11 e 20% (em massa) suportados em NTC.

Tabela 5.3: Propriedades texturais do suporte de NTC e catalisadores 2,11, e 20% (em massa) de Ni suportados em NTC.

Material	Área específica (m ² .g ⁻¹)	Diâmetro médio de poros (nm)
NTC	22	20,8
2%Ni/NTC	21	19,6
11%Ni/NTC	18	15,7
20%Ni/NTC	< 10	16,8

Pode-se perceber que a impregnação do precursor diminuiu a área específica do suporte como já esperado, pois ao adicionar o metal, este pode ter obstruído ou reduzindo a passagem nos os canais dos nanotubos. Com o aumento do teor de Ni de 2 para 20%, a área específica diminuiu bem como o diâmetro de poros também diminuiu. Este fato se infere as partículas metálicas formadas foram maiores com o aumento do teor de níquel empregado.

Microscopia Eletrônica de varredura (MEV e EDS)

As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram realizadas com o objetivo de investigar a morfologia, a dispersão e o tamanho das partículas de níquel sobre o suporte de nanotubos de carbono.

Foram obtidas micrografias para a amostras dos catalisadores contendo 2%, 11% e 20% em massa de Ni suportado em NTC. A partir destas análises foi possível sugerir que as pequenas esferas observadas próximas aos nanotubos de carbono sejam as partículas de níquel depositadas na superfície do suporte. O EDS também sugeriu que Ni estivesse disperso na forma de pequenas partículas como observado nas figuras apresentadas a seguir.

As micrografias referentes ao catalisador 2%Ni/NTC estão apresentadas na Figura 5.2. Pode-se observar que há poucos pontos de aglomeração das partículas as quais possivelmente são níquel e que, aparentemente se encontram bem dispersas sobre a superfície dos nanotubos de carbono. Os resultados de EDS mostraram uma menor densidade de pontos no espectro de níquel (Figura 5.2.b) do que nos espectros de carbono e oxigênio (resultados não mostrados aqui), o que equivale dizer que há uma menor concentração de átomos de níquel sobre a superfície dos NTC do que carbono e oxigênio. Estes resultados são plausíveis com o que se esperaria de um teor de níquel de 2% em massa em um catalisador, como já verificado em outros trabalhos sobre metais suportados em NTC.

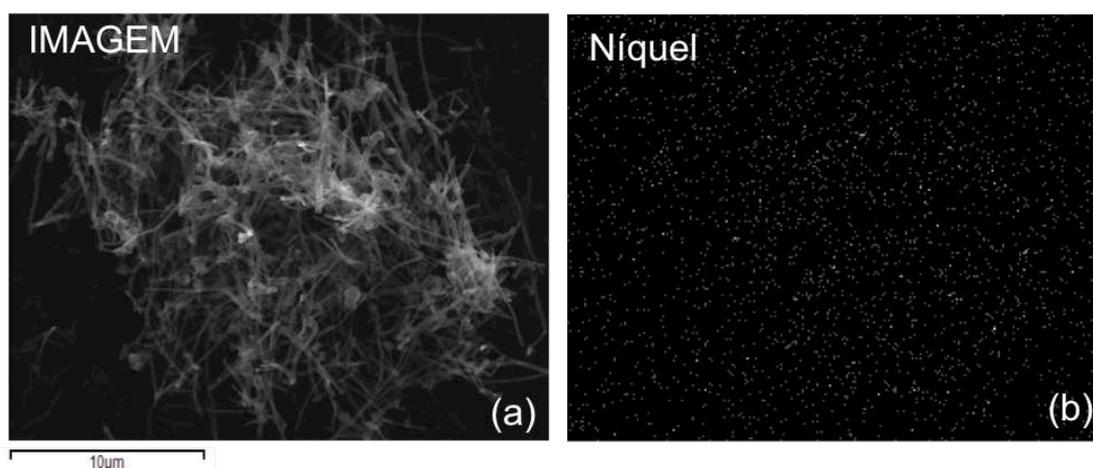


Figura 5.2: (a) Micrografia do catalisador 2%Ni/NTC obtida por MEV, e identificação do elemento (b) níquel por EDS.

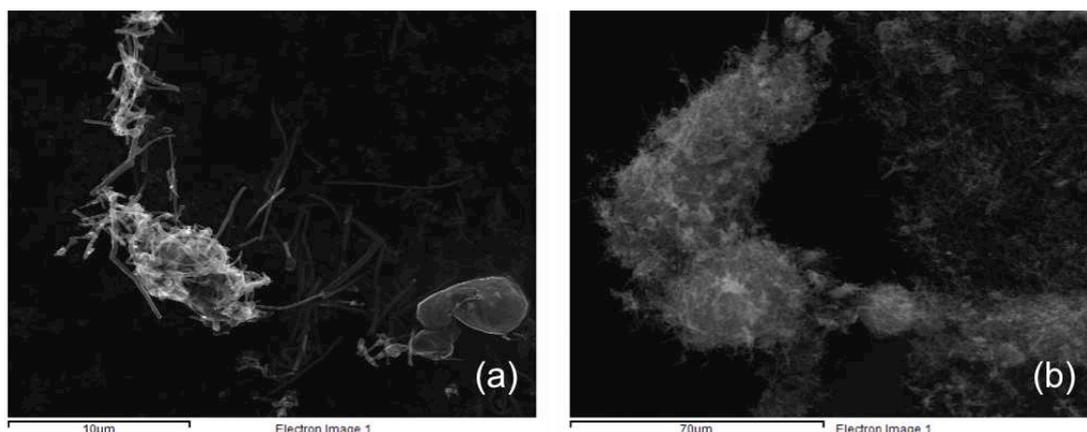


Figura 5.3: Micrografias do catalisador 2%Ni/NTC, imagem com magnificação de (a) 10μm e (b) 70 μm

As Figura 5.4 e Figura 5.5 apresentam as micrografias do catalisador 11%Ni/NTC. Neste teor de 11% em massa de Ni, ocorre um aumento na densidade de pontos identificados como níquel na imagem obtida por EDS (Figura 5.4.b), e parece que há uma certa aglomeração das partículas esféricas, supostamente de níquel, o que pode ser justificado pela presença de um maior teor de níquel. Percebe-se que a distribuição das partículas de níquel sobre os nanotubos não ficou tão uniforme.

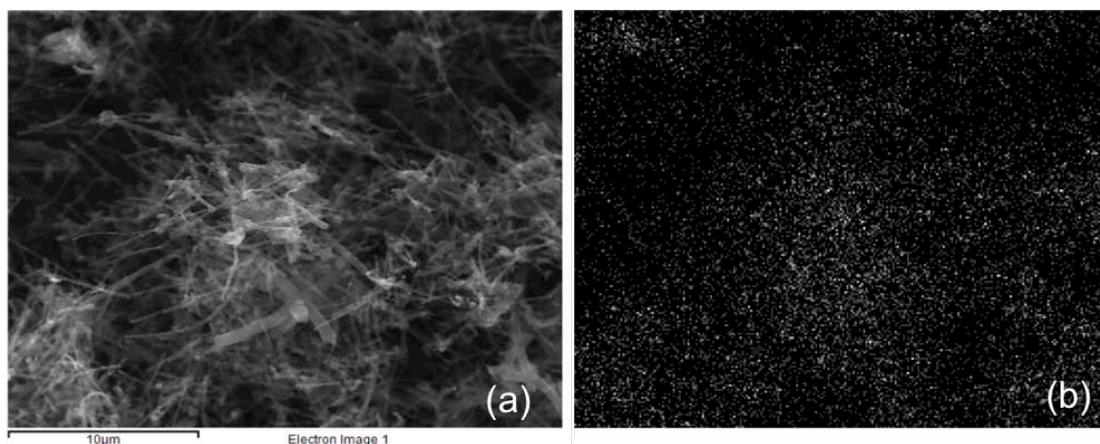


Figura 5.4: Micrografia do catalisador 11%Ni/NTC obtida por MEV e identificação do elemento (b) níquel por EDS.

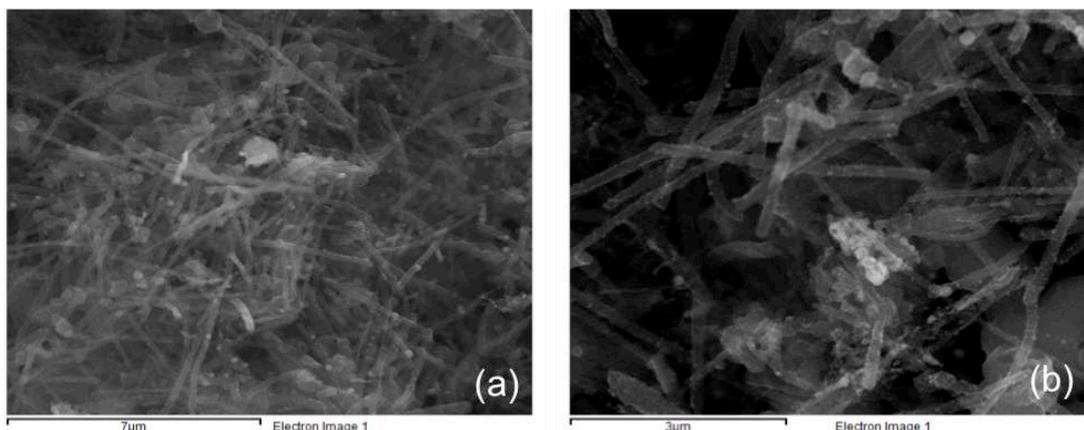


Figura 5.5: Micrografias do catalisador 11%Ni/NTC, imagem com magnificação de (a) 7µm e (b) 3µm

Para o catalisador 20%Ni/NTC (Figuras 5.6 e 5.5), percebe-se um aumento significativo no tamanho das partículas aproximadamente esféricas que são atribuídas ao níquel. Este aumento no teor de Ni tende a diminuir a dispersão metálica, no entanto, visualmente, parece ter havido uma melhor distribuição da partícula sobre o suporte.

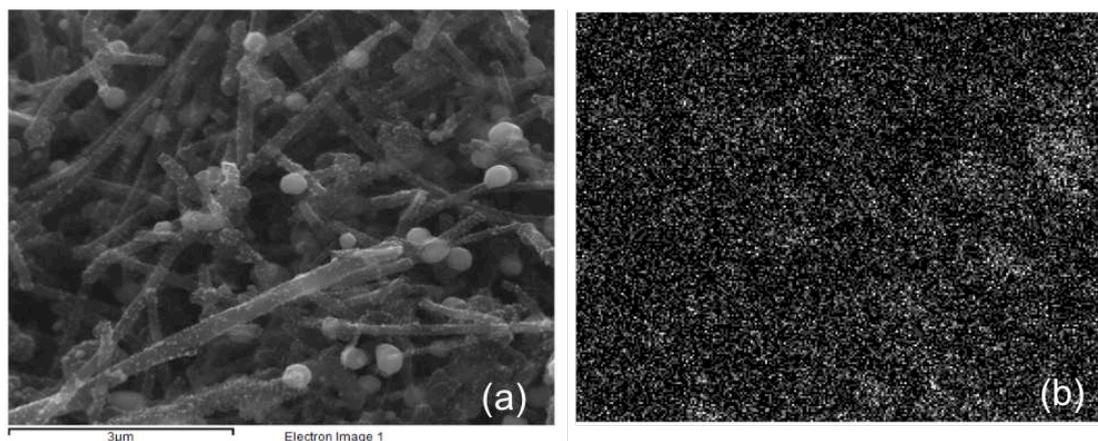


Figura 5.6:(a) Microscopia do catalisador 20%Ni/NTC obtida por MEV, e identificação do elemento (b) níquel por EDS.

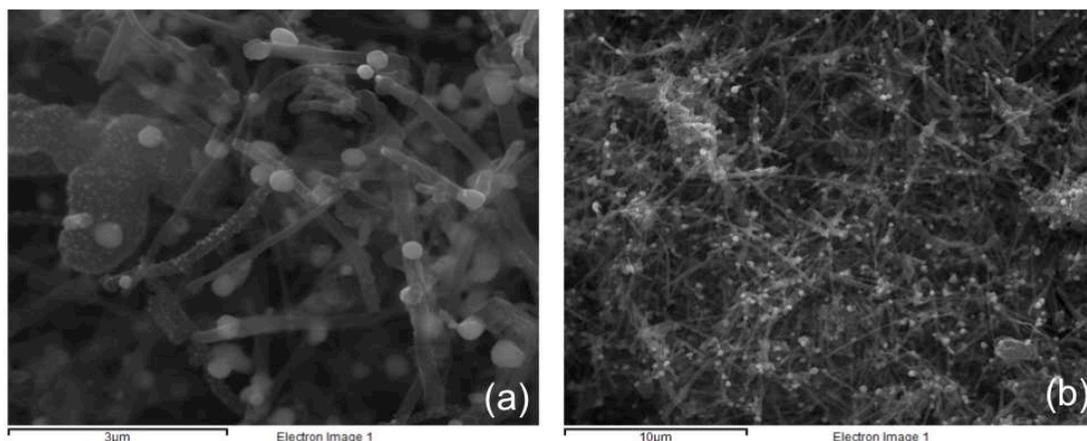


Figura 5.7: Micrografias do catalisador 20%Ni/NTC, imagem com magnificação de (a) 3 μ m e (b) 10 μ m.

Os gráficos de EDS apresentados na Figura 5.8, mostram que a intensidade das bandas de Ni dadas pelos espectros referentes às imagens 5.1, 5.3 e 5.5 respectivamente, aumentam conforme o teor de Ni nos catalisadores aumenta. Isso mostra que há maior concentração por área de Ni em teores mais altos.

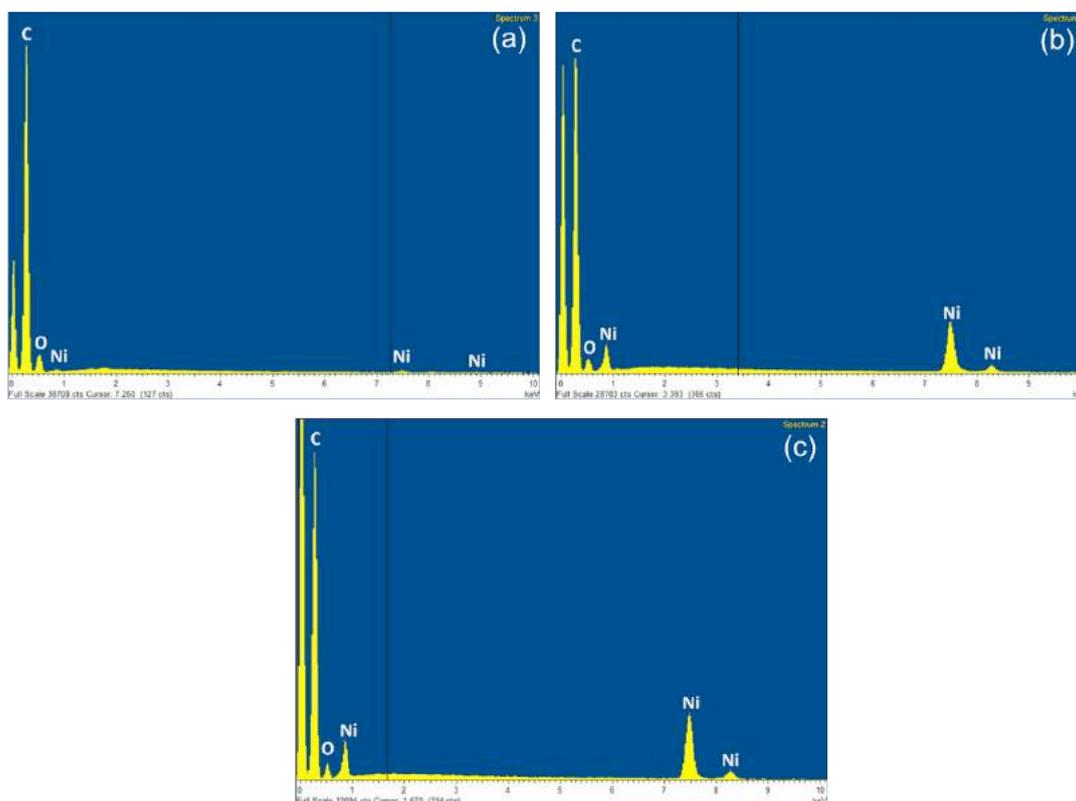


Figura 5.8: Espectros EDS para os catalisadores (a) 2%Ni/NTC (b) 11%Ni/NTC e (c) 20%Ni/NTC.

Azadi *et al.* (2010) prepararam catalisadores de níquel suportados em nanotubos de carbono funcionalizados com ácido nítrico nos teores de 5%, 20% e 50%. As amostras foram funcionalizadas com ácido nítrico e preparadas pelo método de impregnação ao ponto úmido com uma solução de nitrato de níquel como precursor. A partir de imagens de MEV e DRX, eles observaram que conforme os teores de Ni aumentaram, as partículas se tornaram maiores, resultando em uma dispersão metálica mais baixa, conforme também observado na presente dissertação (e que será melhor detalhado em seguida com as demais caracterizações por DRX e TEM). Os autores supracitados demonstraram que a funcionalização de MWCNT com agente oxidante concentrado durante tempos prolongados resultou em uma melhor dispersão das nanopartículas para teores não superiores a 20% de níquel.

Comparando os resultados obtidos no presente trabalho, percebeu-se que não foi necessária a funcionalização dos nanotubos de carbono para obter partículas de níquel uniformemente distribuídas na superfície dos NTC para os catalisadores de 2% e 20%. Uma das prováveis explicações é a diferença do precursor utilizado, que neste trabalho foi o acetato de níquel.

Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) foram realizadas com o objetivo de se determinar com mais precisão a dispersão e a distribuição de tamanho das partículas de níquel depositadas sobre o suporte de nanotubos de carbono para as amostras dos catalisadores contendo 2%, 11% e 20% em massa de níquel.

A Figura 5.9, mostra as micrografias obtidas para o catalisador 2%Ni/NTC.

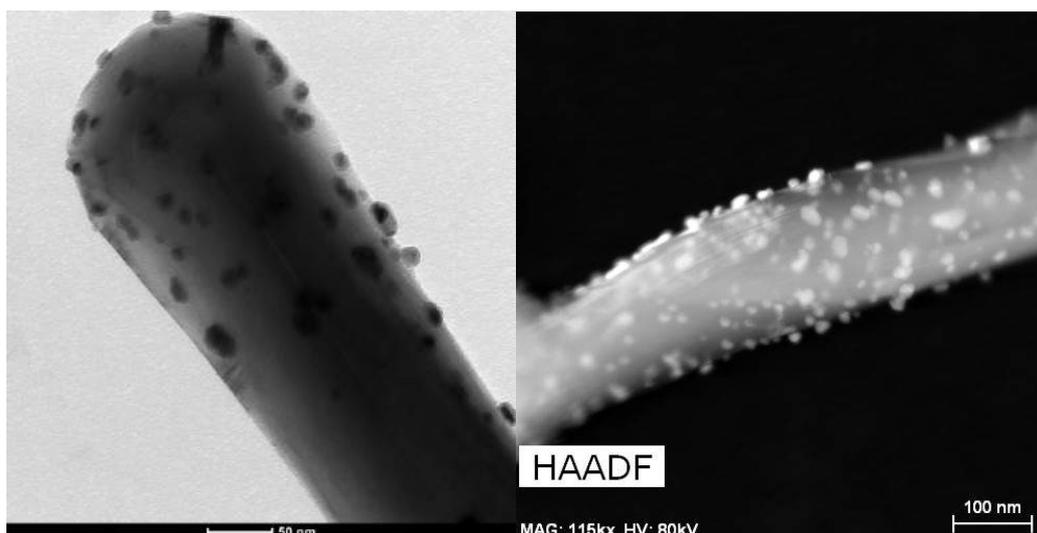


Figura 5.9: Micrografias do catalisador 2%Ni/NTC obtidas por MET.

A distribuição de tamanho das partículas depositadas sobre os nanotubos de carbono foi calculada a partir das micrografias (3 micrografias e 300 partículas), obtendo-se uma faixa de tamanho entre 3 e 33 nm como pode ser observado na Figura 5.10. O catalisador 2%Ni/NTC apresentou um diâmetro médio de partícula de 14 nm e uma dispersão metálica de 7,3% (calculada pela Equação 4.1).

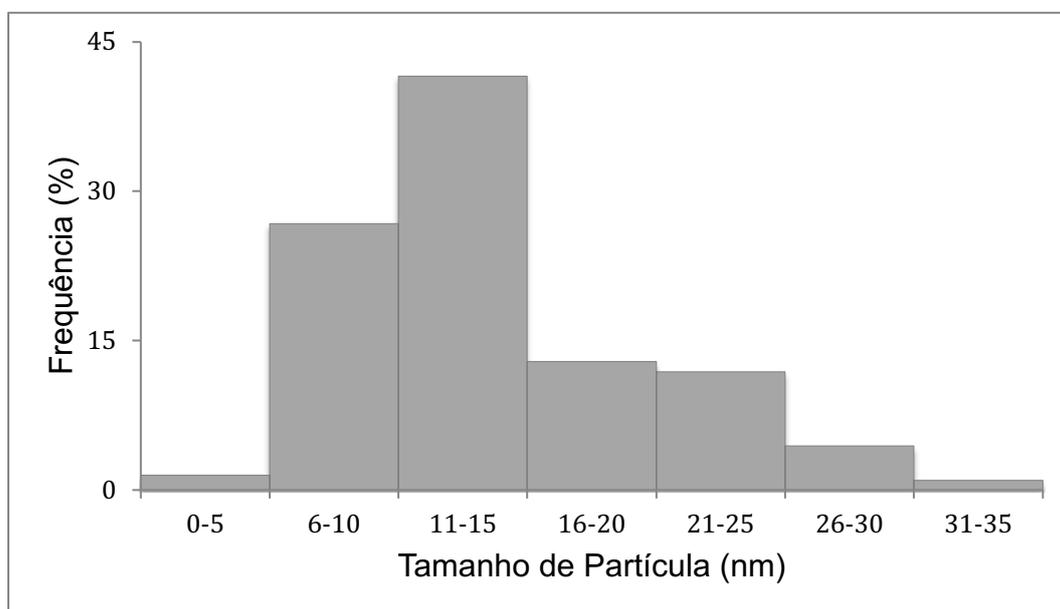


Figura 5.10: Distribuição de tamanho de partículas do catalisador 2%Ni/NTC (300 partículas contabilizadas).

Pode-se notar que o catalisador 2%Ni/NTC possui uma distribuição das partículas de Ni relativamente uniforme e os tamanhos não diferem muito entre si,

estando a maior frequência de partículas encontradas na faixa de tamanho de 6 a 15 nm. Por outro lado, os catalisadores de 11 e 20% de Ni apresentaram uma distribuição de tamanhos não uniforme (Figuras 5.12 e 5.14, respectivamente). Notou-se visualmente, que o tamanho das partículas de Ni aumentou conforme o teor de níquel aumentou até 20%, como pode ser observado nas Figuras 5.11 e 5.13, e sumarizado na Tabela 5.4, a qual mostra os valores médios do tamanho de partícula metálica calculados a partir das imagens de MET. A dispersão foi calculada de acordo com o método descrito no Capítulo 3, e como esperado a dispersão diminuiu com o aumento do teor de níquel suportado.

Tabela 5.4: Dispersão metálica e tamanho médio das partículas de Ni para os catalisadores de 2;11 e 20% de Ni suportados em NTC. Valores calculados a partir de imagens de TEM.

Catalisador	Tamanho Médio de Partícula (nm)	Dispersão metálica (%)
2%Ni/NTC	14	7,3
11%Ni/NTC	25	4,1
20%Ni/NTC	37	2,8

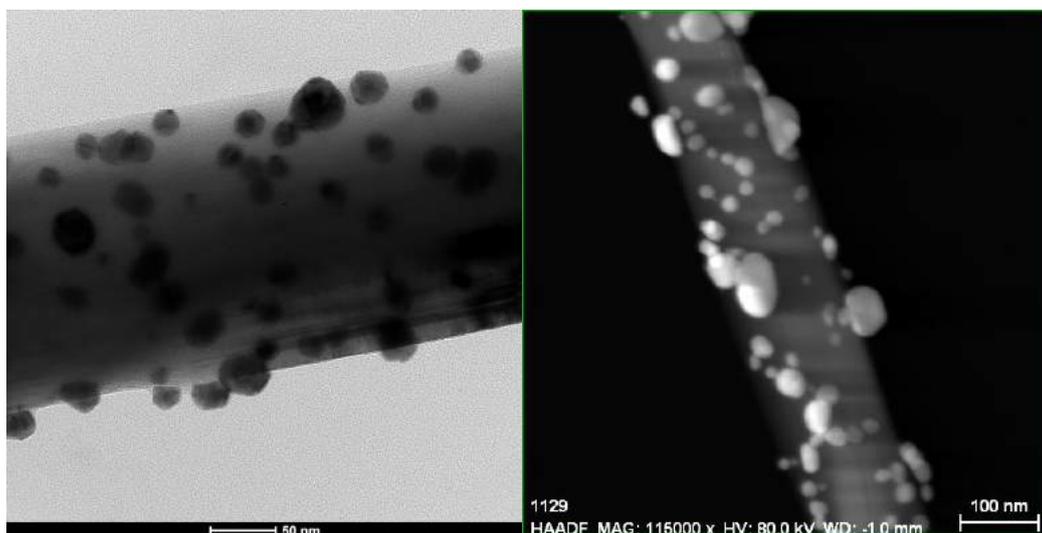


Figura 5.11: Micrografia do catalisador 11%Ni/NTC obtidos por MET.

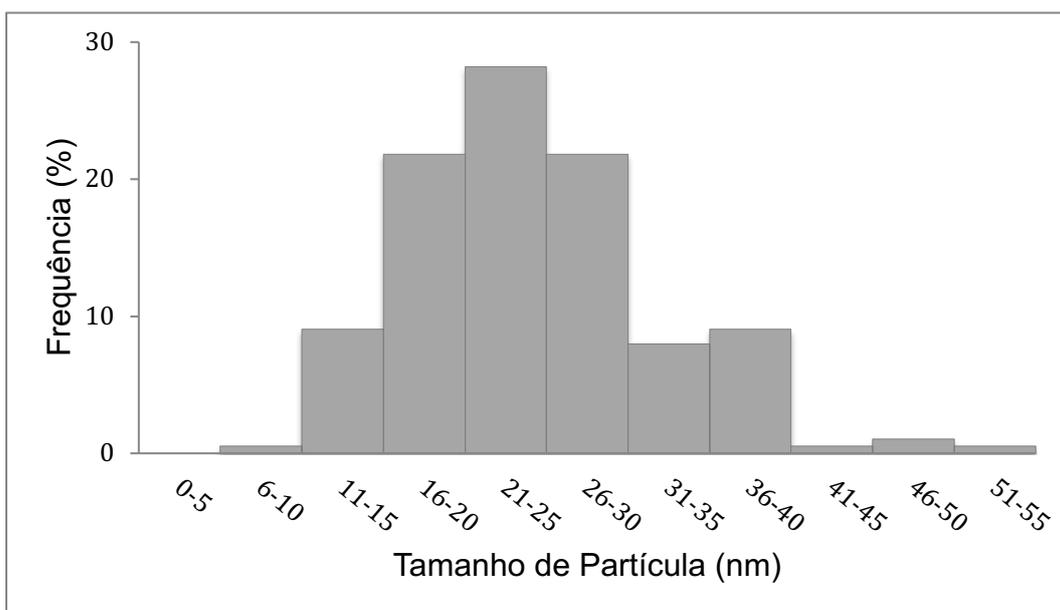


Figura 5.12: Distribuição de tamanho de partículas do catalisador 11%Ni/NTC. (270 partículas contabilizadas).

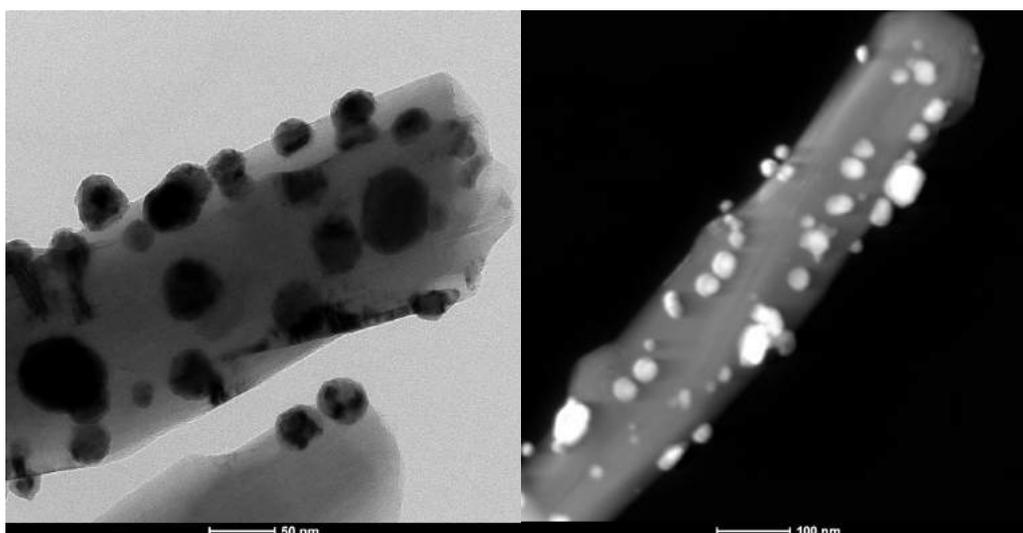


Figura 5.13: Micrografia do catalisador 20%Ni/NTC obtidos por MET.

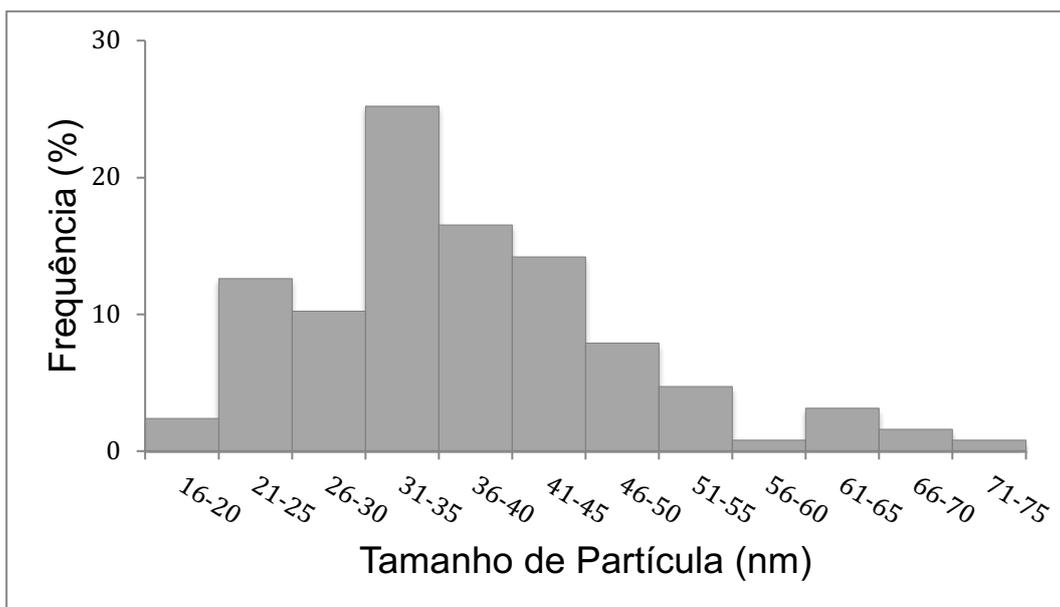


Figura 5.14: Distribuição de tamanho de partículas do catalisador 20%Ni/NTC. (270 partículas contabilizadas).

É possível perceber que com o aumento do teor de níquel, maior é a variação no tamanho das partículas metálicas. O catalisador 2%Ni/NTC é o que possui menor diferença entre os tamanhos das partículas, i.e., é o que possui a distribuição de tamanhos mais estreitos.

Rashidi *et al.* (2015) também preparou catalisadores de níquel suportados em NTC. Suas amostras contendo 5% e 20% de níquel analisados por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e DRX demonstraram uniformidade de tamanho das partículas metálicas. A dimensão média calculada das partículas metálicas para os catalisadores 5% e 20% Ni/NTC foi de 11,31, 12,5, nm, respectivamente.

As imagens de EDS obtidas por TEM apresentadas na Figura 5.15, mostram em cor vermelha as partículas de níquel depositadas nos nanotubos de carbono em verde, comprovando assim que as afirmações expostas anteriormente.

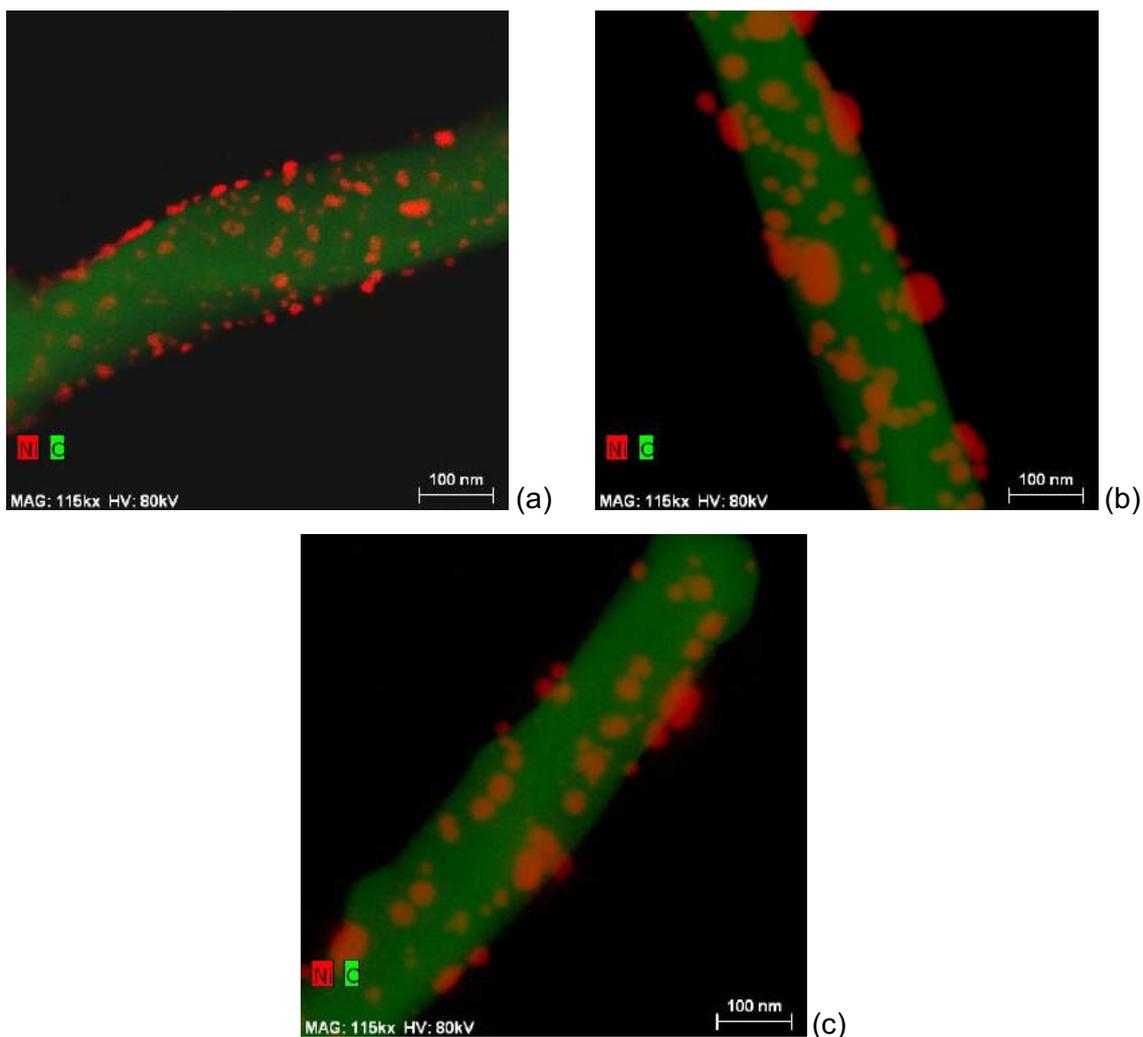


Figura 5.15: Imagens de EDS obtidas por TEM para os catalisadores (a) 2%Ni/NTC, (b) 11%Ni/NTC e (c) 20%Ni/NTC.

5.1.4. Análises térmicas (TP-He, TPR e ATG)

Dessorção termoprogramada em fluxo de hélio (TP-He)

O TP-He foi realizado para o analisar a decomposição térmica dos nanotubos de carbono em atmosfera inerte da amostra NTC-t. A Figura 5.16 apresenta os produtos que tiveram seu sinal alterado durante o aquecimento.

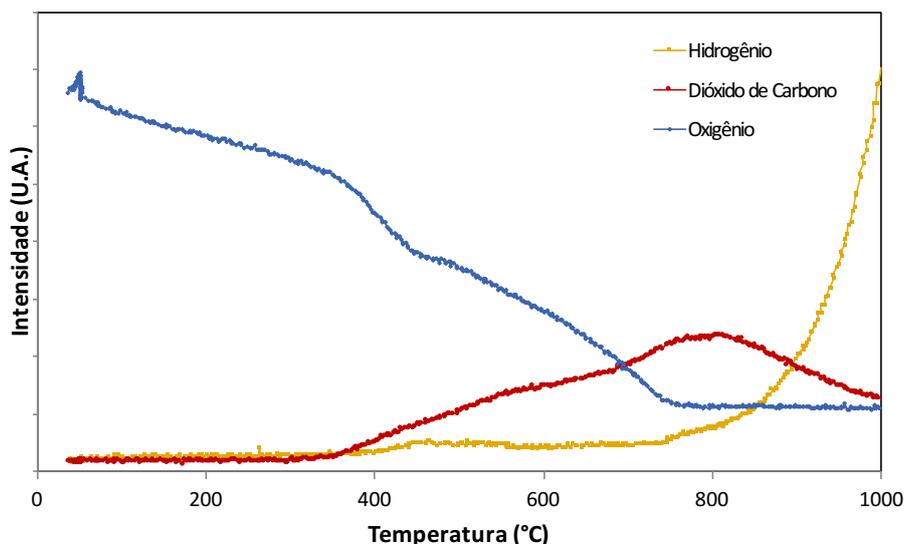


Figura 5.16: Perfis dos compostos relevantes no TP-He dos nanotubos de carbono.

Ao se iniciar o aumento da temperatura da amostra sob fluxo de He, houve o desprendimento de espécies oxigenadas da superfície do catalisador na forma de O_2 ($m/z = 32$), e, a partir de $400^\circ C$ detectou-se a formação de CO_2 decorrente da decomposição dos nanotubos de carbono. O hidrogênio foi produzido em altas temperaturas devido a decomposição do suporte.

Os resultados obtidos por TP-He foram importantes na interpretação dos resultados de TPR e também na elaboração das hipóteses que envolvem as modificações sofridas pelo catalisador durante a preparação das amostras.

Redução termoprogramada (TPR)

A análise de redução a temperatura programada foi realizada com o intuito de determinar a temperatura de redução do óxido de níquel presente nos catalisadores de Ni (2, 11 e 20%) suportados em nanotubos de carbono. Além disso, esperou-se avaliar qualitativamente outros compostos eventualmente formados na presença de H_2 .

A Figura 5.17 apresenta o perfil da água formada resultante da redução do NiO para Ni metálico em função da temperatura para cada catalisador. Como esperado, o perfil da água no suporte NTC foi constante, pois este material não apresenta metais a serem reduzidos. Por outro lado, os catalisadores suportados apresentaram formação de água (devido à redução de NiO) na faixa de temperatura de 100 a $600^\circ C$ aproximadamente. Portanto, pode-se inferir que em todos os catalisadores havia certa

quantidade de níquel na forma de óxido, apesar de a análise de DRX não ter evidenciado nenhuma fase de NiO, mas sim apenas níquel metálico. Uma vez que não foi viável calibrar a quantidade de água neste experimento, esta análise de TPR teve caráter apenas qualitativo, e assumiu-se que os catalisadores suportados possuíam uma quantidade pequena de NiO a ser reduzido.

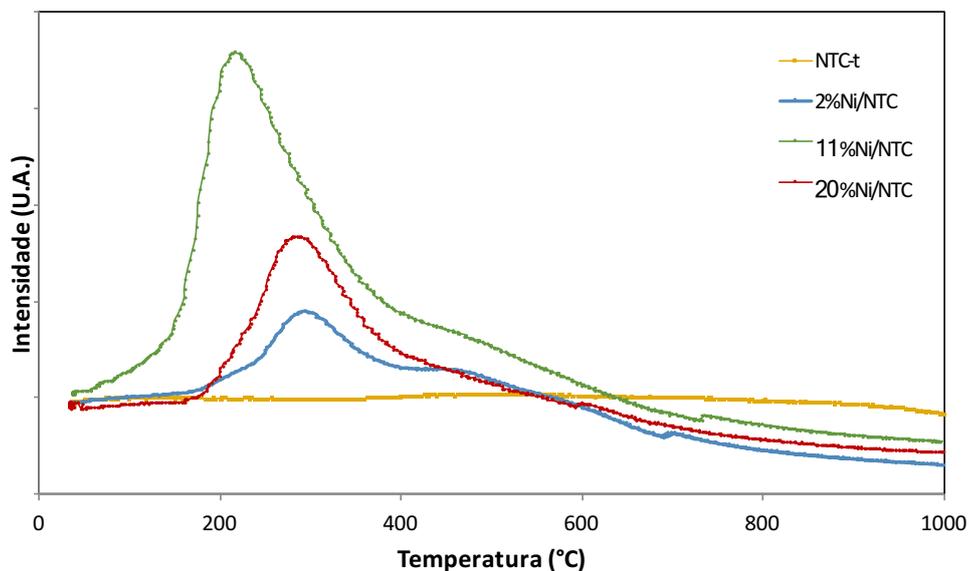


Figura 5.17: Perfil da água ($m/z = 18$) em função da temperatura para os catalisadores 2, 11 e 20% Ni/NTC previamente tratados a 500 °C/12 h sob fluxo de N_2 .

A Figura 5.18 mostra que durante o TPR ocorre a liberação de metano para todos os catalisadores suportados, possivelmente devido à reação de metanação no intervalo de temperatura de 400 a 1000 °C, sugerindo que os NTC são decompostos na presença de H_2 .

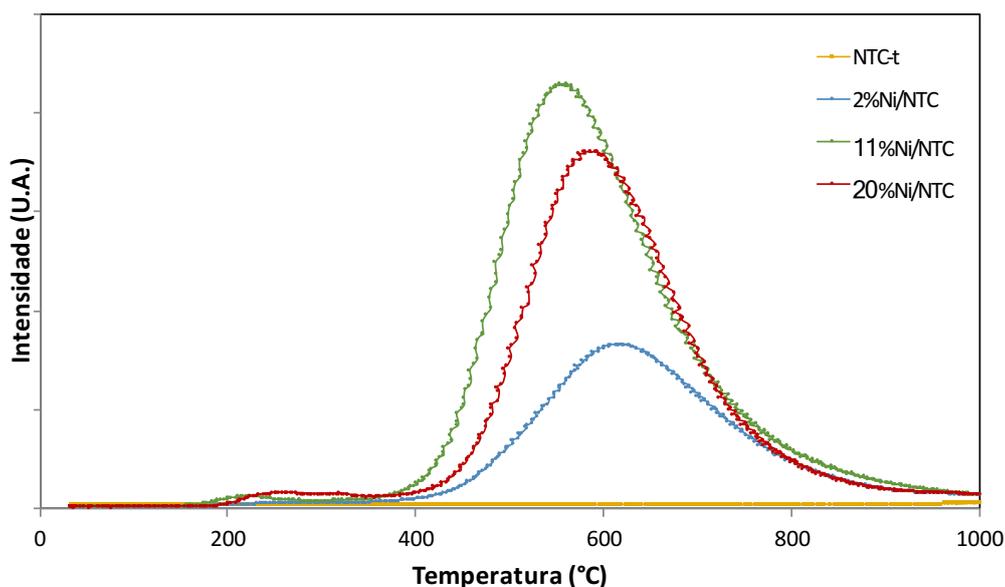


Figura 5.18: Perfil de formação do metano ($m/z = 16$) em função da temperatura para os catalisadores 2, 11 e 20% Ni/NTC previamente tratados a 500 °C/12 h sob fluxo de N_2 .

A partir dos perfis observados para o suporte de NTC, nota-se que para este material não há formação de metano, o que sugere que a reação de metanação é catalisada pelo Ni presente nos catalisadores suportados. Além disso, a formação do metano se inicia em aproximadamente 400 °C para todos os catalisadores contendo Ni. Observa-se que com o aumento do teor de Ni suportado, há um pequeno deslocamento do pico de metano para menores temperaturas e um aumento da intensidade desse pico. Essas observações são mais uma evidência de que níquel catalisa a reação de metanação, de forma que maiores teores de níquel no catalisador facilitam a reação de metanação a menores temperaturas e em maior extensão.

A Figura 5.19 ilustra os perfis de todos os compostos formados e consumidos para o catalisador 11%Ni/NTC na qual é possível visualizar o perfil do H_2 que é consumido simultaneamente à formação de água (devido à redução do $NiO \Rightarrow Ni^0$), e simultaneamente à formação de metano (devido à decomposição do NTC: $C + 2H_2 \Rightarrow CH_4$).

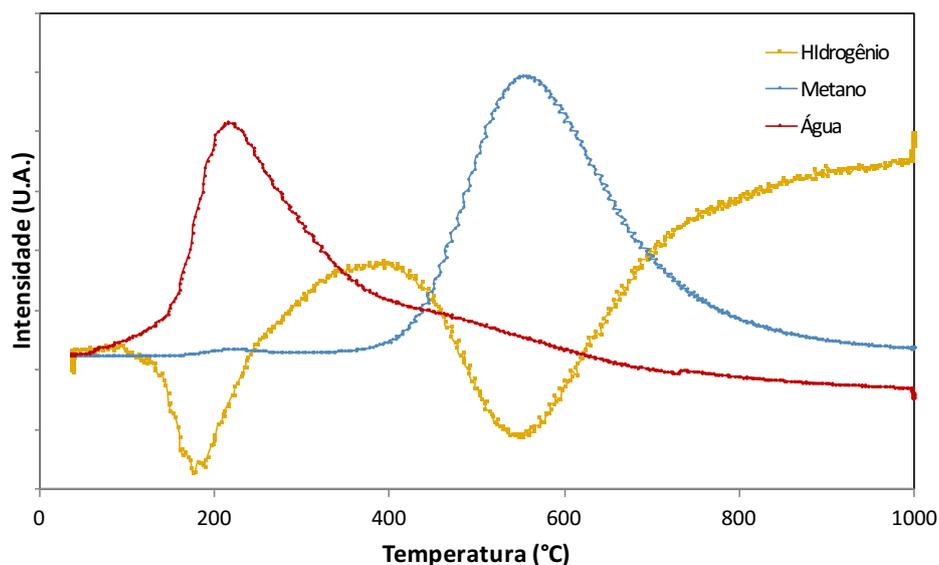


Figura 5.19: Perfis de consumo ou formação dos compostos presentes na análise de TPR do catalisador 11%Ni/NTC.

Lu et al. (2010) também observaram que o catalisador 3% Ni/NTCs-OX (com nanotubos de carbono tratados em H_2SO_4 e HNO_3) apresentou dois picos de redução: um pico amplo e largo na faixa de temperatura de 213 e 500°C, e outro entre 670 e 840°C na análise de TPR por TCD. O primeiro ele atribuiu à redução de óxido de níquel, o último à redução de íons de níquel em forte interação com o suporte CNT. Entretanto, no presente trabalho, observando os perfis da água e do metano, concluiu-se que os dois picos se referem à formação de água e de metano respectivamente.

Para catalisadores de Ni suportados dentro e fora de nanotubos de carbono e preparados também com acetato de níquel, Yang et al. (2010) encontraram perfis H_2 -TPR com dois picos de consumo principais de H_2 na faixa de temperatura de 100-600°C. O primeiro pico, em 160 °C foi atribuído à redução de partículas de NiO altamente dispersas e o segundo, em 390 °C foi atribuído à reação do suporte de carbono formando CH_4 , uma vez que o metal de transição suportado pode atuar como catalisador para a formação de metano através de uma reação de hidrogênio com as o NTC em temperaturas mais altas. Observa-se que há similaridade dos resultados obtidos por Yang et al. (2010) com os apresentados neste trabalho, concluindo-se que estes estão de acordo com a literatura.

Com base nestes resultados definiu-se que a temperatura para garantir a redução do NiO presente nos catalisadores sem que houvesse e um perda de massa com a formação de metano seria de 400°C.

5.2. Testes Catalíticos

Testes catalíticos foram realizados com o objetivo de avaliar o desempenho dos catalisadores e compreender a influência da dispersão e do tamanho das partículas de Ni suportadas em NTC sobre a reação de HDO do guaiacol.

Para cada teste utilizou-se uma nova massa de catalisador durante um período de aproximadamente 250 min. Após 40 min de estabilização do sistema, visando-se atingir o regime estacionário em uma condição isotérmica, realizava-se a primeira injeção no cromatógrafo a gás, a qual era seguida de mais três injeções em intervalos de 66 min.

A Figura 5.20 representa os resultados obtidos o catalisador 2%Ni/NTC a 275°C (empregando-se 20 mg de amostra).

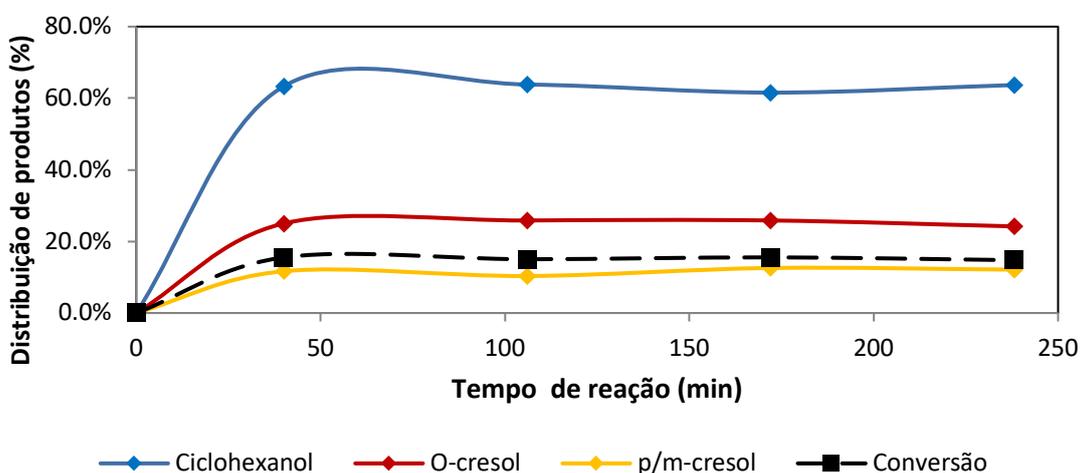


Figura 5.20: Reação a 275°C com o catalisador 2%Ni/NTC.

Observa-se que a conversão de guaiacol e a distribuição percentual dos produtos não variaram significativamente ao longo do tempo de reação para o 2%Ni/NTC a $T = 275\text{ }^{\circ}\text{C}$, sugerindo boa estabilidade reacional ao longo de aproximadamente 4 horas de reação. Resultados similares foram levantados para as amostras de 2, 11 e 20%Ni/NTC nas temperaturas de 275, 300, 325 e 350°C, e observou-se ótima estabilidade em todos os experimentos, conforme gráficos do Apêndice A. A partir desses resultados, calculou-se um valor médio para a conversão de guaiacol na temperatura de reação, e um valor médio para a fração molar de cada produto levando-se em conta as 4 injeções ao longo das aproximadamente 4 horas de reação, o que permitiu a comparação do desempenho catalítico entre os diferentes materiais nas diferentes temperaturas. Esses resultados estão sumarizados na Tabela 5.5 e Figura 5.21.

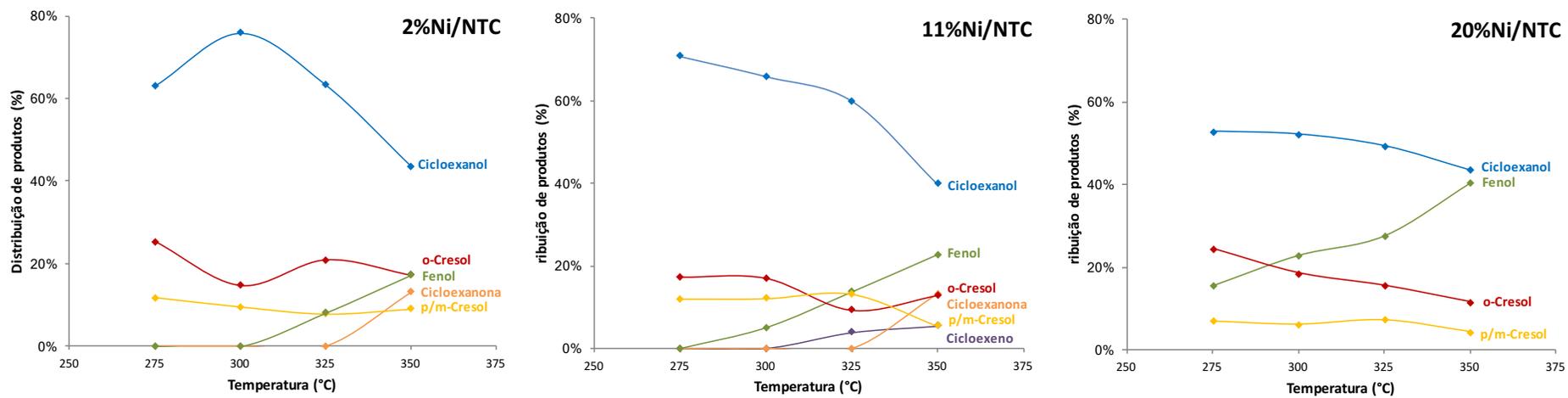


Figura 5.21: Distribuição de produtos em função da temperatura para os catalisadores 2, 11 e 20% Ni/NTC.

Tabela 5.5: Dados de conversão e distribuição de produtos para os catalisadores 2, 11 e 20% Ni/NTC para cada temperatura de reação.

	2%Ni/NTC				11%Ni/NTC				20%Ni/NTC			
Temperatura (°C)	275	300	325	350	275	300	325	350	275	300	325	350
Conversão	15.2%	20.2%	26.9%	32.3%	13.8%	17.9%	24.7%	31.2%	22.8%	24.2%	31.9%	33.5%
Tamanho de partícula de Ni (nm)	14				25				37			
Distribuição de produtos												
Cicloexeno	-	-	-	-	-	-	3.8%	5.4%	-	-	-	-
Cicloexanona	-	-	-	13.1%	-	-	-	13.6%	-	-	-	-
Cicloexanol	63.1%	75.8%	63.3%	43.5%	70.7%	65.9%	59.9%	39.9%	52.9%	52.2%	49.5%	43.6%
Fenol	-	-	8.1%	17.2%	0	5%	13.7%	22.7%	16%	23%	27.6%	40.4%
o-Cresol	25.2%	14.7%	20.8%	17.1%	17.3%	17.0%	9.4%	12.9%	24.5%	18.6%	15.6%	11.6%
p/m-Cresol	11.7%	9.5%	7.8%	8.9%	12.0%	12.1%	13.1%	5.5%	7.0%	6.2%	7.3%	4.3%

Distribuição de produtos e mecanismos de reação

Os testes catalíticos forneceram dados para avaliar a influência da dispersão e do tamanho das partículas na distribuição de produtos resultantes de cada condição de reação. Tinha-se por objetivo a obtenção de produtos totalmente desoxigenados, contudo observou-se que em baixas conversões os produtos obtidos foram na maior parte monoxigenados, como pode ser observado na Tabela 5.5. Entretanto, comprovou-se que em 100% de conversão (menor velocidade espacial) são produzidos compostos não oxigenados (benzeno, cicloexeno e cicloexano), estes resultados serão apresentados ainda neste capítulo.

Os produtos obtidos em baixas conversões foram: cicloexanol, fenol, o-cresol, p/m-cresol, cicloexanona e cicloexeno. A Figura 5.21 apresenta a distribuição dos produtos dos testes catalíticos para cada catalisador em função da temperatura.

O fenol, formado pela desmetoxilação do guaiacol, é um dos primeiros intermediários a serem formados na rota de HDO, este composto mostrou um comportamento de aumento gradativo com a temperatura e também com o aumento do teor de níquel suportado (8,1% para 2% de Ni e 27,1% para 20% de Ni a 350°C, por exemplo). Em relação ao tamanho de partícula, este comportamento do fenol também foi observado por Fang et al. (2017) no qual ele variou o tamanho da partícula (9,2, 13,5 e 16,0 nm) em catalisadores de níquel suportados por nanotubos de carbono e houve um aumento de produção de fenol, passando de 4,4% em partículas com 9,2 nm para 10,4% em partículas com 16,0 nm naquele sistema reacional. Este comportamento está relacionado aos tipos de sítios disponíveis para adsorção, nos sítios de quinas e bordas o fenol tende a ficar mais tempo adsorvido fazendo com que ele tenha tempo para sofrer as outras reações formando produtos diferentes, e em sítios de terraço ele se desprende mais facilmente e logo saindo do sistema reacional sem ter reagido, isso explicaria a quantidade maior de fenol nos catalisadores com tamanho de partícula menor.

Xu *et al* (2016), em experimentos com catalisadores de Ni e Fe suportados em zeólitas Hbeta, observaram que a HDO do guaiacol também gerava mais fenol com o aumento da temperatura (250 a 400 °C). Pode-se afirmar então que os sítios metálicos de metais de transição como Ni, Fe, Co, W e Mo adsorvem o guaiacol proporcionando a formação do fenol, como também foi demonstrado em outros estudos os quais tiveram o fenol como principal produto da HDO nestes metais. (LAI; ZHANG; HOLLES, 2016; OLCESE et al., 2013; ZHAO et al, 2011). A Figura 5.22, ilustra o esquema de adsorção do guaiacol em partículas de níquel proposta por Fang et al (2017):

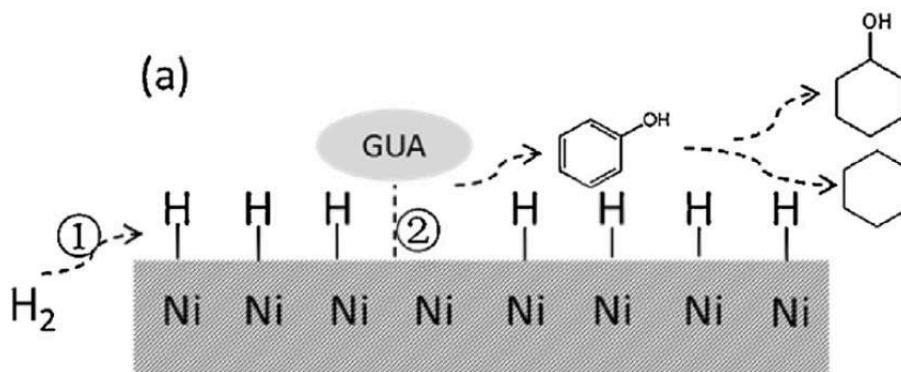


Figura 5.22: Esquema de adsorção do guaiacol sobre partículas de níquel. (fonte: Fang et al., 2017).

A hidrogenação direta do anel aromático do fenol leva à produção de ciclohexanona e cicloexanol (equilíbrio ceto-enólico), intermediários também encontrados nestes experimentos. É possível perceber que em todos os catalisadores o cicloexanol foi o composto produzido em maior quantidade, e teve uma tendência de queda conforme a temperatura de reação aumentou, sendo então observada a formação de ciclohexanona que somente apareceu a partir de 350°C para os catalisadores 2 e 11%Ni/NTC. De acordo com os mecanismos propostos na literatura a ciclohexanona é um intermediário precursor do cicloexanol (Nimmanwudipong *et al.*, 2011, Dongil *et al.*, 2016, Sun *et al.*, 2013, Fang et al., 2017). Portanto este comportamento mostra que a hidrogenação da ciclohexanona a cicloexanol é desfavorecida em temperaturas mais altas. De acordo com o equilíbrio termodinâmico, em temperaturas mais altas, acima de 300 °C, a hidrogenação do anel aromático é desfavorecida. (ROBINSON et al., 2016; TAN et al., 2017, Gutierrez *et al.*, 2009).

A produção de cresóis (o-cresol e p/cresol), se deve às reações de metilação do fenol relacionadas aos sítios ácidos do catalisador onde ocorre a adsorção do oxigênio do grupo metoxila do guaiacol, tendo o rompimento heterolítico da ligação com o radical metilo (CH_3^+) que permanece adsorvido na superfície. Pode ocorrer então uma substituição eletrofílica deste radical no anel aromático em compostos intermediários adsorvidos. (BUI *et al.*, 2011; SREEKUMAR; SUGUNAN, 2002). Entretanto, conceitualmente, os nanotubos de carbono não possuem natureza ácida e nem houve uma funcionalização para acrescentar sítios ácidos ao catalisador, e mesmo assim houve uma produção significativa destes cresóis. Como não foi feita uma análise na qual se identifica os sítios ácidos, podemos apenas inferir que pode ocorrer a formação de cresóis em sítios não ácidos.

No que diz respeito à influência do tamanho das partículas nos compostos produzidos neste trabalho, pode se concluir que somente o fenol apresentou comportamento diferente ao se varia o teor de níquel suportado e o tamanho das partículas dispersas nos nanotubos de carbono. Dongil et al. (2015) variaram o teor de níquel suportado (10 a 20% de Ni) em nanotubos de carbono e perceberam que todos os catalisadores produziram produtos em quantidades semelhantes, sugerindo que as mudanças na dispersão ao variar o teor de níquel não modificaram significativamente o efeito dos sítios ativos desses catalisadores sobre a distribuição de produtos. Nem mesmo o fenol, porém isso deve à faixa estreita de variação de teor do metal suportado. Chang et al (2013) prepararam catalisadores de molibdênio suportados em carvão ativado com teor de metal 1 e 10 % em massa do metal (1Mo/C e 10Mo/c) e testaram na reação de HDO do guaiacol a 350 °C e 40 bar. Eles observaram que nos dois catalisadores houve um favorecimento para a produção de fenol com uma diferença de 6%, passando de 65,5 a 71,2 %, indicando que também no molibdênio sítios de terraço favorecem a formação de fenol, porém não afetam significativamente na distribuição dos demais produtos.

Com base nos resultados obtidos o mecanismo apresentado na Figura 5.23 pode ser proposto:

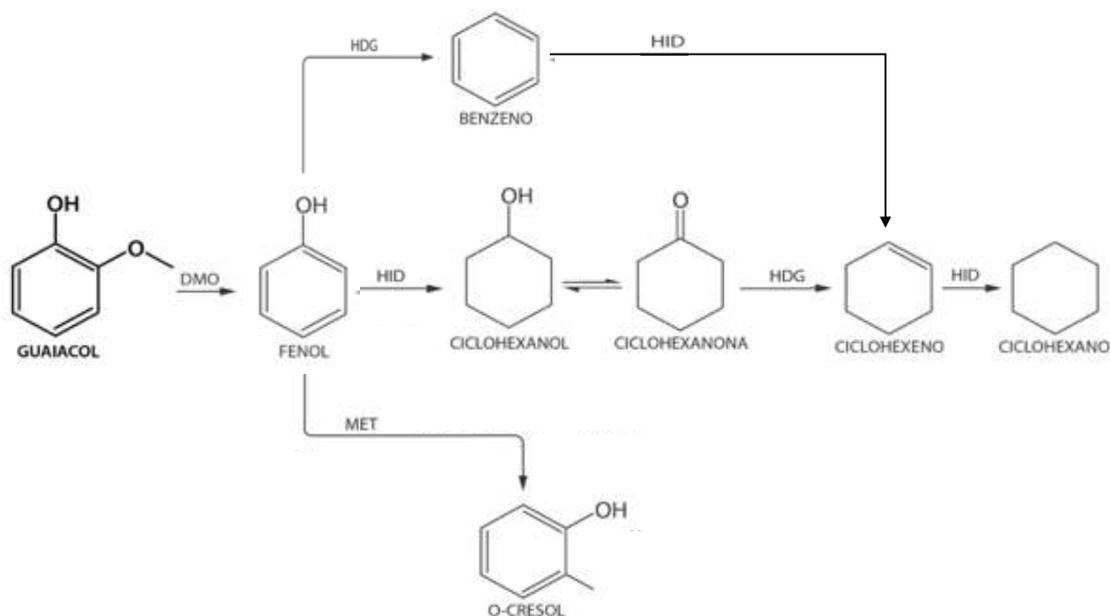


Figura 5.23: Mecanismo proposto para HDO do guaiacol em catalisadores de Ni suportados em nanotubos de carbono.

Conversão e atividade catalítica (Turnover Frequency - TOF)

A conversão, calculada pela Equação 4.1, e o TOF (taxa intrínseca) sítio ativo do catalisador foram utilizadas para avaliar o desempenho dos catalisadores na reação de HDO do guaiacol.

No que diz respeito à conversão do guaiacol, observou-se que, para os catalisadores 2, 11 e 20% de níquel, houve um aumento conforme a temperatura da reação aumentou. A Figura 5.24 mostra um aumento também do TOF em função da temperatura de reação. Percebe-se que a temperatura influencia mais significativamente os catalisadores com maior dispersão (2 e 11%Ni/NTC), visto que o TOF aumenta mais rapidamente para esses catalisadores conforme se aumenta a temperatura que se deve provavelmente ao teor de níquel e quantidade de sítios ativos presentes no catalisador. Desta forma, comprovou-se que a HDO do guaiacol seguiu o comportamento endotérmico, estando de acordo com outros estudos, nos quais se demonstra o efeito positivo do aumento de temperatura sobre a conversão na reação de HDO do guaiacol (FANG et al., 2017; GUTIERREZ et al., 2009; LAI; ZHANG; HOLLES, 2016; MA et al., 2013; OLCESE et al., 2012).

Os valores de TOF obtidos para cada condição estão apresentados na Figura 5.24 e Tabela 5.6.

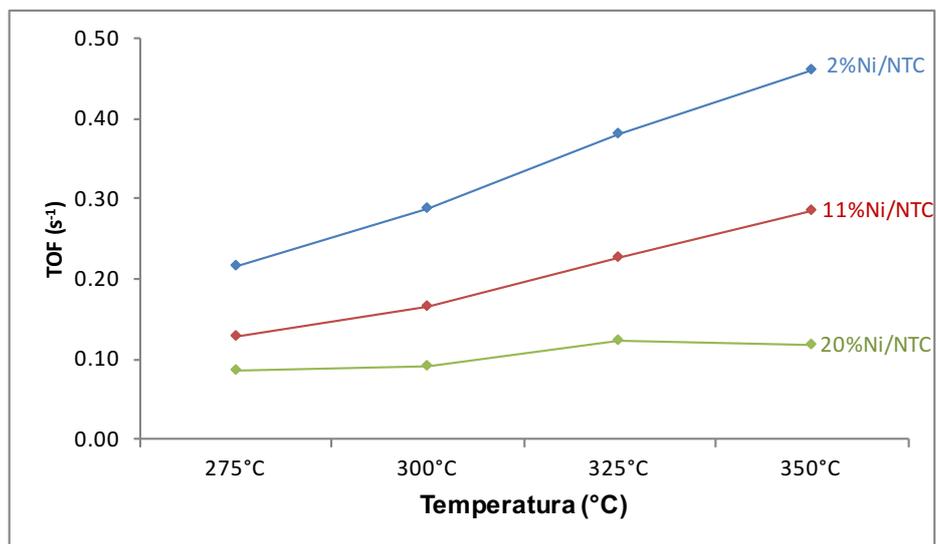


Figura 5.24: Valores de TOF em função da temperatura para os catalisadores 2, 11 e 20% Ni/NTC.

Tabela 5.6: Taxa intrínseca (TOF) obtida em diferentes temperaturas de reação para cada catalisador. Para efeito de comparação, algumas propriedades catalíticas (tamanho médio de partícula d_p , e dispersão metálica D) e condições de reação (velocidade especial V_e) são mostradas.

Catalisador	d_p (nm)	D (%)	V_e (s^{-1})	TOF (s^{-1})			
				275°C	300°C	325°C	350°C
2%Ni/NTC	14	7,3	0,17	0,22	0,29	0,38	0,46
11%Ni/NTC	25	4,1	0,33	0,13	0,16	0,23	0,29
20%Ni/NTC	37	2,8	0,17	0,08	0,09	0,12	0,12

De acordo com a Tabela 5.6 nota-se que a velocidade espacial utilizada para o catalisador de 11% foi diferente dos demais, pois foi utilizada uma massa menor de catalisador por limitações operacionais. Entretanto, como o cálculo do TOF se dá por sítio, sendo uma taxa intrínseca da reação, a massa utilizada não precisa ser necessariamente a mesma para todos os catalisadores para que se possa compará-los. Levando-se em consideração o tamanho de partícula e a dispersão de cada um pode-se perceber que o valor do TOF para o catalisador de 2%Ni/NTC é quase duas vezes maior que o catalisador de 11%Ni/NTC e três vezes maior que o de 20%Ni/NTC. Entretanto, para que possa ser considerada como significativa a influência da dispersão sobre o TOF, as diferenças entre elas deveriam ser no mínimo 100 vezes.

FANG et al. (2017) variaram o tamanho da partícula de níquel através pela temperatura de redução na preparação do catalisador encontrando os valores de 9,2, 13,5 e 16,0 nm. Em reações a 30 bar e 300°C ele observou um aumento discreto do TOF com decréscimo do tamanho da partícula de níquel, sendo 275,9, 262,3 e 258,9 (h^{-1}) para partículas de 9,2, 13,5 e 16,0 nm. Portanto, também comprovam que o tamanho de partícula metálica, com sítios de terraço ou quina e bordas mais expostas não influencia de forma significativa na taxa da reação de HDO do guaiacol. Os resultados encontrado por SEPÚLVEDA et al. (2014) nos quais eles utilizam diferentes teores de rênio suportados em carvão ativado (variando de 10 a 20% em massa de Re_2O_7) em reações de HDO do guaiacol a 300 °C e 50 bar obtendo valor de TOF entre 5,8 e 12,0 (s^{-1}), corroboram para a inferência de que a reação de HDO é pouco sensível a estrutura do catalisadores mesmo utilizando outros metais e outros suportes a base de carbono.

Testes catalíticos a 100% de conversão

Testes preliminares foram realizados para se determinar a velocidade espacial adequada para o estudo proposto neste trabalho. Os testes realizados com 100% de conversão tiveram por objetivo verificar a existência da reação de HDO do guaiacol com catalisadores de Ni suportados em nanotubos de carbono.

A Figura 5.25 apresenta a distribuição de produtos para a reação de HDO do guaiacol a 325°C e 100% de conversão.

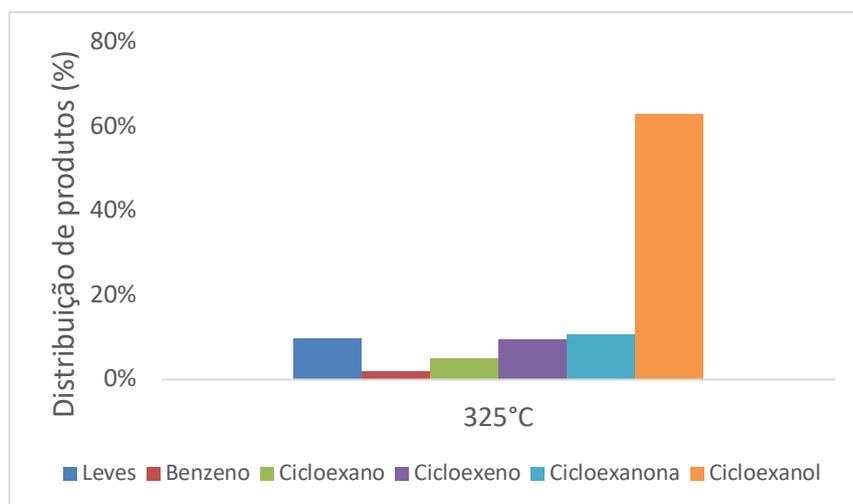


Figura 5.25: Distribuição de produtos para reação de HDO do guaiacol a 100% de conversão e V_e igual a $0,044 \text{ s}^{-1}$.

Com já mencionado anteriormente a reação a 100% de conversão mostra a formação de benzeno, cicloexano e cicloexeno, os quais são produtos desejados em reações de HDO do guaiacol. Ainda há uma grande quantidade de cicloexanol que não é convertida nos produtos desejados e também há formação de alguns produtos mais leves. Entretanto 17% do total é formada por compostos totalmente desoxigenados. Não se observa mais o fenol, que é intermediário de reação. Estes resultados corroboram com o mecanismo proposto na seção anterior.

Análise Termogravimétrica (ATG)

Visando quantificar a deposição de coque sobre os catalisadores submetidos à reação de HDO do guaiacol, foi realizada análise termogravimétrica de amostras em atmosfera oxidativa. Foram analisadas amostras do suporte NTC e dos catalisadores

2, 11 e 20% Ni/NTC usados nas reações a 325°C (50 mg e 0,17 s⁻¹ para os de 2 e 20% e 20 mg e 0,33 s⁻¹ para o de 11%). A Figura 5.26 apresenta as curvas de TG e DSC das amostras analisadas.

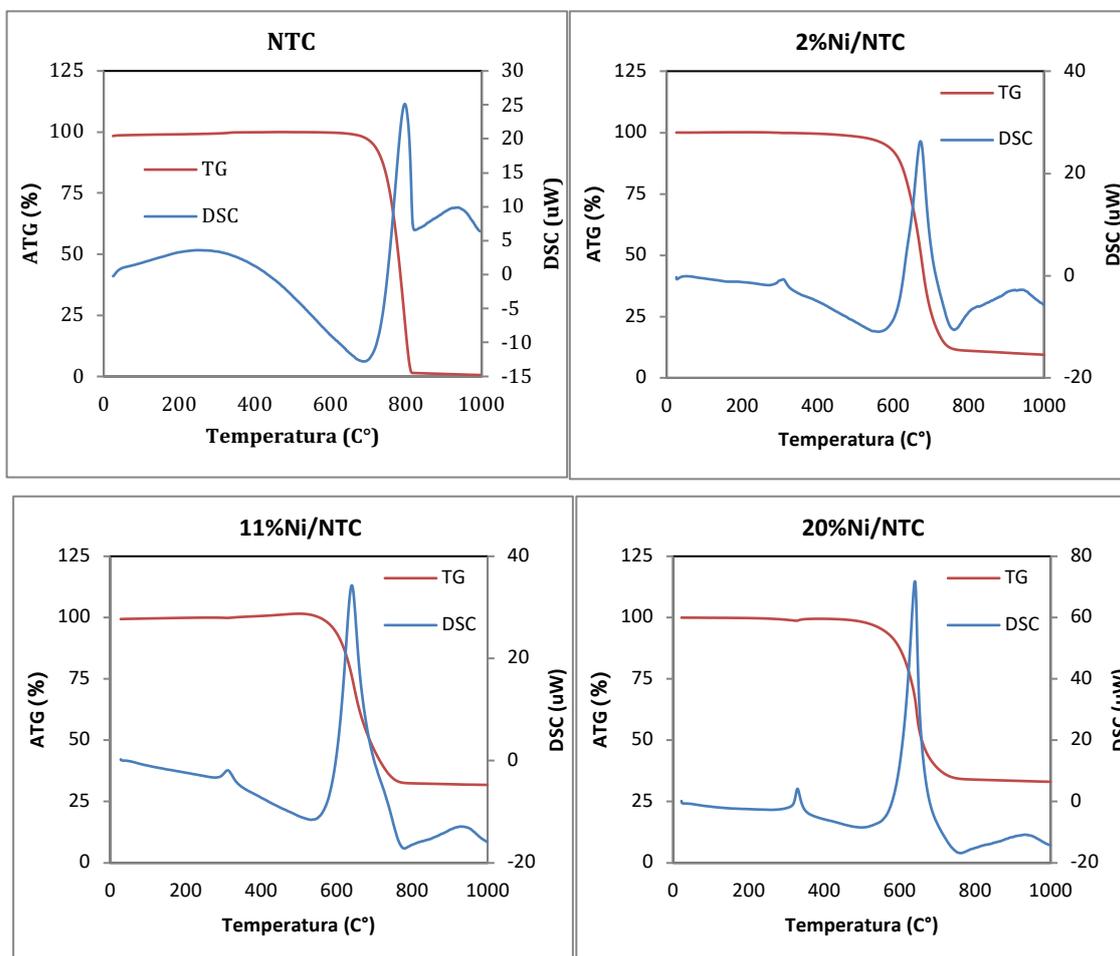


Figura 5.26: Curvas de TG e DSC das amostras dos catalisadores após reação de HDO do guaiacol a 325°C.

A amostra de NTC não apresentou indícios de perda de massa associada ao coque, como já era esperado devido não atividade do suporte. Já para os catalisadores de níquel suportado, essa perda de massa relacionada ao coque pode ser atribuída aos primeiros picos exotérmicos (em torno de 310 °C) apresentados pelas curvas de DSC (Figura 5.26), os quais são pequenos se comparados aos segundos picos. Pode-se perceber ainda que quanto maior o teor de níquel utilizado, maior é o pico. Nas curvas de TG não se observa perda de massa relevante na mesma temperatura destes picos, desta forma pode-se dizer que a formação de coque é desprezível. Os segundos picos exotérmicos apresentados pelas curvas de DSC

estão relacionados a oxidação dos nanotubos de carbono numa temperatura que varia de 515 a 825°C. A Tabela 5.7 apresenta as temperaturas dos picos e a perda da massa total durante a análise. Observa-se que o suporte (NTC sem o metal) degrada em uma temperatura mais alta, acredita-se que esta resistência à oxidação é consistente com as estruturas propostas desses materiais de tamanho nanométrico, em que a ligação aromática domina e as ligações pendentes são mínimas (PANG; SAXBY; CHATFIELD, 1993). Infere-se ainda que o metal reduz a estabilidade térmica do nanotubo de carbono reduzindo sua temperatura de degradação.

Tabela 5.7: Massa utilizada, temperatura de degradação e perda de massa das amostras de NTC e dos catalisadores 2, 11 e 20% Ni/NTC após serem utilizados nas reações.

Catalisador	Massa utilizada (mg)	Temperatura de degradação (°C)		Perda de Massa Total (%)
NTC	1,76	Coque	-	99,4
		NTC	797	
2%Ni/NTC	2,01	Coque	302	90,5
		NTC	678	
11%Ni/NTC	3,56	Coque	310	68,2
		NTC	643	
20%Ni/NTC	4,03	Coque	325	66,9
		NTC	640	

(-) Valores não calculados devido a não identificação de coque na amostra.

A partir dos dados obtidos por TG pode-se dizer que a formação de coque apresentada foi mínima, apesar da literatura fornecer dados de grande formação de coque em reações de HDO em catalisadores usuais da indústria em reações de HDS (como visto anteriormente na revisão bibliográfica). As poucas informações fornecidas pela literatura em relação a TG de níquel suportado em nanotubos de carbono após reações de HDO levam a apenas inferências de conclusões, evidenciando a necessidade de novas investigações.

6. Conclusões

A partir dos resultados obtidos neste trabalho juntamente com a fundamentação teórica e contribuições da literatura podem ser citadas as seguintes conclusões:

- Os métodos de análise físico-química dos catalisadores comprovaram que o procedimento utilizado para preparação para os catalisadores de níquel suportados em nanotubos de carbono com diferentes teores do metal (2, 11 e 20%) foi eficaz para se obter tamanhos de partícula e dispersões adequadas para o estudo proposto.
- Comprovou-se que, de fato, a HDO do guaiacol seguiu o comportamento endotérmico, pois demonstrou o efeito positivo do aumento de temperatura sobre a conversão na reação de HDO do guaiacol.
- No que diz respeito a distribuição de produtos, e levando-se em consideração o tamanho de partícula e a dispersão de cada catalisador, pode-se observar que partículas com maiores quantidades de sítios de terraço levaram à maior formação de fenol, intermediário de reação precursor do cicloexeno e cicloexano.
- Pode-se perceber que o tamanho de partícula e a dispersão de cada catalisador mudou discretamente o valor do TOF, para o catalisador de 2%Ni/NTC é quase duas vezes maior que o catalisador de 11%Ni/NTC e três vezes maior que o de 20%Ni/NTC. Considerando que os catalisadores de 11 e 20% de Ni/NTC possuem uma maior faixa de tamanho de partículas, possuindo também partículas pequenas podemos inferir que partículas metálicas maiores influenciam para a diminuição atividade do catalisador. Entretanto, para que possa ser considerada como significativa a influência da dispersão sobre o TOF, as diferenças entre elas deveriam se no mínimo 100 vezes.
- Para o efeito do suporte, concluiu-se que há possibilidade da presença de sítios ácidos que levaram a formação de cresóis, porém que as rotas que levaram aos produtos principais da reação de HDO, como cicloexeno, cicloexano e benzeno foram dadas pelos sítios ativos metálicos.

7. Referências bibliográficas

AQSHA, A.; MAHINPEY, N.; KATTA, L.; GRAS, L.; LIM, C. J. Synthesis of novel catalysts for hydrodeoxygenation of bio-oil: guaiacol as a model component. In: AL-KAYIEM, H. H.; BREBBIA, C. A.; ZUBIR, S. S. **Energy and Sustainability V**. Southampton: WIT Press, 2015. P. 489-498.

AZADI, P.; FARNOOD, R.; MEIER, E. Preparation of multiwalled carbon nanotube-supported nickel catalysts using incipient wetness method. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 114, n. 11, p. 3962–3968, 2010.

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

BU, Q.; LEI, H.; ZACHER, A. H.; WANG, L.; REN, S.; LIANG, J.; RUAN, R. A review of catalytic hydrodeoxygenation of lignin-derived phenols from biomass pyrolysis. **Bioresource Technology**, v. 124, p. 470–477, 2012.

BUI, V. N.; LAURENTI, D.; AFANASIEV, P.; GEANTET, C. Hydrodeoxygenation of guaiacol with CoMo catalysts. Part I: Promoting effect of cobalt on HDO selectivity and activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 101, n. 3–4, p. 239–245, 2011.

BYKOVA, M. V.; ERMAKOV, D. Y.; KAICHEV, V. V.; BULAVCHENKO, O. A.; SARAIEV, A. A.; LEBEDEV, M. Y.; YAKOVLEV, V. Ni-based sol-gel catalysts as promising systems for crude bio-oil upgrading: Guaiacol hydrodeoxygenation study. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 113–114, p. 296–307, 2012.

CHARLIER, J. C. Defects in Carbon Nanotubes. **Accounts of Chemical Research**, v. 35, n. 12, p. 1063-1069, 2002.

CHEN, M. Y.; HUANG, Y. B.; PANG, H.; LIU, X. X.; FU, Y. Hydrodeoxygenation of lignin-derived phenols into alkanes over carbon nanotube supported Ru catalysts in biphasic systems. **Green Chemistry**, v. 17, p. 1710-1717, 2015.

DIETZ, W. A. Response Factors for Gas Chromatographic Analyses. **Journal of Chromatographic Science**, v. 5, n. 2, p. 68-71, 1967.

DONGIL, A. B.; GHAMPSON, I. T.; GARCIA, R.; FIERRO, J. L. G.; ESCALONA, N. Hydrodeoxygenation of Guaiacol over Ni/Carbon catalysts: Effect of the Support and Ni Loading. **RSC Adv.**, p. 2611–2623, 2015.

DUPUIS, A. C. The catalyst in the CCVD of carbon nanotubes-a review. **Progress in Materials Science**, v. 50, n. 8, p. 929–961, 2005.

ECHEANDIA, S.; PAWELEC, B.; BARRIO, V. L.; ARIAS, P. L.; CAMBRA, J. F.; LORICERA, C. V.; FIERRO, J. L. G. Enhancement of phenol hydrodeoxygenation over Pd catalysts supported on mixed HY zeolite and Al₂O₃. An approach to O-removal from bio-oils. **Fuel**, v. 117, p. 1061–1073, 2014.

ECHEANDIA, S.; ARIAS, P. L.; BARRIO, V. L.; PAWLEC, B.; FIERRO, J. L. G. Synergy effect in the HDO of phenol over Ni–W catalysts supported on active carbon: Effect of tungsten precursors. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 101, p.1–12, 2010.

EIRAS, S. B.; LØDENG, R.; BERGEM, H.; STÖCKER, M; HANNEVOLD, L.; BLEKKAN, E. A. Catalytic hydrodeoxygenation (HDO) of phenol over supported molybdenum carbide, nitride, phosphide and oxide catalysts. **Catalysis Today**, v. 223, p. 44– 53, 2014.

FANG, H.; ZHENG, J.; LUO, X.; DU, J.; ROLDAN, A.; LEONI, S.; YUAN, Y. Product tunable behavior of carbon nanotubes-supported Ni??Fe catalysts for guaiacol hydrodeoxygenation. **Applied Catalysis A: General**, v. 529, p. 20–31, 2017.

FEITOSA, L. F. **HIDRODESOXIGENAÇÃO DE GUAIACOL EMPREGANDO FOSFETO DE NÍQUEL SUPORTADO EM CARBONO (Ni₂P/C)**. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2016.

GUTIERREZ, A.; KAILA, R. K.; HONKELA, M. L.; SLIOOR, R.; KRAUSE, A. O. I. Hydrodeoxygenation of guaiacol on noble metal catalysts. **Catalysis Today**, v. 147, n. 3–4, p. 239–246, 2009.

HAMID, S. B. A.; AMBURSA, M. M.; SUDARSANAM, P.; VOON, L. H.; BHARGAVA, S. K. Effect of Ti loading on structure-activity properties of Cu-Ni/Ti-MCM-41 catalysts in hydrodeoxygenation of guaiacol. **Catalysis Communications**, 2017.

HERBST, M. H.; FERNANDES MACÊDO, M. I.; ROCCO, A. M. Tecnologia dos nanotubos de carbono: Tendências e perspectivas de uma área multidisciplinar. **Quimica Nova**, v. 27, n. 6, p. 986–992, 2004.

HONG, Y.K.; LEE, D.W.; EOM, H.J.; LEE, K.Y. The catalytic activity of Pd/WO_x/γ-Al₂O₃ for hydrodeoxygenation of guaiacol. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 150-151, p. 438-445, 2014.

HUYNH, T. M.; ARMBRUSTER, U.; KREYENSCHULTE, C. R.; NGUYEN, L. H.;

PHAN, B .M. Q.; NGUYEN, D. A.; MARTIN, A. Understanding the performance and stability of supported Ni-Co-based catalysts in phenol HDO. **Catalysts**, v. 6, p. 176-196, 2016

ISAHAK, W. N. R. W.; HISHAM, M. W. M.; YARMO, M. A.; HIN, T. Y. Y. A review on bio-oil production from biomass by using pyrolysis method. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 5910–5923, 2012.

JIMÉNEZ, E.S.; PERDU, M.; PACE R.; MORGAN, T. CROCKER, M. Activated carbon, carbon nanofiber and carbon nanotube supported molybdenum carbide catalysts for the hydrodeoxygenation of guaiacol. **Catalysts**, v. 5, p. 424-441, 2015.

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

LEE, H.; KIM, H.; YU, M. J.; KO, C. H.; JEON, J. K.; JAE, J.; PARK, S. H.; JUNG, S. C.; PARK, Y. K. Catalytic Hydrodeoxygenation of Bio-oil Model Compounds over Pt/HY Catalyst. **Scientific Reports**, v. 6, art. 28765, 2016

MA, Q.; WANG, D.; WU, M.; ZHAO, T.; YONEYAMA, Y.; TSUBAKI, N. Effect of catalytic site position: Nickel nanocatalyst selectively loaded inside or outside carbon nanotubes for methane dry reforming. **Fuel**, v. 108, p. 430–438, 2013.

MARTÍNEZ, N.; GARCÍA, R.; FIERRO, J. L. G.; WHEELER, C.; AUSTIN, R. N.; GALLAGHER, J. R.; MILLER, J. T.; KRAUSE, T.R.; ESCALONA, N.; SEPÚLVEDA, C. Effect of Cu addition as a promoter on Re/SiO₂ catalysts in the hydrodeoxygenation of 2-methoxyphenol as a model bio oil compound. **Fuel**, v. 186, p. 112–121, 2016.

MORTENSEN, P. M.; GRUNWALDT, J.; JENSEN, P. A.; JENSEN, A. D. Screening of Catalysts for Hydrodeoxygenation of Phenol as a Model Compound for Bio-oil. 2013.

NGUYEN, T. S.; LAURENTI, D.; AFANASIEV, P. ; KONUSPAYEVA, Z. ; PICCOLO, L. Titania-supported gold-based nanoparticles efficiently catalyze the hydrodeoxygenation of guaiacol. **Journal of Catalysis**, v. 344, p. 136–140, 2016.

NIKULSHIN, P. A.; SALNIKOV, V. A.; VARAKIN, A. N.; KOGAN, V. M. The use of CoMoS catalysts supported on carbon-coated alumina for hydrodeoxygenation of guaiacol and oleic acid. **Catalysis Today**, v. 271, p. 45–55, 2016.

NIMMANWUDIPONG, T.; RUNNEBAUM, R. C.; BLOCK, D. E.; GATES, B. C. Catalytic Conversion of Guaiacol Catalyzed by Platinum Supported on Alumina: Reaction Network Including Hydrodeoxygenation Reactions. p. 3417–3427, 2011.

OLCESE, R. N.; BETTAHAR, M.; PETITJEAN, D.; MALAMAN, B.; GIOVANELLA, F.; DUFOUR, A. Gas-phase hydrodeoxygenation of guaiacol over Fe/SiO₂ catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 115–116, p. 63–73, 2012.

OLIVEIRA, B. L. DE. SÍNTESE DE NANOTUBOS DE CARBONO (NTC) POR DEPOSIÇÃO QUÍMICA DE VAPOR EMPREGANDO Fe / CaCO₃ E Fe / NTC COMO CATALISADOR Bianca Lira de Oliveira Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química , COPPE , da Universid. 2009.

PANG, L. S. K.; SAXBY, J. D.; CHATFIELD, S. P. Thermogravimetric Analysis of Carbon Nanotubes and Nanoparticles. **Journal of Physical Chemistry**, v. 97, n. 27, p. 6941–6942, 1993.

RASHIDI, M.; TAVASOLI, A. Hydrogen rich gas production via supercritical water gasification of sugarcane bagasse using unpromoted and copper promoted Ni/CNT nanocatalysts. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 98, p. 111–118, 2015.

ROBINSON, A. M.; HENSLEY, J. E.; MEDLIN, J. W. Bifunctional catalysts for upgrading of biomass-derived oxygenates: a review. **ACS Catalysis**, v. 6, p. 5026–5043, 2016.

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

SEPÚLVEDA, C.; GARCÍA, R.; REYES, P.; GHAMPSON, I. T.; FIERRO, J. L. G.; LAURENTI, D.; VRINAT, M.; ESCALONA, N. Hydrodeoxygenation of guaiacol over ReS₂/activated carbon catalysts. Support and Re loading effect. **Applied Catalysis A:**

General, v. 475, p. 427–437, 2014.

SCHMAL, M., *Cinética e Reatores. Aplicação na Engenharia Química*, Synergia Editora, Rio de Janeiro, 2010.

SREEKUMAR, K.; SUGUNAN, S. Ferrospinel based on Co and Ni prepared via a low temperature route as efficient catalysts for the selective synthesis of o-cresol and 2,6-xyleneol from phenol and methanol. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 185, n. 1–2, p. 259–268, 2002.

TAN, Q.; WANG, G.; LONG, A.; DINSE, A.; BUDA, C.; SHABAKER, J.; RESASCO, D. E. Mechanistic analysis of the role of metal oxophilicity in the hydrodeoxygenation of anisole. **Journal of Catalysis**, v. 347, p. 102–115, 2017.

TAYLOR, P.; DEMIRBAS, A. Current Technologies for the Thermo-Conversion of Biomass into Fuels and Chemicals Current Technologies for the Thermo-Conversion of Biomass into Fuels and Chemicals. n. May 2014, p. 37–41, 2010.

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

YANG, Y.; OCHOA-HERNÁNDEZ, C.; PIZARRO, P.; O'SHEA, V. D. L. P.; CORONADO, J. M.; SERRANO, D. P. Influence of the Ni/P ratio and metal loading on the performance of Ni_xP_y/SBA-15 catalysts for the hydrodeoxygenation of methyl oleate. **Fuel**, v. 144, p. 60–70, 2015.

YANG, Y.; OCHOA-HERNÁNDEZ, C.; O'SHEA, V. A. P.; PIZARRO, P.; CORONADO, J. M.; SERRANO, D. P. Effect of metal–support interaction on the selective hydrodeoxygenation of anisole to aromatics over Ni-based catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 145, p. 91–100, 2014.

ZHANG, Y.; SUN, G.; GAO, S.; XU, G. Regeneration kinetics of spent fcc catalyst via coke gasification in a micro fluidized bed. **Procedia Engineering**, v. 102, p. 1758 – 1765, 2015.

ZHANG, H.; SHAO, S.; XIAO, R.; SHEN, D.; ZENG, J. Characterization of coke deposition in the catalytic fast pyrolysis of biomass derivatives. **Energy Fuels**, v. 28, n. 1, p. 52–57, 2014.

ZHANG, X.; WANG, T.; MA, L.; ZHANG, Q.; YU, Y.; LIU, Q. Characterization and catalytic properties of Ni and NiCu catalysts supported on ZrO₂-SiO₂ for guaiacol hydrodeoxygenation. **Catalysis Communications**, v. 33, p. 15–19, 2013a.

ZHANG, X.; ZHANG, Q.; WANG, T.; MA, L.; YU, Y.; CHEN, L. Hydrodeoxygenation of lignin-derived phenolic compounds to hydrocarbons over Ni/SiO₂-ZrO₂ catalysts. **Bioresource Technology**, v. 134, p. 73–80, 2013b.

ZHANG, H.; XIAO, R.; WANG, D.; HE, G.; SHAO, S.; ZHANG, J.; ZHONG, Z. Biomass fast pyrolysis in a fluidized bed reactor under N₂, CO₂, CO, CH₄ and H₂ atmospheres. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 4258–4264, 2011.

ZHAO, H.Y.; LI, D.; BUI, P.; OYAMA, S.T. Hydrodeoxygenation of guaiacol as model compound for pyrolysis oil on transition metal phosphide hydroprocessing catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 391, n. 1-2, p. 305–310, 2011.

Apêndice A

A.1: Distribuição de produtos em função do tempo da reação de HDO do guaiacol com o catalisador 2%Ni/NTC nas temperaturas de 275, 300, 325 e 350°C.

Figura A.1: 2%Ni/NTC a 275°C.

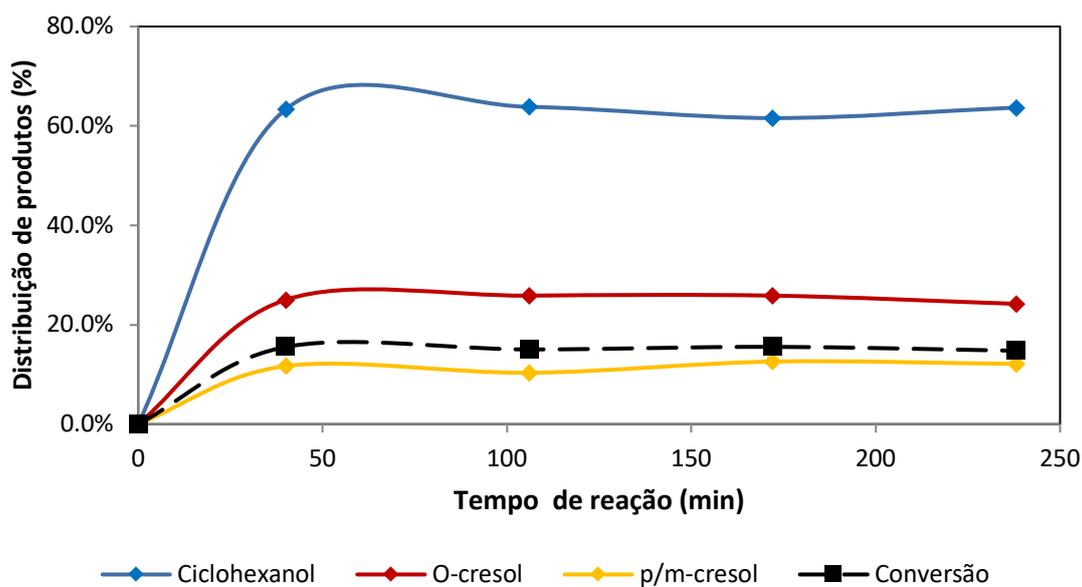


Figura A.2: 2%Ni/NTC a 300°C.

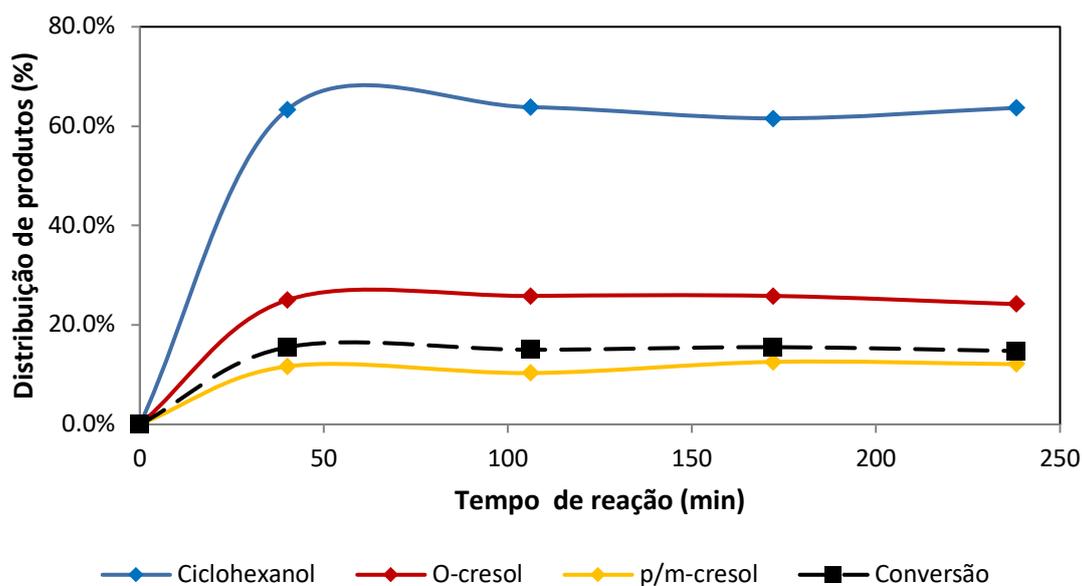


Figura A.3: 2%Ni/NTC a 325°C.

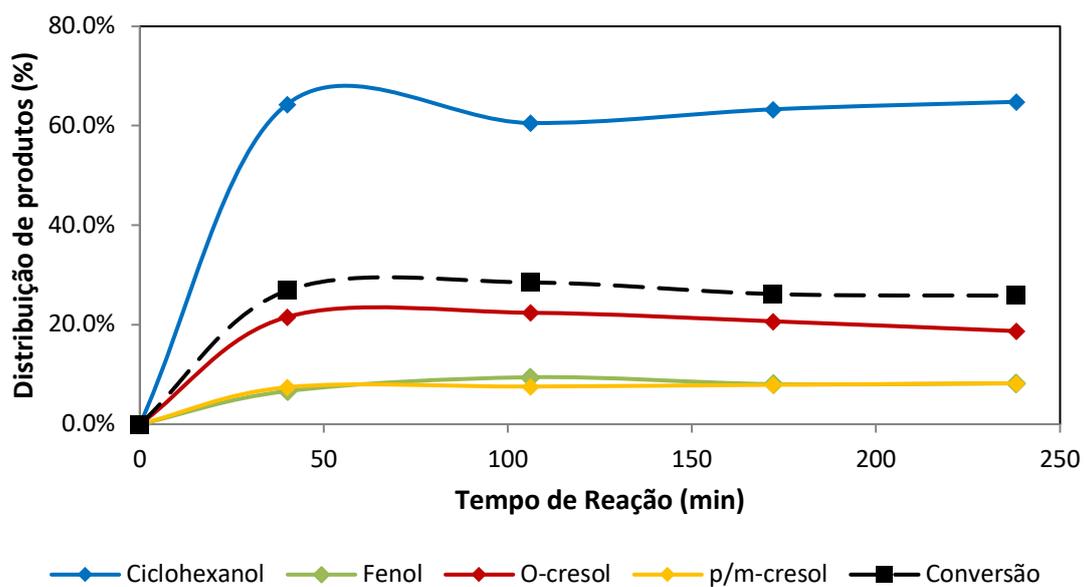
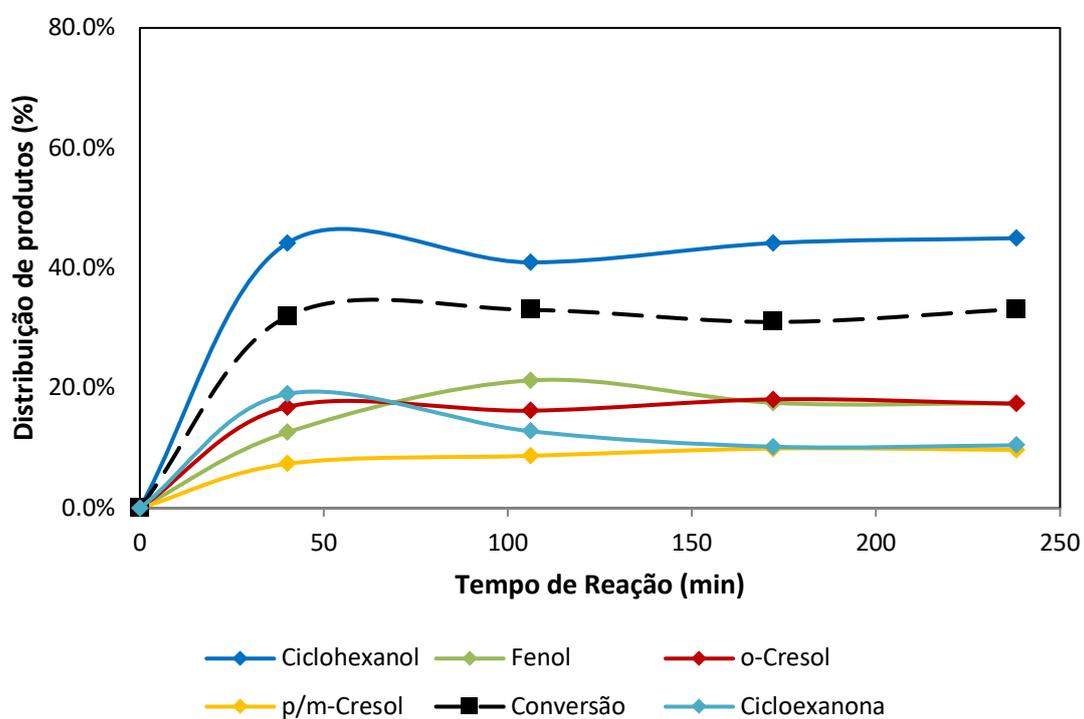


Figura A.4: 2%Ni/NTC a 350°C.



A.2: Distribuição de produtos em função do tempo da reação de HDO do guaiacol com o catalisador 11%Ni/NTC nas temperaturas de 275, 300, 325 e 350°C.

Figura A.5: 11%Ni/NTC a 275°C.

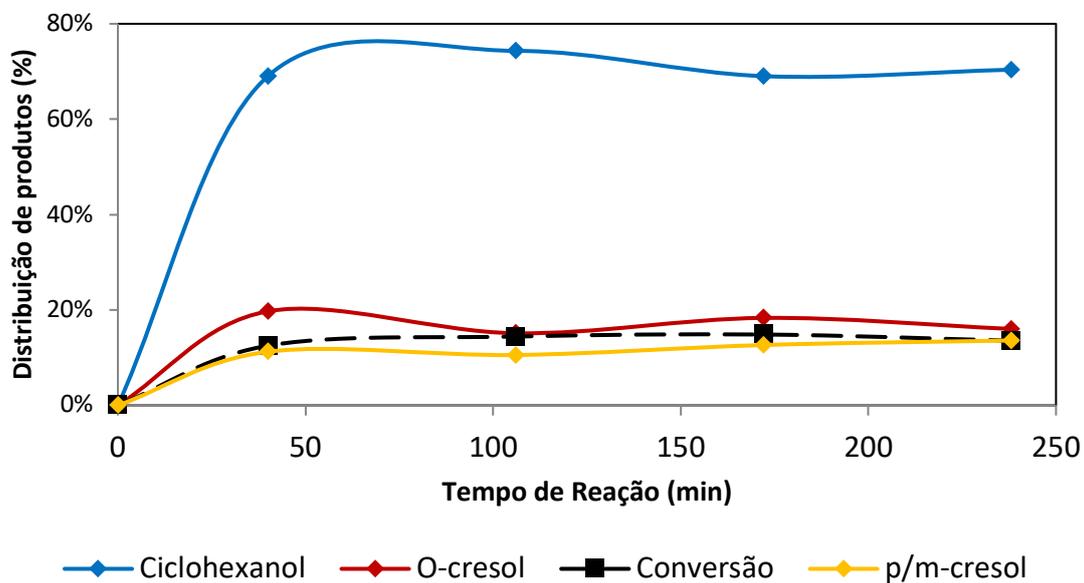


Figura A.6: 11%Ni/NTC a 300°C.

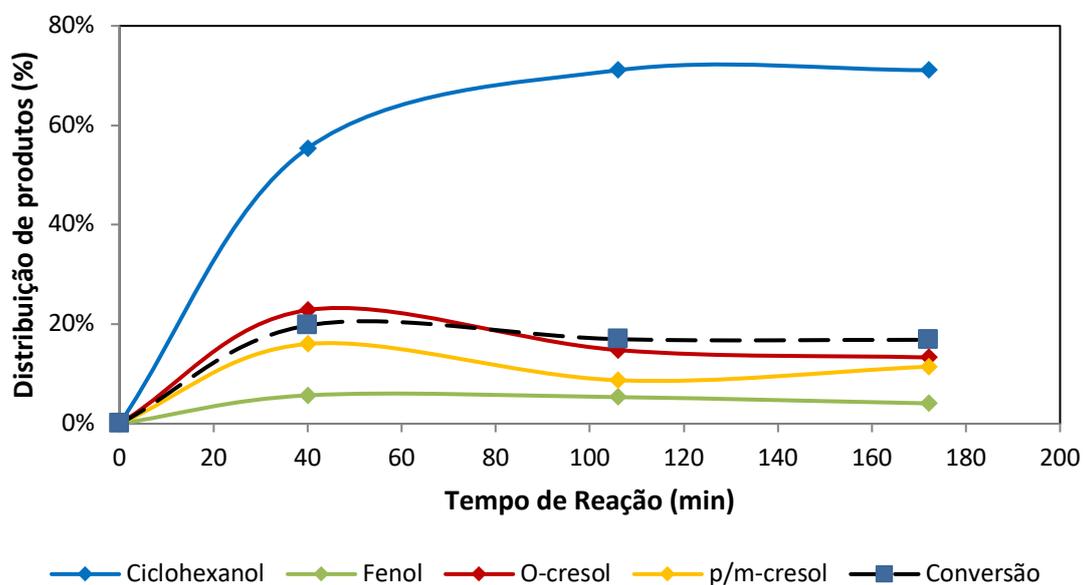


Figura A.7: 11%Ni/NTC a 325°C.

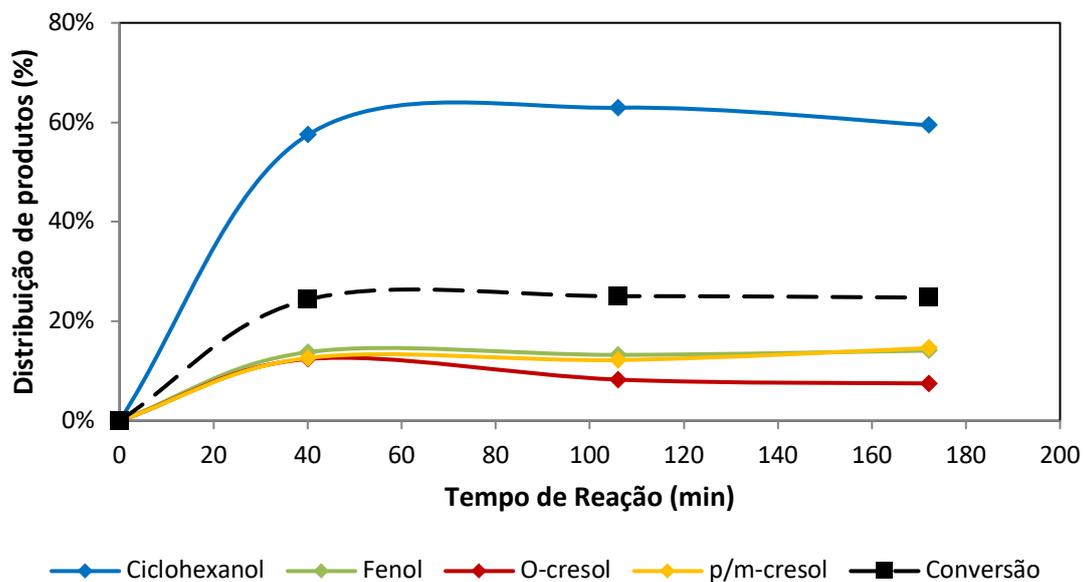
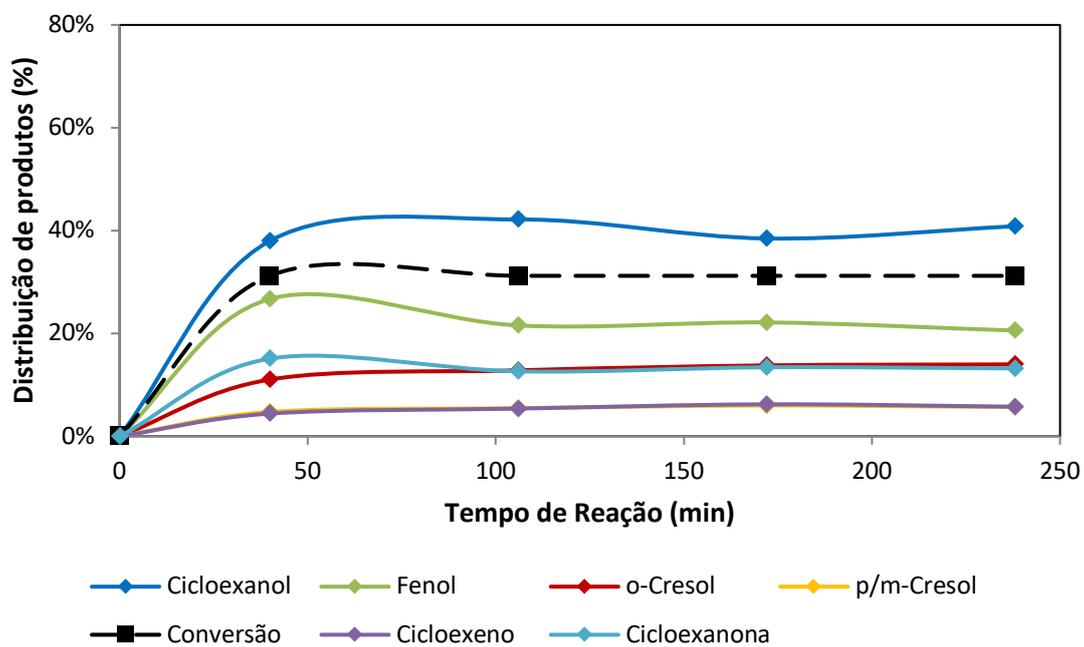


Figura A.8: 11%Ni/NTC a 350°C.



A.3: Distribuição de produtos em função do tempo da reação de HDO do guaiacol com o catalisador 20%Ni/NTC nas temperaturas de 275, 300, 325 e 350°C.

Figura A.9: 20%Ni/NTC a 275°C.

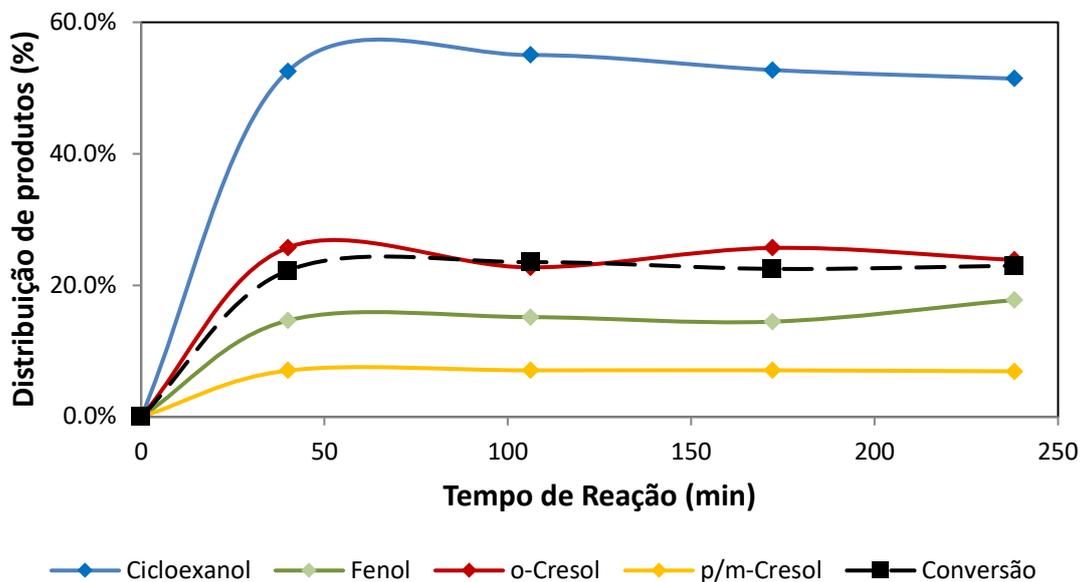


Figura A.10: 20%Ni/NTC a 300°C.

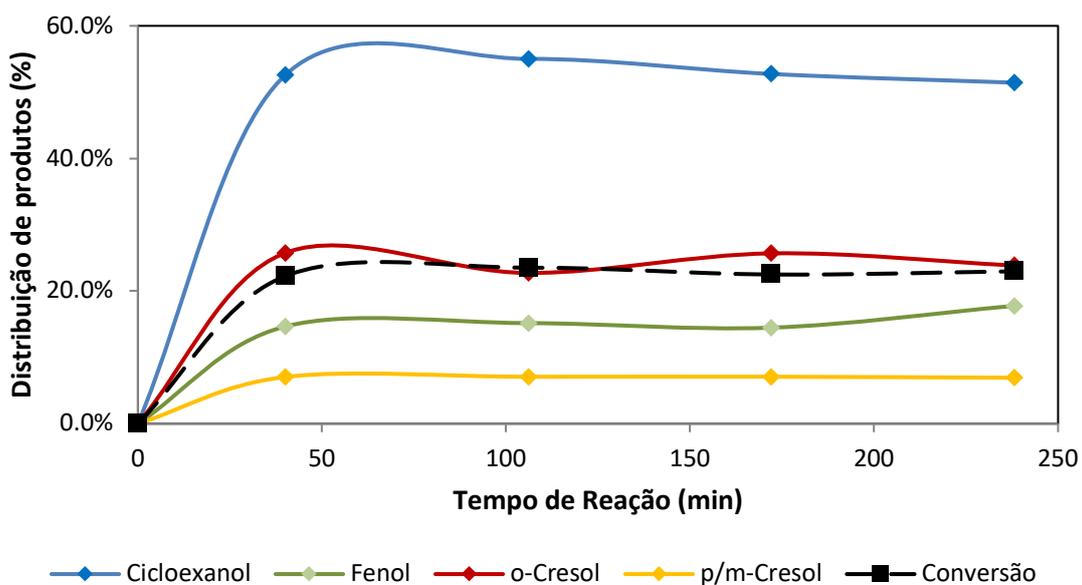


Figura A.11: 20%Ni/NTC a 325°C.

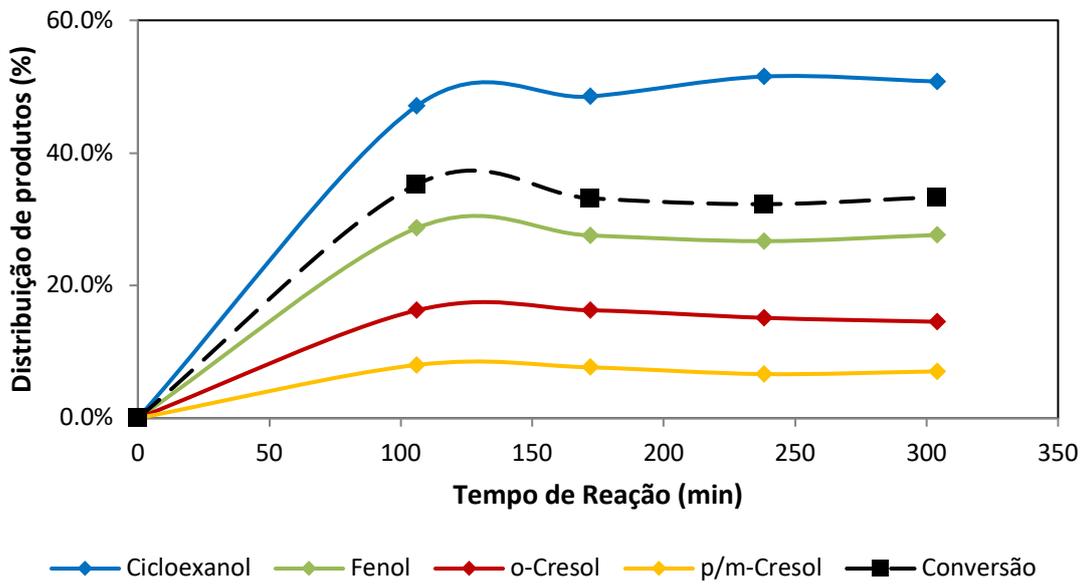


Figura A.12: 20%Ni/NTC a 350°C.

