



## HIDRODESOXIGENAÇÃO DE FENOL EM CATALISADORES A BASE DE FOSFETOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO MÁSSICOS

Carlos Victor Mendonça Inocêncio

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.

Orientador: Victor Luis dos Santos Teixeira da  
Silva  
Fábio Bellot Noronha

Rio de Janeiro  
Fevereiro de 2019

HIDRODESOXIGENAÇÃO DE FENOL EM CATALISADORES A BASE DE  
FOSFETOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO MÁSSICOS

Carlos Victor Mendonça Inocência

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.



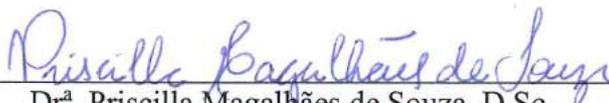
---

Dr. Fábio Bellot Noronha, D.Sc.



---

Prof. Luiz Eduardo Pizarro Borges, D.Sc.



---

Dr.<sup>a</sup>. Priscilla Magalhães de Souza, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

FEVEREIRO DE 2019

Inocência, Carlos Victor Mendonça

Hidrodessoxigenação de fenol em catalisadores a base de fosfetos de metais de transição mássicos / Carlos Victor Mendonça Inocência – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2019.

XIV, 86 p.: il.; 29,7 cm

Orientadores: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva

Fábio Bellot Noronha

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2019.

Referências Bibliográficas: p. 77-83.

1. Hidrodessoxigenação. 2. Fosfetos de metais de transição. 3. Fenol. I. Teixeira da Silva, Victor Luis dos Santos *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

## AGRADECIMENTOS

Tudo que sou e vivo atualmente é um resultado de todos os eventos presentes em minha vida. Desta forma, gostaria de agradecer a cada pessoa com a qual eu tenha interagido. Porém, algumas pessoas merecem um agradecimento especial.

Gostaria de agradecer aos meus pais, Lucia e José Carlos, pois, foram os principais responsáveis pela construção do meu caráter, os primeiros professores da minha vida e por terem se doado ao máximo para que eu possa alçar vôos cada vez mais altos. Ao meu irmão, Thiago, pela cumplicidade, risadas e brincadeiras. Ao meu sobrinho, Lucca, por me lembrar o quão leve a vida pode ser.

Agradeço a minha namorada, Camila, pelo apoio incondicional, por toda a parceria e por me impulsionar a buscar sempre os meus objetivos, pessoalmente e profissionalmente.

Agradeço ao meu orientador, Victor, pela oportunidade de ser seu orientado, pelos ensinamentos e por aprender a olhar com humor até as situações mais adversas. Ao fim do trabalho, fica um sentimento de vazio devido a sua ausência. Porém, surge o dever de encarar a pesquisa com o máximo de profissionalismo, competência e integridade, de modo a honrar a oportunidade de ter sido seu aluno.

Agradeço ao meu orientador, Fábio, por ter aceitado sem titubear a missão de se tornar meu orientador há seis meses do fim do mestrado. Por expandir meu conhecimento na área de catálise a cada conversa e por todo empenho que resultou na construção deste trabalho.

Agradeço a todos os membros do NUCAT, tanto pelas conversas descontraídas, quanto pelos ensinamentos na área. Em especial a Maria Auxiliadora e ao Antônio José, pelos ensinamentos a respeito do uso das unidades, além de manterem a dinâmica de funcionamento do laboratório no dia-a-dia.

Agradeço aos membros do INT que me auxiliaram no uso da unidade de HDO do fenol, em especial ao Raimundo Crisóstomo, por também ter me dado a oportunidade de realizar análises de DRX *in situ* no LNLS e aprender um pouco mais sobre a técnica.

Por fim, agradeço a CAPES e a FAPERJ pelo apoio financeiro.

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

## HIDRODESOXIGENAÇÃO DE FENOL EM CATALISADORES A BASE DE FOSFETOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO MÁSSICOS

Carlos Victor Mendonça Inocêncio

Fevereiro/2019

Orientadores: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva

Fábio Bellot Noronha

Programa: Engenharia Química

Foram sintetizados cinco diferentes fosfetos de metais de transição mássicos a fim de avaliar a atividade catalítica dos mesmos na reação de hidrodessoxigenação de fenol, molécula modelo do bio-óleo. As fases Ni<sub>2</sub>P, CoP, FeP, MoP e WP foram preparadas em duas etapas: síntese de fosfatos pela calcinação dos produtos das reações entre os precursores metálicos e o fosfato de amônio dibásico, e redução à temperatura programada desses fosfatos. Os materiais foram caracterizados por análises de difratometria de raios X *in situ* (exceto o WP, analisado *ex situ*), redução à temperatura programada e quimissorção de CO. Tais caracterizações permitiram a identificação das fases desejadas após a síntese, o cálculo da taxa intrínseca de reação e a definição dos parâmetros de ativação dos catalisadores, além de auxiliarem na compreensão da rota de ativação desses. Os testes de avaliação catalítica foram realizados em reator contínuo, em fase gasosa, a pressão ambiente, 300 °C e vazão de 30 mL min<sup>-1</sup> da carga que consistiu numa mistura de fenol e hidrogênio numa razão molar H<sub>2</sub>/C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH = 60. Todos os catalisadores promoveram alta seletividade a produtos oriundos da rota de desoxigenação direta, com destaque para o Ni<sub>2</sub>P (94,6 % de benzeno). Além disso, os catalisadores Ni<sub>2</sub>P e FeP foram identificados como os mais ativos na reação.

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

## HYDRODEOXYGENATION OF PHENOL ON UNSUPPORTED TRANSITION METAL PHOSPHIDES BASED CATALYSTS

Carlos Victor Mendonça Inocêncio

February/2019

Advisors: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva

Fábio Bellot Noronha

Department: Chemical Engineering

Five different unsupported transition metal phosphides were synthesized in order to evaluate their catalytic activity in hydrodeoxygenation of phenol, a bio-oil model molecule. The Ni<sub>2</sub>P, CoP, FeP, MoP and WP phases were prepared in two steps: synthesis of phosphates by the calcination of products from reactions between metallic precursors and dibasic ammonium phosphate, and temperature programmed reduction of these phosphates. Those materials were characterized by *in situ* x-ray diffractometry (except WP, analyzed *ex situ*), temperature programmed reduction and CO chemisorption. These characterizations allowed the identification of desired phases after synthesis, the calculation of the intrinsic reaction rate and the definition of catalysts' activation parameters, besides helping to understand activation route of these catalysts. Catalytic evaluation tests were carried out in a continuous reactor, gas phase, at ambient pressure, 300 ° C and 30 mL min<sup>-1</sup> of reactants, which consisted of a mixture of phenol and hydrogen in a H<sub>2</sub>/C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH = 60 molar ratio. All catalysts promoted high selectivity to direct deoxygenation route's products, highlighting Ni<sub>2</sub>P (94,6 % of benzene). Besides that, Ni<sub>2</sub>P e FeP were identified as the most active catalysts in the reaction.

## SUMÁRIO

<b>1.</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2.</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>4</b>
2.1.	Biomassa .....	4
2.2.	Conversão de biomassa a biocombustíveis de segunda geração.....	10
2.3.	Pirólise da biomassa.....	11
2.4.	Bio-óleo .....	13
2.5.	Beneficiamento do bio-óleo .....	15
2.5.1.	Hidrodesoxigenação de compostos fenólicos .....	19
2.6.	Fosfatos de metais de transição.....	24
2.6.1.	Propriedades e estrutura .....	24
2.6.2.	Síntese.....	27
2.6.3.	Fosfatos como catalisadores.....	33
<b>3.</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>40</b>
3.1.	Materiais .....	40
3.2.	Síntese dos fosfatos.....	40
3.3.	Caracterizações dos catalisadores .....	43
3.3.1.	Difratometria de raios X <i>in situ</i> (DRX <i>in situ</i> ).....	43
3.3.2.	Difração de raios X <i>ex situ</i> (DRX).....	45
3.3.3.	Redução a temperatura programada (TPR) .....	46
3.3.4.	Quimissorção do CO .....	47
3.4.	HDO do fenol.....	50
<b>4.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>53</b>
4.1.	Difração de raios X <i>in situ</i> .....	53
4.2.	Difração de raios X <i>ex situ</i> do $W_xP_yO_z$ e WP.....	60

<b>4.3. Redução a temperatura programada.....</b>	<b>63</b>
<b>4.4. Quimissorção de CO.....</b>	<b>69</b>
<b>4.5. Teste de avaliação catalítica.....</b>	<b>70</b>
<b>5. CONCLUSÕES .....</b>	<b>75</b>
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>77</b>
<b>APÊNDICE A: Gráficos de quimissorção de CO.....</b>	<b>84</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Produção mundial de biocombustíveis entre 2006 e 2016. Fonte: Adaptado do relatório da BP (2017).....	5
Figura 2.2 – Esquema comparativo do processamento do petróleo e da biomassa. Fonte: Adaptado de XU <i>et al.</i> (2014).....	5
Figura 2.3 – Evolução da produção brasileira de etanol. Fonte: Adaptado de ANP (2017).....	7
Figura 2.4 – Evolução da produção brasileira de biodiesel. Fonte: Adaptado de ANP (2017).....	7
Figura 2.5 – Estrutura da celulose. (Vishakha; Kishor; Sudha, 2012).....	8
Figura 2.6 – Estrutura da hemicelulose. (Vishakha; Kishor; Sudha, 2012).....	9
Figura 2.7 – Estrutura da lignina (Barta <i>et al.</i> , 2010).....	9
Figura 2.8 – Exemplos de reações presentes em processos de beneficiamento de bio-óleo. Fonte: Adaptado de Mortensen <i>et al.</i> (2011).....	18
Figura 2.9 – Possíveis mecanismos de HDO do fenol. Fonte: Adaptado de De Souza <i>et al.</i> (2015) e Teles <i>et al.</i> (2016).....	20
Figura 2.10 – Prismas triangulares das estruturas dos monofosfetos e fosfetos ricos em metal. Fonte: Oyama <i>et al.</i> (2009).....	25
Figura 2.11 – Estruturas de diversos fosfetos de metais de transição. Fonte: Adaptado de Oyama <i>et al.</i> (2009).....	26
Figura 2.12 – Estrutura do Ni <sub>2</sub> P. Fonte: Oyama <i>et al.</i> (2009).....	26
Figura 2.13 – Curvas de TPD de CO para Ni <sub>2</sub> P obtidas por Feitosa <i>et al.</i> (2016).....	27
Figura 2.14 – TPR dos fosfatos de ferro mássicos contendo diferentes razões molares metal/fósforo. Fonte: Adaptado de Wang <i>et al.</i> (2002).....	29
Figura 2.15 – TPR dos fosfatos de cobalto mássicos contendo diferentes razões molares metal/fósforo. Fonte: Adaptado de Wang <i>et al.</i> (2002).....	29
Figura 2.16 – TPR dos fosfatos de níquel mássicos contendo diferentes razões molares metal/fósforo. Fonte: Adaptado de Wang <i>et al.</i> (2002).....	30
Figura 2.17 – Difratogramas de amostras de CoxP/SiO <sub>2</sub> obtidas a partir de diferentes razões P/Co. Fonte: Adaptado de Burns <i>et al.</i> (2008).....	31
Figura 3.1 – Esquema representativo da síntese dos fosfetos até sua utilização nos testes de avaliação catalítica.....	41

Figura 4.1 – Difratoogramas de raios X da amostra $Ni_xP_yO_z$ durante sua ativação.....	53
Figura 4.2 – Difratoogramas de raios X do $Ni_2P$ para temperaturas específicas durante sua ativação.....	54
Figura 4.3 – Difratoogramas de raios X do $Mo_xP_yO_z$ durante sua ativação.....	55
Figura 4.4 – Difratoogramas de raios X do $MoP$ para temperaturas específicas durante sua ativação.....	56
Figura 4.5 – Difratoogramas de raios X do $CoP$ durante sua ativação.....	57
Figura 4.6 – Difratoogramas de raios X do $CoP$ para temperaturas específicas durante sua ativação.....	58
Figura 4.7 – Difratoogramas de raios X durante a redução do $Fe_xP_yO_z$ a $FeP$ .....	59
Figura 4.8 – Difratoogramas de raios X durante a redução do $Fe_xP_yO_z$ a $FeP$ em temperaturas específicas.....	60
Figura 4.9 – Difratoograma de raios X do $W_xP_yO_z$ .....	61
Figura 4.10 – Difratoograma de raios X do $WP$ .....	62
Figura 4.11 – TPR do $Ni_xP_yO_z$ .....	63
Figura 4.12 – TPR do $Mo_xP_yO_z$ .....	65
Figura 4.13 – TPR do $Co_xP_yO_z$ .....	66
Figura 4.14 – TPR do $Fe_xP_yO_z$ .....	67
Figura 4.15 – TPR do $W_xP_yO_z$ .....	68
Figura A.1 – Pulsos de quimissorção do CO no $CoP$ .....	84
Figura A.2 – Pulsos de quimissorção do CO no $FeP$ .....	84
Figura A.3 – Pulsos de quimissorção do CO no $MoP$ .....	85
Figura A.4 – Pulsos de quimissorção do CO no $Ni_2P$ .....	85
Figura A.5 – Pulsos de quimissorção do CO no $WP$ .....	86

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Rendimentos em massa típicos dos produtos obtidos por diferentes métodos de pirólise. Fonte: Adaptado de Bridgwater (2012).....	12
Tabela 2.2 – Composição química de bio-óleos obtidos de diversas fontes. Fonte: Adaptado de Pattiya, Sukkasi e Goodwin (2012).....	13
Tabela 2.3 – Composições típicas do petróleo e do bio-óleo de pirólise. Adaptado de Ruddy <i>et al.</i> (2014).....	16
Tabela 2.4 – Comparação entre as energias de dissociação de ligação entre compostos com ramificações alquila (R) e arila (Ar). Fonte: Adaptado de Ruddy <i>et al.</i> (2014).....	18
Tabela 2.5 – Propriedades físicas dos fosfetos de metais de transição. Fonte: Adaptado de Oyama <i>et al.</i> (2009).....	25
Tabela 2.6 – Fases cristalinas encontradas nos difratogramas a partir de cada razão molar metal/fósforo. Fonte: Wang <i>et al.</i> (2002).....	30
Tabela 2.7 – Resumo das condições operacionais utilizadas em estudos empregando fosfetos como catalisadores de hidrotratamento.....	33
Tabela 3.1 – Quantidades utilizadas na síntese dos fosfatos de metais de transição.....	42
Tabela 3.2 – Massas dos fosfatos utilizados na análise de redução à temperatura programada.....	47
Tabela 3.3 – Massas dos fosfatos utilizados na análise de quimissorção do CO.....	48
Tabela 3.4 – Massa do reator antes e após o procedimento e massa estimada de catalisador durante a análise.....	50
Tabela 3.5 – Massas e temperaturas de reativação dos catalisadores empregados nos testes de avaliação catalítica.....	51
Tabela 4.1 – Valores de diâmetro de cristalito dos catalisadores calculado por meio dos difratogramas de raios X obtidos no LNLS.....	62
Tabela 4.2 – Valores de temperatura intermediária de síntese ( $T_{is}$ ) e temperatura final de síntese ( $T_{fs}$ ) para os fosfetos empregados.....	68
Tabela 4.3 – Quantidade de CO quimissorvido e estimativa do diâmetro de cristalito.	69
Tabela 4.4 – Valores de conversão e seletividades obtidos nos testes de avaliação catalítica.....	71
Tabela 4.5 – Taxas de reação intrínsecas dos catalisadores.....	73

## NOMENCLATURA

ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
BP	British Petroleum
DRX	Difratometria de raios X
FDD	Fosfato de amônio dibásico
FID	Detector por ionização em chama
CG-FID	Cromatografia gasosa com detector por ionização em chama
HDN	Hidrodesnitrogenação
HDO	Hidrodesoxigenação
HDS	Hidrodessulfurização
ICSD	<i>Inorganic Crystal Structure Database</i>
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
NIST	<i>National Institute of Standards and Technology</i>
OPA	Orto-propilânilina
TOF	<i>Turnover frequency</i>
TPD	Dessorção à temperatura programada
TPR	Redução à temperatura programada
XPS	Espectroscopia fotoeletrônica de raios X

## LISTA DE SÍMBOLOS

$A_i^{CO}$	Áreas dos picos de quimissorção de CO
$A_{sat}$	Área média dos picos de saturação do CO
$d$	Distância entre planos atômicos
$D$	Dispersão do catalisador por DRX
$D_q$	Dispersão do catalisador por quimissorção do CO
$d_c$	Diâmetro de cristalito por DRX
$d_{cq}$	Diâmetro de cristalito por quimissorção de CO
$F_{fenol,o}$	Vazão molar de fenol alimentado no reator
$I_F$	Intensidade corrigida para fenda fixa
$I_V$	Intensidade registrada com fenda variável
$K$	Fator de forma
$m_{cat}$	Massa de catalisador
$m_{prec}$	Massa de fosfato empregada na quimissorção do CO
$m_{r,f}$	Massa do reator após ser retirado da unidade multipropósito
$m_{r,o}$	Massa do reator antes de ser acoplado à unidade multipropósito
$m_{cat}$	Massa de catalisador
$MM$	Massa molar do fosfeto
$n$	Quantidade de picos de quimissorção de CO
$n_{AM}$	numéro de átomos de metal presente na fórmula química do fosfeto
$n_{CO}$	Quantidade de CO quimissorvida no catalisador
$n_{CO}^{loop}$	Quantidade de CO presente no <i>loop</i>
$N_{fenol,f}$	Quantidade de fenol na corrente de produto
$N_{fenol,o}$	Média da quantidade de fenol na carga
$P$	Pressão
$R$	Constante universal dos gases perfeitos
$S_j$	Seletividade dos produtos de reação
$T$	Temperatura
$T_{fs}$	Temperatura final de síntese
$T_{is}$	Temperatura intermediária de síntese
$T_R$	Temperatura de reativação
$TOF_d$	Taxa intrínseca de reação por diâmetro de cristalito
$TOF_q$	Taxa intrínseca de reação por quimissorção de CO

$V_{loop}$	Volume do pulso de CO
$X_{fenol}$	Conversão do fenol
$y_{CO}$	Fração molar de CO
$W$	Massa de catalisador
$\beta$	Largura do pico a meia altura
$\lambda$	Comprimento de onda
$\Theta$	Ângulo a ser corrigido
$\Theta_{min}$	Ângulo a partir do qual foi feita a correção

# 1. INTRODUÇÃO

O aumento da industrialização ocorrido no último século impulsionou o crescimento da demanda energética, principalmente energias advindas de combustíveis fósseis, estes que ainda se mantêm como maiores fontes energéticas mundiais. (NIGAM; SINGH, 2011)

Juntamente a industrialização, o advento de novas tecnologias trouxe maior conforto à vida humana, e a manutenção deste requer elevado consumo energético. (DRESSELHAUS; THOMAS, 2001) Uma vez que é estimado um aumento populacional no mundo nas próximas décadas, torna-se necessário um planejamento bem estruturado das políticas energéticas a fim de suprir as necessidades desse aumento. Portanto, a demanda global de energia será um dos grande problemas a ser enfrentado. (UNITED NATIONS, 2017)

Os combustíveis fósseis continuarão sendo a principal fonte de energia nos próximos anos, porém, por não serem renováveis e, principalmente, devido aos efeitos negativos advindos de seu intenso uso, há políticas de incentivo para a consolidação das energias renováveis, de forma a substituir os combustíveis fósseis e contribuir para uma vida mais sustentável. (HILL *et al.*, 2006)

Diversas fontes renováveis vêm sendo estudadas a fim de aumentar o potencial de geração de energia e, conseqüentemente, torná-las economicamente mais atrativas. Entretanto, uma fonte ser renovável não exclui a possibilidade de ser causadora de danos ambientais, como é o caso da energia hidrelétrica. (DRESSELHAUS; THOMAS, 2001) O desenvolvimento de pesquisas é mais intenso em áreas relacionadas a fontes de energia que unem as duas características, fontes renováveis e ambientalmente corretas, dentre estas, a biomassa.

O vento, a incidência solar, as marés, a biomassa e muitos outros são capazes de substituir os combustíveis fósseis como matriz energética futuramente. Entretanto, o uso da biomassa não é dedicado apenas à produção de energia. Gás natural e petróleo desempenham um importante papel na produção de diversos compostos químicos por meio da petroquímica. Portanto, para a total substituição dos combustíveis fósseis torna-se necessária a utilização de uma matéria-prima capaz de gerar as mesmas moléculas

plataformas obtidas nas refinarias de petróleo, neste ponto a biomassa se destaca. (RAGAUSKAS *et al.*, 2006)

A indústria petroquímica fraciona e refina o óleo obtido na extração, a fim de gerar diversos combustíveis líquidos. Além disso, diversos produtos químicos podem ser obtidos pelo processamento desta matéria-prima. Similarmente a esta operação, o mesmo pode ser feito com a biomassa, com a vantagem desta ser renovável e mais ecoeficiente, dessa forma, as refinarias seriam substituídas pelas biorrefinarias. (XU *et al.*, 2014)

Um outro ponto positivo da utilização da biomassa é a similaridade dos compostos produzidos em refinarias e biorrefinarias, sendo os produzidos nesta última com menores teores de contaminantes, como o enxofre que é um dos grande causadores de corrosão e envenenamento de catalisadores na indústria petroquímica. Logo, enquanto diversas fontes precisam de adaptações na infra-estrutura para possibilitar o seu uso, os biocombustíveis podem utilizar da infra-estrutura já desenvolvida e implementada para os combustíveis fósseis, além de não ser necessário o ajuste das máquinas que utilizam estes combustíveis para seu funcionamento. (ALONSO; BOND; DUMESIC, 2010)

Um contraponto a respeito da utilização da biomassa consiste na concorrência de seu uso para fins energéticos e alimentícios. A biomassa de primeira geração possui tecnologia suficiente para ser implementada, inclusive já possui muitas plantas em operação ao redor do mundo. Entretanto, essa biomassa é comestível, o que gera uma competição entre seu uso final (energético ou alimentício), tornando os combustíveis advindos dessa mais cara, além de impactar nos valores da indústria de alimentos. Por fim, há ainda a competição por terras que servirão para o plantio com fins energéticos ou alimentícios. (TILMAN; HILL; LEHMAN, 2006)

A partir desse problema, surge a necessidade de desenvolver mais tecnologias para a consolidação da biomassa não comestível (de segunda e terceira geração). A biomassa de segunda geração consiste no material lignocelulósico que é encontrado em diversos vegetais, incluindo os resíduos agroindustriais e matéria orgânica advindos do processamento de diversos alimentos. Portanto, a utilização desta biomassa lignocelulósica leva a uma maior eficiência no uso de terras, além de ser uma matéria-prima barata, visto que se trata de resíduo agroindustrial. (NIGAM; SINGH, 2011) Na

busca de um mundo cada vez mais sustentável, torna-se essencial diminuir a geração de resíduos, logo, o aproveitamento desta biomassa é de extrema importância e, por isso, vem ganhando muita atenção da comunidade científica.

O processamento da biomassa pode ser realizado por rotas físicas, biológicas ou térmicas. A pirólise rápida é um dos principais processos térmicos para a conversão da biomassa em material energético e o líquido gerado neste processo, conhecido como “bio-óleo”, contém uma grande quantidade de compostos oxigenados, o que acarreta em diversas propriedades indesejadas visando o uso deste bio-óleo como combustível, por exemplo, baixa estabilidade, alta viscosidade e menor densidade energética quando comparado aos combustíveis convencionais. (BRIDGWATER, 2003)

Portanto, a utilização do bio-óleo requer uma etapa de beneficiamento. Diversos métodos têm sido estudados, dentre estes a hidredesoxigenação (HDO) que ocorre por meio de uma hidrogenação sem craqueamento da molécula, culminando na eliminação do oxigênio via liberação de H<sub>2</sub>O como subproduto da reação. (MORTENSEN *et al.*, 2011)

Catalisadores a base de metais de transição sulfetados, utilizados comercialmente em HDS e HDN, foram testados em reação de HDO e, apesar de apresentarem altos valores de conversão, sofrem desativação pela perda de átomo de enxofre. Metais nobres apresentam altas conversões e baixas desativações, porém, o elevado custo dos mesmos torna inviável sua aplicação industrial. (GONÇALVES *et al.*, 2017) Alternativamente, catalisadores a base de fosfetos de metais de transição têm sido estudados em reações de HDO de moléculas modelo do bio-óleo.

A fim de avaliar a atividade catalítica advinda apenas dos sítios metálicos, eliminando a participação do suporte na reação, este trabalho tem como objetivo estudar a atividade catalítica de fosfetos de metais de transição mássicos na reação de HDO do fenol. Para isso, foram sintetizados Ni<sub>2</sub>P, CoP, FeP, MoP e WP pelo método temperatura programada de redução (TPR) e estas fases foram confirmadas por meio de difratometria de raios X (DRX).

Por fim, utilizou-se parâmetros reacionais que resultassem na conversão de fenol em valores abaixo de 10 %, de modo que os catalisadores fossem avaliados sem efeitos de desativação, em regime cinético e suas seletividades pudessem ser comparadas.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Biomassa

Biomassa é o termo designado a toda a matéria orgânica que possa ser convertida em energia, isto inclui grãos, frutas, vegetais, resíduos agroindustriais, algas, entre outros. (BRACMORT, 2015)

No passado, a biomassa já foi bastante utilizada para gerar energia, seja para aquecimento das casas ou para a cocção dos alimentos. (MCKENDRY, 2002) Por ser uma fonte renovável de energia e reduzir os impactos ambientais advindos do uso de combustíveis fósseis, há um crescente estímulo às pesquisas que visam consolidar o uso da biomassa como uma alternativa ao petróleo, gás natural e carvão mineral. (HILL *et al.*, 2006) Isto pode ser constatado no aumento da produção dos biocombustíveis em todo o mundo. A British Petroleum - BP (2017), uma das maiores empresas do ramo de petróleo no mundo, apresentou dados a respeito da produção de biocombustíveis entre 2006 e 2016 em seu relatório estatístico a respeito da energia mundial (Figura 2.1). Como pode ser visto, o crescente aumento da produção de biocombustíveis não é um fato isolado, todas as partes do mundo vêm apresentando esse mesmo comportamento.

A biomassa apresenta-se como um potencial candidato a assumir a posição de principal matéria-prima futuramente, visto que, além de ser abundante na natureza, os combustíveis líquidos gerados a partir dessa fonte podem utilizar a mesma infraestrutura já vastamente aplicada para os combustíveis provenientes das refinarias. Já os motores de combustão interna precisariam apenas de pequenos ajustes para o funcionamento por meio do uso de biocombustíveis. O bioetanol e biodiesel inclusive já são utilizados em misturas com gasolina e diesel, respectivamente. (ALONSO; BOND; DUMESIC, 2010)

Apesar de toda a similaridade entre os combustíveis líquidos gerados a partir do petróleo e da biomassa, o processamento destas matérias-primas ocorre por diferentes reações. (XU *et al.*, 2014) A Figura 2.2 apresenta um esquema comparativo do processamento de ambos.

## Produção mundial de biocombustíveis

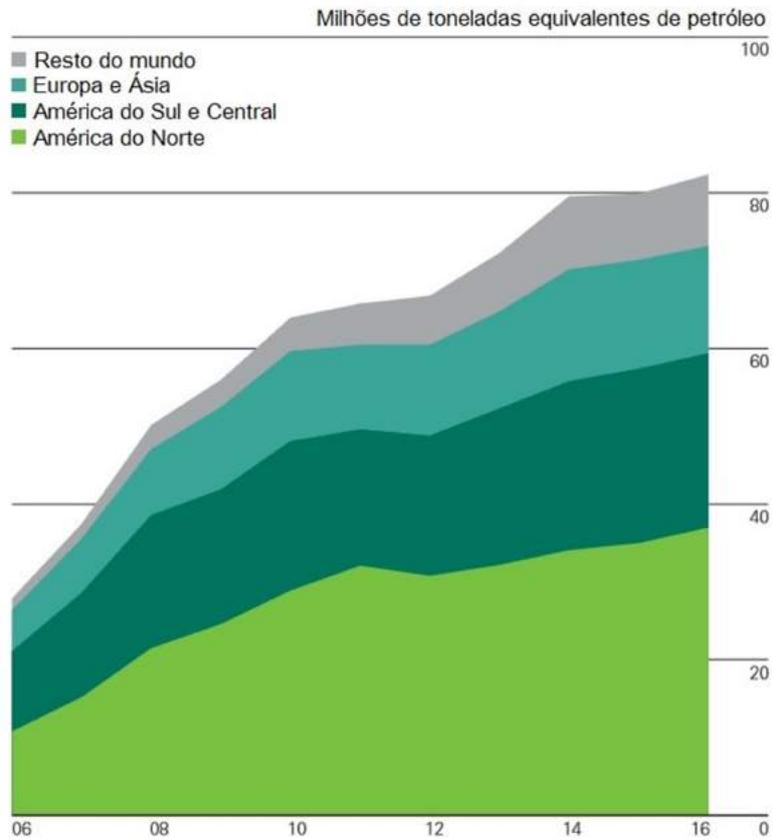


Figura 2.1 – Produção mundial de biocombustíveis entre 2006 e 2016. Fonte: Adaptado do relatório da BP (2017).

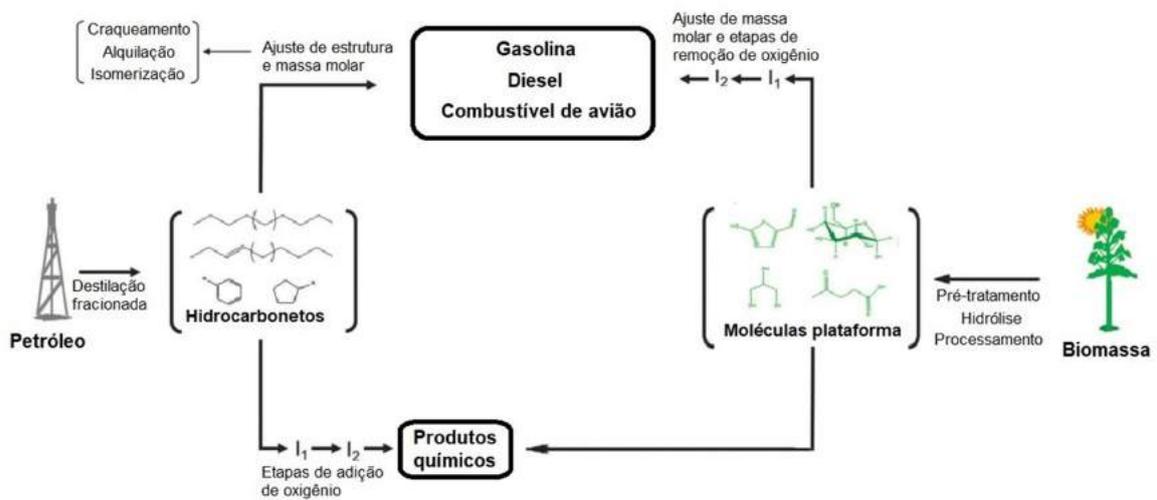


Figura 2.2 – Esquema comparativo do processamento do petróleo e da biomassa. Fonte: Adaptado de XU et al. (2014).

Outra similaridade entre a biomassa e o petróleo é a capacidade de ambos servirem de ponto de partida na produção de diversos produtos químicos de grande valor industrial. Esta característica não está presente em diversas fontes renováveis, tais como energia solar e energia eólica, porém, torna-se importante ao visar o fim do uso do petróleo. (RAGAUSKAS, 2006)

Os combustíveis gerados a partir da biomassa são categorizados em três tipos: primeira, segunda e terceira geração. A biomassa utilizada nos biocombustíveis de primeira geração consiste em substratos que também podem ser consumidos como alimentos como, por exemplo, açúcares, grãos e sementes. Este tipo de biomassa requer processos relativamente simples para a obtenção de seu produto final e já são produzidos em escala industrial. Os principais biocombustíveis líquidos de primeira geração são o bioetanol e o biodiesel. (NIGAM; SINGH, 2011)

O primeiro é produzido a partir da fermentação de açúcares extraídos de diversos plantios e do amido presente nos grãos de milho. Dados da *Renewable Fuels Association* (2018) apontam que foram produzidos 27,05 bilhões de galões de etanol no mundo em 2017, dos quais os Estados Unidos e o Brasil foram responsáveis por 84%.

A maior parte da gasolina vendida atualmente nos Estados Unidos contém etanol. É estimado que dos 143,4 bilhões de galões de gasolina vendidos no ano de 2016, 10% correspondiam a etanol puro. (U. S. ENERGY INFORMATION AGENCY, 2017) No Brasil, a partir da assinatura da resolução do Conselho Interministerial do Açúcar e do Alcool (Cima) em 4 de março de 2015, tornou-se obrigatória a adição de 27% de etanol anidro à gasolina comum. Além disso, diversos carros já possuem motores que funcionam com a utilização de álcool hidratado (presença de 4 a 5% de água) como combustível.

O biodiesel, obtido geralmente a partir da reação de transesterificação de óleos vegetais, também é bastante produzido ao redor do mundo. Similarmente ao bioetanol, o Brasil é o segundo maior produtor mundial de biodiesel, atrás apenas dos Estados Unidos. Entretanto, no caso do biodiesel, a produção brasileira apresentou uma elevada expansão ao longo dos últimos 10 anos, enquanto que no caso do bioetanol a produção brasileira já é mundialmente reconhecida desde a década de 70 devido a criação do Pró-Alcool. (ANP, 2017)

As Figuras 2.3 e 2.4 apresentam os dados retirados do Anuário Estatístico de 2017 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), no qual é avaliada a evolução da produção de bioetanol e biodiesel, entre os anos de 2007 e 2016.

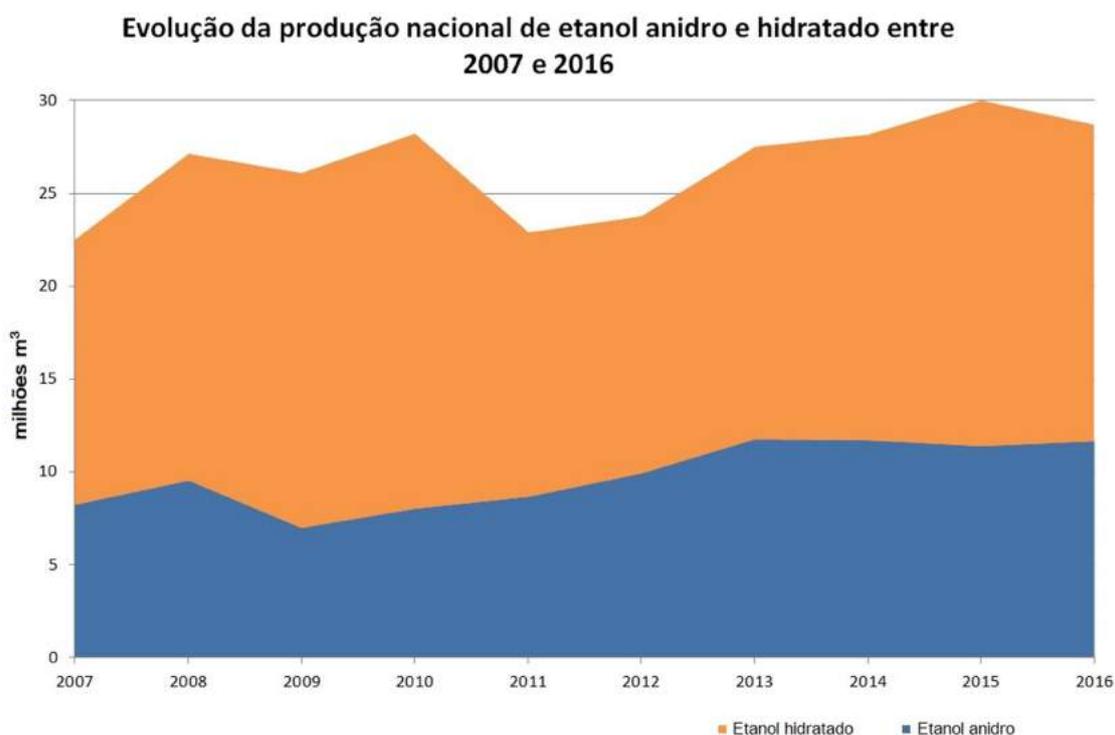


Figura 2.3 – Evolução da produção brasileira de etanol. Fonte: Adaptado de ANP (2017).

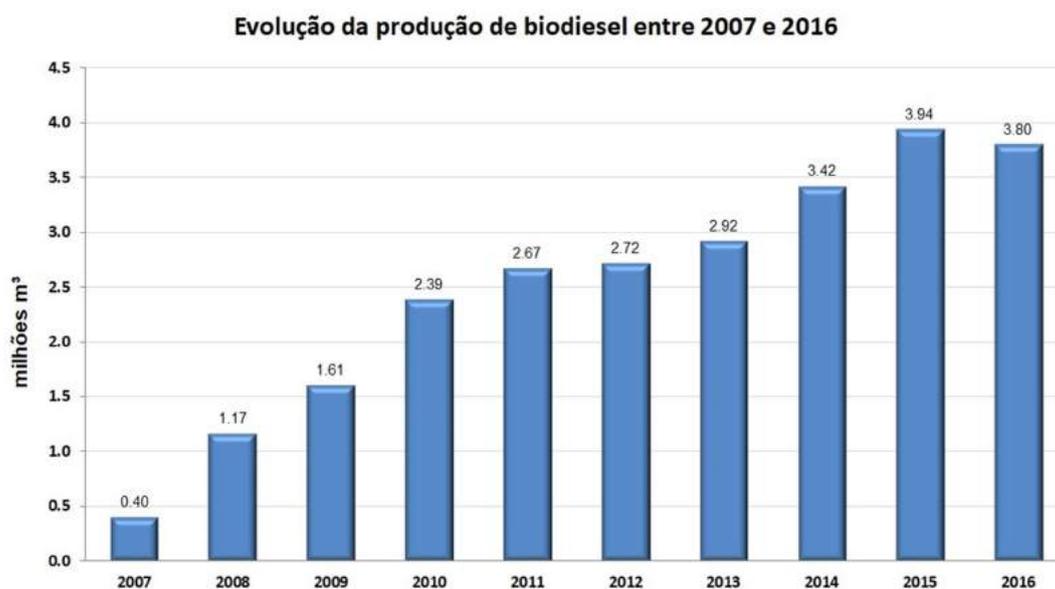


Figura 2.4 – Evolução da produção brasileira de biodiesel. Fonte: Adaptado de ANP (2017).

Pela lei 13.263/2016 que começou a valer no dia 1 de março de 2017, tornou-se obrigatória a adição de 8% de biodiesel, ao óleo diesel comercializado nos postos de abastecimento brasileiros. A meta é o aumento anual desta porcentagem até que seja atingido o valor de 10% no ano de 2019.

Apesar das diversas vantagens dos biocombustíveis líquidos de primeira geração, estes apresentam o problema ético relativo à utilização de matérias primas usadas para a alimentação da população. Esta competição eleva o preço dos biocombustíveis de primeira geração, além de impactar nos preços da indústria de alimentos. Esta competição impulsiona a busca por combustíveis advindos de fontes não alimentícias. (MOHR; RAMAN, 2013)

A biomassa usada nos combustíveis de segunda geração, também conhecida como biomassa lignocelulósica, apresenta-se como uma alternativa a este problema. Trata-se dos resíduos de vegetais cultivados para o fim alimentício ou até mesmo de plantas inteiras não comestíveis. Trata-se de uma matéria-prima de baixo custo por não competir com a indústria de alimentos, além de ser mais eficiente no que diz respeito ao uso de terras, uma vez que utilizam grande parte da biomassa na produção de compostos. (NIGAM; SINGH, 2011)

A biomassa lignocelulósica é constituída principalmente por três biopolímeros: a celulose, a hemicelulose e a lignina. Os dois primeiros são polissacarídeos formados a partir de hexoses e pentoses, respectivamente, que podem ser quebrados em cadeias simples de açúcar por meio da hidrólise ácida ou enzimática e, posteriormente, gerarem combustíveis líquidos em processos fermentativos. (MCKENDRY, 2002) As Figuras 2.5 e 2.6 ilustram as estruturas químicas da celulose e hemicelulose, respectivamente.

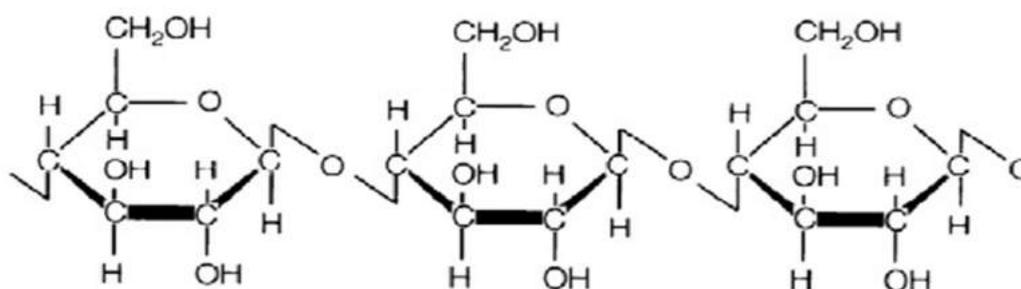


Figura 2.5 – Estrutura da celulose. (Vishakha; Kishor; Sudha, 2012)

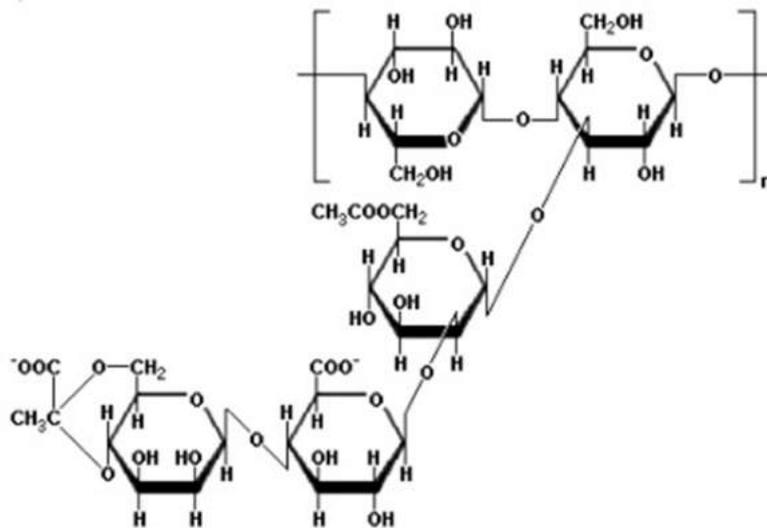


Figura 2.6 – Estrutura da hemicelulose. (Vishakha; Kishor; Sudha, 2012)

Entretanto, para o melhor aproveitamento destes polissacarídeos, há a necessidade de uma etapa de pré-tratamento, conhecida como deslignificação da biomassa, uma vez que a lignina, um biopolímero amorfo responsável pela proteção vegetal, além de não ser fermentável, dificulta a hidrólise dos polissacarídeos. (ALONSO; BOND; DUMESIC, 2010) A Figura 2.7 ilustra a estrutura química da lignina.

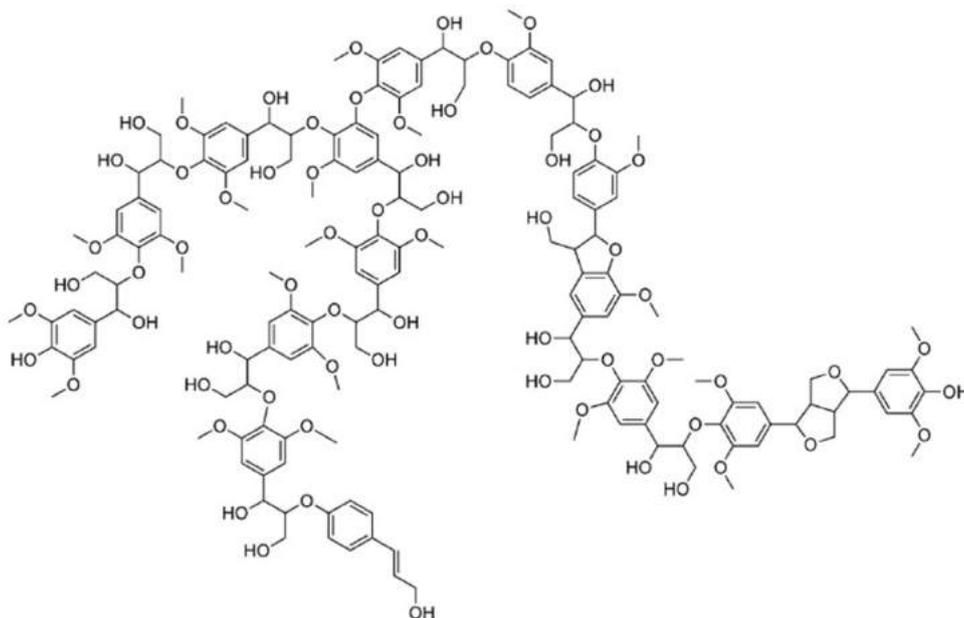


Figura 2.7 – Estrutura da lignina (Barta *et al.*, 2010).

Após a etapa de deslignificação, além de combustíveis líquidos, diversas moléculas importantes como o furfural e o ácido levulínico podem ser produzidos a partir do processamento dos polissacarídeos (celulose e hemicelulose). (ALBUQUERQUE, 2016)

Há diversos processos capazes de promover esta separação. Dentre todos, os processos de polpação são os mais utilizados comercialmente. Estes consistem na degradação da lignina em fragmentos solúveis e remoção da mesma pela separação do resíduo sólido e do líquido. (AZADI *et al.*, 2013)

O processo Kraft é o mais utilizado em escala industrial, correspondendo a cerca de 90% das plantas de polpação, e ocorre através da degradação da hemicelulose e lignina pelo uso de uma solução de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio, e consequente liberação das fibras de celulose e, por este motivo, tem seu uso ligado à indústria de papel e celulose. (DAVIS *et al.*, 2016)

Em geral, as indústrias de polpação que visam a celulose como produto final, queimam a lignina obtida para a geração de energia utilizada no funcionamento da própria planta industrial. Entretanto, a produção de lignina é 60% maior do que o necessário para gerar a energia para o processo. E apesar de todo o seu potencial, este polímero ainda é pouco utilizado na geração de produto de maior valor agregado. (RAGAUSKAS, 2014)

Entretanto, o processamento da biomassa lignocelulósica é mais difícil e de maior custo e, portanto, para que o seu uso seja economicamente viável e que seja implantado em maiores escalas, é necessário o desenvolvimento de novas tecnologias capazes de realizar o processamento desta biomassa e a conversão de suas frações de forma mais eficiente. (ALONSO; BOND; DUMESIC, 2010)

## **2.2. Conversão de biomassa a biocombustíveis de segunda geração**

A conversão da biomassa lignocelulósica ocorre, em geral, por uma rota bioquímica ou termoquímica, sendo que esta última pode ocorrer através da combustão, gaseificação, pirólise ou liquefação. (MANAYIL *et al.*, 2016)

Os processos bioquímicos são capazes de gerar diversos produtos de interesse, como o biogás gerado a partir da digestão anaeróbica de resíduos agroindustriais ou o etanol obtido a partir da fermentação de açúcares presentes nestes resíduos. (MARINHO, 2016)

A combustão da biomassa é uma das formas mais antigas de geração de energia existentes. A biomassa na sua forma mais natural é queimada com a finalidade de gerar calor que posteriormente pode ser convertido em outra forma de energia. (MCKENDRY, 2002)

A gaseificação é um processo no qual a biomassa é convertida em presença de um agente gaseificante (ar, oxigênio, água, CO<sub>2</sub>) principalmente em um gás, conhecido como gás de síntese, sendo também obtidos em menor quantidade líquido e sólido. Além do gás de síntese, uma mistura constituída por CO e H<sub>2</sub>, são formados também CO<sub>2</sub>, hidrocarbonetos mais leves e o alcatrão. Este gás, após tratamento, é utilizado como matéria-prima para produção de diversos compostos obtidos a partir do refino de petróleo. (MOLINO; CHIANESE; MUSMARRA, 2016)

A pirólise por sua vez é um processo no qual é realizada a decomposição térmica da biomassa na ausência de uma atmosfera oxidante, e resulta principalmente na produção de um líquido chamado de bio-óleo. (KAN; STREZOV; EVANS, 2016) Este bio-óleo, comumente gerado pelo método de pirólise rápida, desperta o interesse de pesquisadores pela possibilidade de sua utilização como combustível líquido. Porém, devido ao seu alto teor de água e de oxigênio, o bio-óleo apresenta alta corrosividade, baixa estabilidade térmica e química, sendo necessário que ele seja tratado para que possa ser utilizado como combustível em veículos. (MANAYIL *et al.*, 2016) A seguir, a tecnologia da pirólise rápida será discutida em maior detalhe.

### **2.3. Pirólise da biomassa**

A pirólise consiste no craqueamento da biomassa por via térmica na ausência de oxigênio e gera como produtos carvão e gás contendo vapores condensáveis a menores temperaturas. Estes vapores condensados, após o resfriamento, dão origem ao combustível líquido conhecido como bio-óleo. (BRIENS; PISKORZ; BERRUTI, 2008)

Por meio de análises termogravimétricas notou-se que o processo de pirólise ocorre em três etapas. (MASCHIO; KOUFOPANOS; LUCCHESI, 1992) A primeira

etapa consiste numa pré-pirólise, onde ocorre alguns rearranjos internos do material (eliminação de água, quebra de ligação, aparecimentos de radicais livres e formação de grupamentos funcionais carbonilas, carboxilas e hidroperóxidos). Uma pequena perda de massa é verificada devido à liberação de H<sub>2</sub>O, CO e CO<sub>2</sub>.

Na segunda etapa, conhecida como pirólise principal, ocorre a formação dos produtos gasosos do processo por meio da decomposição do sólido, sendo verificada nesta etapa a maior taxa de perda de massa. Por fim, a última etapa consiste na contínua volatização do carvão por meio das quebras de ligações C-H e C-O, tornando-o mais rico em carbono.

Ao fim da pirólise sempre são obtidos três produtos: carvão, bio-óleo e gás. Ajustes nos parâmetros de processo impactam na proporção de cada produto obtido, conforme exemplificado na Tabela 2.1. (BRIDGWATER, 2012)

Tabela 2.1 – Rendimentos em massa típicos dos produtos obtidos por diferentes métodos de pirólise. Fonte: Adaptado de Bridgwater (2012).

<b>Tipo de Pirólise</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Tempo de Residência do Vapor</b>	<b>Líquido</b>	<b>Sólido</b>	<b>Gás</b>
Rápida	500	< 2 s	75 %	12 %	13 %
Intermediária	500	10 – 30 s	50 %	25 %	25 %
Lenta	400	Horas a Dias	30 %	35 %	35 %

Conforme indicado na Tabela 2.1, o método mais utilizado visando a produção de bio-óleo é a pirólise rápida. Para garantir elevados rendimentos de bio-óleo são necessárias algumas condições operacionais específicas.

A temperatura deve ser mantida em, aproximadamente, 500 °C. Temperaturas mais baixas favorecem a produção do sólido (carvão), enquanto que temperaturas mais elevadas podem levar ao craqueamento dos compostos presentes no vapor condensável. (ZHANG; XU; CHAMPAGNE, 2010)

A fase vapor deve ter pequenos tempos de residência no reator e ser rapidamente resfriada ao sair, a fim de evitar reações secundárias e obter elevados rendimentos do bio-óleo. Por fim, há a necessidade da rápida remoção do carvão formado, uma vez que

este catalisa o craqueamento dos compostos presentes na fase vapor. (BRIDGWATER, 2012)

## 2.4. Bio-óleo

O bio-óleo é composto de uma mistura de hidrocarbonetos oxigenados contendo uma grande quantidade de água, proveniente da umidade da própria biomassa e dos produtos de reação. (BRIDGWATER, 2012)

Devido a grande quantidade de água, o bio-óleo possui baixa miscibilidade nos combustíveis convencionais. O bio-óleo também possui uma baixa estabilidade química, uma vez que possui diversas moléculas oxigenadas reativas. Durante longos tempos de estocagem do material, essas moléculas podem reagir levando até mesmo a desestabilização da emulsão e aumento da viscosidade. (MORTENSEN *et al.*, 2011) A Tabela 2.2 apresenta a composição química de bio-óleos obtidos de diferentes fontes. (PATTIYA; SUKKASI; GOODWIN, 2012)

A elevada presença de compostos oxigenados no bio-óleo conforme indicado na Tabela 2.2 implica num baixo poder calorífico do bio-óleo quando comparado aos combustíveis convencionais (50% mais baixo). (CZERNIK; BRIDGWATER, 2004)

Tabela 2.2 – Composição química de bio-óleos obtidos de diversas fontes. Fonte:  
Adaptado de Pattiya, Sukkasi e Goodwin (2012).

Composto	Porcentagem das áreas dos picos cromatográficos (%)			
	Bagaço de cana-de-açúcar	Palha de cana-de-açúcar	Talo de mandioca	Rizoma de mandioca
2-butanona	0,37	1,04	0,87	0,51
ácido fórmico	0,00	0,21	0,64	0,00
ácido acético	11,68	12,25	16,29	16,54
1-hidróxi-2-propanona	7,77	7,02	7,73	8,63
Tolueno	0,00	0,51	0,30	0,22
3-hidróxi-2-butanona	0,57	0,45	0,29	0,27
ácido propanoico	1,23	0,93	0,81	0,76
Ciclopentanona	0,42	0,78	0,55	0,46
1-hidróxi-2-butanona	1,43	1,22	0,59	0,84
3-hidroxipropanal	0,67	0,45	1,48	1,09
o-xileno	0,00	0,29	0,00	0,13
3-furaldeído	0,24	0,00	0,00	0,26

Furfural	4,73	0,21	0,37	2,31
Ciclohexanona	0,11	0,46	0,17	0,15
Estireno	0,22	0,19	0,11	0,06
3-metil-ciclopentanona	0,11	0,44	0,00	0,00
ácido butanoico	0,84	0,33	0,75	0,58
3-metil-furano	4,73	0,00	4,73	1,78
2-furanometanol	1,03	1,75	0,66	0,74
1-(acetiloxi)-2-propanona	3,33	1,28	1,21	1,29
2-metil-2-ciclopenten-1-ona	0,00	2,17	1,32	1,49
1-(2-furanyl)-etanona	0,52	0,00	0,40	0,44
2-ciclopenteno-1,4-diona	0,00	0,00	0,23	0,13
ácido pentanoico	0,21	0,16	0,00	0,00
Benzaldeído	0,42	0,56	0,47	0,27
2,5-hexanodiona	0,48	0,25	0,00	0,00
5-metil-2-furanocarboxaldeído	0,67	0,23	0,50	0,35
3-metil-2-ciclopenten-1-ona	2,24	2,29	1,50	1,58
Butirolactona	1,05	1,03	0,71	0,54
2(5H)-furanona	0,00	0,00	1,36	1,58
5-metil-2(5H)-furanona	0,00	0,00	0,44	0,33
2-hidróxi-3-metil-2-ciclopenten-1-ona	6,54	3,26	3,81	4,45
2-metil-benzofurano	0,00	1,28	0,00	0,14
Fenol	5,66	6,47	2,44	2,68
2-metóxi-fenol	1,60	4,47	2,78	4,93
2-metil-fenol	2,12	2,61	1,88	2,00
Maltol	0,00	0,38	0,41	0,38
2,6-dimetil-fenol	1,66	1,31	0,00	1,19
2,5-dimetil-fenol	0,58	0,00	2,02	0,41
Naftaleno	0,00	0,59	0,20	0,09
5-(hidróximetil)-2-furanocarboxaldeído	0,00	0,00	0,83	0,00
4-metil-fenol	5,83	3,13	2,47	2,16
3-metil-fenol	0,00	2,41	1,93	2,04
2-metóxi-4-metil-fenol	0,76	1,05	1,46	2,40
2-etil-fenol	0,00	2,21	0,00	1,04
2,3-dimetil-fenol	1,55	1,98	2,02	1,95
2,3,5-trimetil-fenol	0,19	0,31	0,29	0,27
3-etil-fenol	8,82	7,86	0,73	0,57
2,4-dimetil-fenol	0,48	0,62	0,30	0,41
4-etil-2-metóxi-fenol	2,17	2,90	1,25	2,03
2,4,6-trimetil-fenol	0,35	0,35	0,75	0,10
2-metóxi-4-vinilfenol	0,00	4,74	1,68	2,85

1-trideceno	0,70	0,61	0,64	0,00
Eugenol	0,75	0,69	1,26	2,14
2-metóxi-4-propil-fenol	0,00	0,18	0,27	0,51
1,2-benzenodiol	4,82	1,76	5,73	2,12
2,6-dimetóxi-fenol	1,58	3,16	1,78	3,67
2-metóxi-4-(1-propenil)-fenol	0,00	0,46	0,00	0,00
4-metil-1,2-benzenodiol	0,45	0,22	3,72	0,24
4-(2-propenil)-fenol	1,68	0,59	0,00	0,00
(E)-2-metóxi-4-(1-propenil)-fenol	1,13	1,96	3,33	6,19
Vanilina	2,07	1,14	3,09	2,53
Hidroquinona	2,71	1,52	1,72	0,98
1-(4-hidróxi-3-metóxi-fenil)-etanona	0,00	0,00	2,26	1,70
2,6-dimetóxi-4-(2-propenil)-fenol	0,50	0,81	1,12	2,96
4-hidróxi-3,5-dimetóxi-benzaldeído	0,00	0,00	0,86	1,01
1-(4-hidróxi-3,5-dimetóxi-fenil)-etanona	0,21	0,18	0,47	0,53
ácido n-hexadecanóico	0,00	2,27	2,03	0,00

A elevada presença de compostos oxigenados no bio-óleo conforme indicado na Tabela 2.2 implica num baixo poder calorífico do bio-óleo quando comparado aos combustíveis convencionais (50% mais baixo). (CZERNIK; BRIDGWATER, 2004)

Nota-se ainda a presença de diversos ácidos como ácido fórmico e ácido acético que são responsáveis pelo baixo valor de pH (< 3) do bio-óleo. Portanto, este possui caráter corrosivo e exige a utilização de materiais especiais nos equipamentos para o seu uso. (ZHANG; XU; CHAMPAGNE, 2010)

Portanto, apesar do elevado potencial do bio-óleo para aplicação como combustível líquido em meios de transporte, diversas barreiras ainda precisam ser superadas. Uma vez que a maioria destas barreiras estão associadas ao alto percentual de oxigênio na composição do bio-óleo, torna-se necessário desenvolver processos de beneficiamento do mesmo que visem a remoção dos átomos de oxigênio presente em seus compostos.

## 2.5. Beneficiamento do bio-óleo

A composição química do petróleo e do bio-óleo apresentam muitas diferenças, conforme indicado na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 – Composições típicas do petróleo e do bio-óleo de pirólise. Adaptado de Ruddy *et al.* (2014).

	<b>Óleo cru de petróleo (% m/m)</b>	<b>Bio-óleo de pirólise (% m/m)</b>
<b>C</b>	83-86	55-65
<b>H</b>	11-14	5-7
<b>O</b>	< 1	30-50
<b>N</b>	< 4	<0,1
<b>S</b>	< 1	<0,05
<b>Água</b>	0,1	20-30

Tais diferenças acarretam em diversas propriedades que inviabilizam o uso direto do bio-óleo como combustível de transporte e até mesmo seu processamento nas refinarias já existentes para a produção de combustíveis convencionais. (RUDDY *et al.*, 2014)

Portanto, antes de ser refinado e, finalmente utilizado nos meios de transporte, o bio-óleo tem de passar por uma ou mais etapas de beneficiamento. Estas podem ser divididas em duas categorias maiores: física e química. (BRIDGWATER, 2012)

A evaporação dos compostos voláteis do bio-óleo, principalmente da água, seguida de adição de novos solventes (inclusive com características surfactantes como o metanol e etanol) acarreta na diminuição da viscosidade e da taxa de envelhecimento do bio-óleo. Desta forma, o bio-óleo é mais facilmente filtrado para a remoção de cinzas e compostos alcalinos, além de ser manter quimicamente estável durante tempos maiores. (BRIDGWATER, 2012)

A adição de surfactante também pode auxiliar na formação de uma emulsão na mistura do bio-óleo com o diesel. Acredita-se que esta seria a forma mais simples de utilização do bio-óleo como combustível para transportes. Tal mistura já foi testada em motores e apresentou uma ótima ignição, entretanto, notou-se que os efeitos de corrosão nos motores eram maiores ao utilizar a mistura quando comparado ao uso de cada combustível separadamente. (CZERNIK E BRIDGWATER, 2004)

Existem diversos processos químicos de beneficiamento que visam, principalmente, a remoção de oxigênio dos compostos presentes no bio-óleo. A

remoção do oxigênio provoca o aumento da compatibilidade com os combustíveis convencionais, o aumento da estabilidade, a diminuição da viscosidade e o aumento do poder calorífico. (RUDDY *et al.*, 2014)

Os dois principais métodos de desoxigenação são o craqueamento catalítico e o hidrotratamento. O primeiro é mais barato que o segundo, porém, há a ocorrência de altas taxas de formação de coque em seu uso, além de levar à formação de produtos de menor qualidade (frações mais leves), tornando-o pouco atrativo frente ao hidrotratamento. (ZHANG *et al.*, 2007)

O hidrotratamento é um processo largamente empregado para a remoção de enxofre (hidrodessulfurização), de nitrogênio (hidrodesnitrogenação) e de oxigênio (hidrodesoxigenação). Muito já foi pesquisado e consolidado a respeito das reações de hidrodessulfurização e hidrodesnitrogenação, uma vez que as exigências quanto ao teor de enxofre e nitrogênio nos combustíveis fósseis têm-se tornado cada vez mais rígidas. Porém, os estudos voltados para as reações de hidrodesoxigenação são mais recentes, uma vez que os combustíveis fósseis possuem baixos teores de oxigênio, sendo o interesse em tal reação impulsionado pela busca do aproveitamento da biomassa para produção de combustível. (ARUN; SHARMA; DALAI, 2015)

A hidrodesoxigenação (HDO) é um processo catalítico em que o oxigênio é removido geralmente na forma de H<sub>2</sub>O a partir da reação com o hidrogênio alimentado no reator, o qual promove as quebras das ligações C-C ou C-O. O HDO é considerado o processo mais adequado para o beneficiamento do bio-óleo, uma vez que retém os carbonos existentes no combustível. (RUDDY *et al.*, 2014)

O beneficiamento pode ser realizado no próprio reator de pirólise ou em um reator separado que recebe a corrente de vapor condensável que sai do pirolisador. Diversas reações podem ocorrer nos processos de hidrotratamento e craqueamento catalítico. Algumas dessas reações estão representadas na Figura 2.8. (MORTENSEN *et al.*, 2011)

Dentre os compostos presentes no bio-óleo, os fenólicos são os mais difíceis de serem desoxigenados. A Tabela 2.4 traz uma comparação entre as energias de dissociação de ligação entre compostos contendo ramificações alquila e arila.

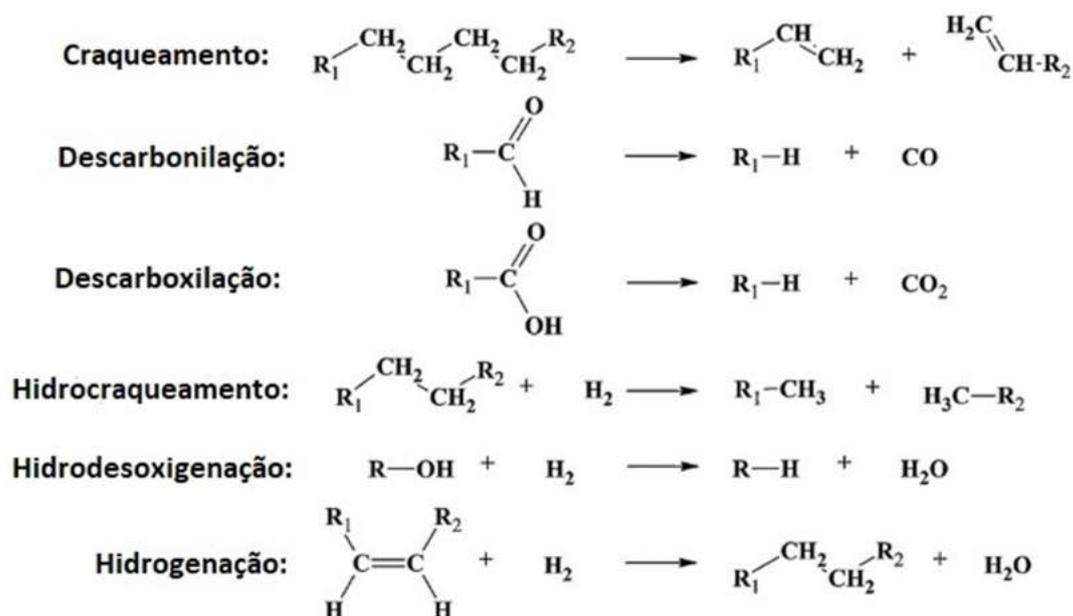


Figura 2.8 – Exemplos de reações presentes em processos de beneficiamento de bio-óleo. Fonte: Adaptado de Mortensen *et al.* (2011).

Tabela 2.4 – Comparação entre as energias de dissociação de ligação entre compostos com ramificações alquila (R) e arila (Ar). Fonte: Adaptado de Ruddy *et al.* (2014).

Tipo de ligação	Energia de dissociação de ligação (kJ mol <sup>-1</sup> )
R-OR	339
Ar-OR	422
R-OH	385
Ar-OH	468

Diferentemente dos ácidos graxos, o oxigênio presente nas moléculas fenólicas não pode ser removido por meio da liberação de CO ou CO<sub>2</sub>, sendo necessária, portanto, uma fonte de átomos de hidrogênio.

Devido a complexidade do bio-óleo, diversas pesquisas tem focado na hidrodesoxigenação de moléculas modelo representativas de diferentes frações da biomassa lignocelulósica, a fim de entender melhor os fundamentos e mecanismos do processo. O presente trabalho irá utilizar o fenol como molécula modelo, representativo

da fração lignina. A seguir, será apresentado em maior detalhe trabalhos sobre o HDO de fenol.

### 2.5.1. Hidrodesoxigenação de compostos fenólicos

Diversos catalisadores têm sido estudados nas reações de HDO do fenol. Os sulfetos metálicos foram os primeiros catalisadores usados nas reações de HDO, uma vez que estes já eram utilizados comercialmente nas reações de hidrodessulfurização e hidrodesnitrogenação do óleo bruto de petróleo.

O sulfetos metálicos apresentam altas conversões na reação de HDO de moléculas modelo do bio-óleo. Entretanto, estes catalisadores tendem a desativar devido a perda do enxofre da estrutura e o sulfeto passa a se transformar num óxido. Para que a fase ativa seja mantida, torna-se necessária uma alimentação contínua de  $H_2S$  ao sistema. Porém, esta alimentação promove a formação de subprodutos contendo enxofre na estrutura, o que é indesejado.

Isto levou à busca de catalisadores alternativos aos sulfetos metálicos como, por exemplo, a base de metais suportados.

De Souza *et al.* (2015) estudaram o efeito do tipo do suporte no desempenho de catalisadores  $Pd/SiO_2$ ,  $Pd/Al_2O_3$  e  $Pd/ZrO_2$  na reação de HDO do fenol. Estudos de DRIFTS revelaram que o mecanismo da reação envolvia a formação do tautômero do fenol (2,4-ciclohexadienona). O catalisador  $Pd/SiO_2$  favoreceu a hidrogenação do anel aromático do tautômero do fenol e produziu, preferencialmente, cicloexanona e cicloexanol. O catalisador suportado em  $ZrO_2$  promoveu a hidrogenação do grupamento carbonila devido aos sítios oxofílicos representados pelos cátions  $Zr^{4+}$  ou  $Zr^{3+}$ , resultando na formação do 2,4-cicloexadienol que é facilmente desidratado a benzeno.

Posteriormente, de Souza *et al.* (2017) expandiram o seu estudo, avaliando o comportamento de catalisadores de Pd suportado em  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $CeO_2$  e  $CeZrO_2$ . Os autores propuseram que a reação procedia pelo mecanismo de tautomerização do fenol, independentemente do tipo do suporte. Nos catalisadores contendo um suporte oxofílico ( $Pd/ZrO_2$  e  $Pd/TiO_2$ ), notou-se uma preferência pela hidrogenação do grupamento  $C=O$  levando à rota que culmina na formação do benzeno, produto majoritário nesses catalisadores. Nos outros catalisadores, notou-se uma

preferência pela hidrogenação do anel do tautômero, o que favoreceu a formação de cicloexanol e ciclohexanona como os principais produtos da reação.

Verificou-se uma perda de atividade dos catalisadores ocasionada pela forte adsorção de compostos intermediários nos sítios ativos, além do crescimento das partículas de Pd. Vale salientar que os catalisadores contendo Ce na estrutura exibiram menores valores de desativação devido a grande quantidade de vacâncias de oxigênio na estrutura. Estas vacâncias expõe mais sítios catiônicos, além de facilitar a dessorção de produtos oxigenados.

A Figura 2.9 ilustra os três mecanismos mais aceitos para a hidredesoxigenação de compostos fenólicos.

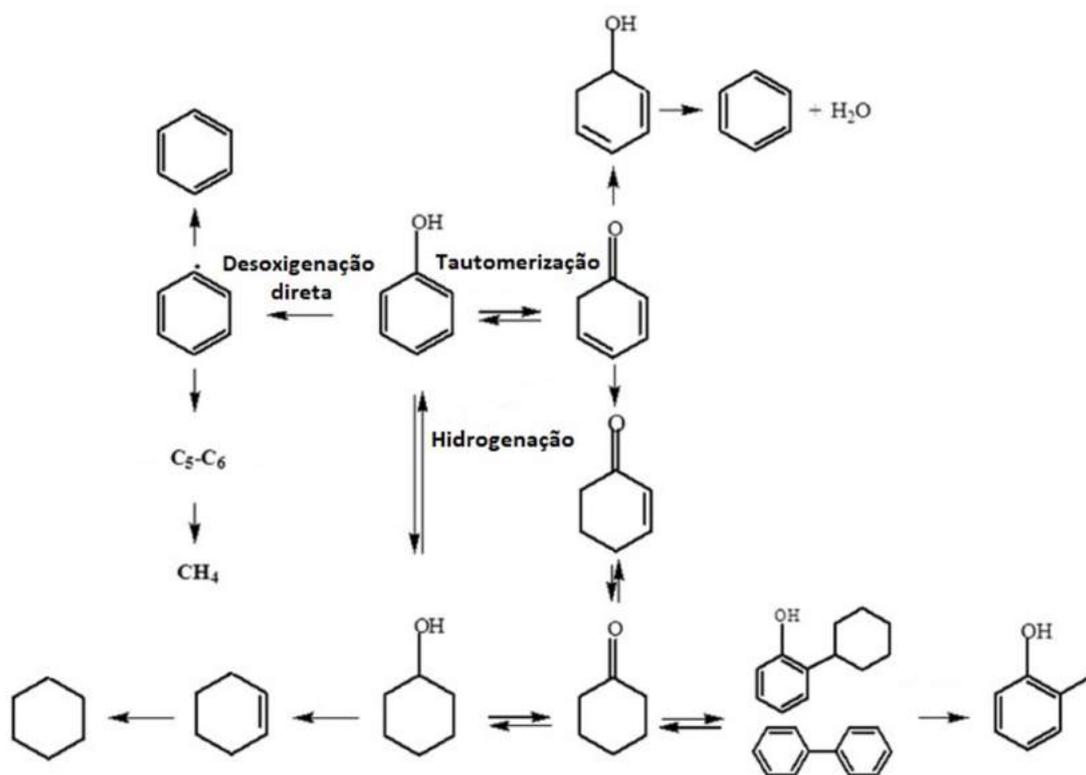


Figura 2.9 – Possíveis mecanismos de HDO do fenol. Fonte: Adaptado de De Souza *et al.* (2015) e Teles *et al.* (2016).

Barrios *et al.* (2018) compararam o comportamento dos catalisadores Pd/SiO<sub>2</sub> e Pd/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> na reação de HDO do fenol. Mais uma vez a utilização da SiO<sub>2</sub> implicou na hidrogenação do anel do tautômero do fenol. Uma vez que a nióbia também é oxofílica, esta seguiu a rota de hidrogenação da carbonila do tautômero, resultado similar aos previamente apresentados para suportes oxofílicos como a titânia e zirconia. A

temperatura de reação também foi avaliada e notou-se que temperaturas mais baixas beneficiam a hidrogenação do anel, enquanto que temperaturas mais elevadas favorecem a hidrogenação do grupamento carbonila.

Teles *et al.* (2018) estudaram a atividade de catalisadores de Pd suportados em  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  nas reações de HDO do fenol, m-cresol, anisol e guaiacol. Os produtos obtidos em todas as reações estavam de acordo com o mecanismo de tautomerização previamente proposto. Devido ao caráter oxofílico do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , este favoreceu o caminho da hidrogenação do grupamento carbonila nas reações com fenol e m-cresol, enquanto que a  $\text{SiO}_2$  favoreceu os produtos provenientes da hidrogenação do anel. Ao reagir o anisol, a reação de desmetilação foi favorecida em  $\text{SiO}_2$ , enquanto que em  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , a reação de demetoxilação foi favorecida. Na reação com o guaiacol, mesmo o catalisador suportado em niobia não conseguiu remover o grupamento hidroxila, indicando que a adsorção do reagente ocorre preferencialmente pelo oxigênio do grupamento metóxi. Entretanto, quando ocorre a desoxigenação do mesmo grupamento, a molécula desorve antes que seja realizada a desoxigenação da hidroxila.

De Souza *et al.* (2015) também exploraram a influência da morfologia da zircônia na reação de HDO do fenol. Verificou-se que o catalisador Pd/t-ZrO<sub>2</sub> (zircônia tetragonal) apresentava uma maior densidade de sítios oxofílicos do que o Pd/m-ZrO<sub>2</sub> (zircônia monoclinica). Desta forma, o Pd/t-ZrO<sub>2</sub> possui sítios ácidos suficientes para promover a desidratação do cicloexanol, resultando na formação do cicloexeno que é convertido a benzeno. Entretanto, a mesma rota não ocorre com o Pd/m-ZrO<sub>2</sub>, onde a formação de benzeno segue a rota de tautomerização do fenol. Por fim, notou-se que o Pd/t-ZrO<sub>2</sub> promoveu uma maior conversão de fenol e seletividade a benzeno.

Echeandia *et al.* (2014) verificou a atividade dos catalisadores Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd/HY, Pd/10%HY-90%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Pd/20%HY-80%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na reação de HDO do fenol solubilizado em n-octano a 250 °C, 15 bar e WHSV = 0,5 h<sup>-1</sup>. O catalisador que possuiu o melhor desempenho (63 % de conversão do fenol) foi o Pd/20%HY-80%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> devido a sua alta dispersão metálica comparado aos outros e acidez moderada. Ao utilizar o Pd/HY verificou uma alta perda de atividade do mesmo, isto indica o favorecimento de formação de coque na presença de suportes com elevada acidez.

Hong *et al.* (2009) estudaram o HDO do fenol, em fase aquosa, em catalisadores contendo 1 % (em massa) de Pt em zeólitas, alumina e sílica. A reação foi realizada a 4 MPa, com 100 mg de catalisador, WHSV = 20 h<sup>-1</sup> e temperatura de 250 °C para as zeólitas (HY, H $\beta$  e HZSM-5) e 200 °C para a alumina e sílica. Os catalisadores suportados em zeólitas levaram a produção majoritária de ciclohexano (~ 90 %), enquanto os suportados em alumina e sílica favoreceram a seletividade a cicloexanol (~ 95 %). Portanto, conclui-se que nos parâmetros de reação utilizados, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e SiO<sub>2</sub> não possuem acidez suficiente para promover a desidratação do álcool.

Além disso, verificou-se a formação de compostos bicíclicos (cicloexil-fenol, cicloexil-cicloexanona, etc.) nos catalisadores contendo zeólita. A seletividade destes na HZSM-5 (~ 1 %) foi mais baixa que nas outras zeólitas (~ 4 %), o que já era esperado devido a seletividade de forma.

Newman *et al.* (2014) estudaram o catalisador de Ru suportado em carbono, sílica, alumina e titânia contendo uma ampla faixa de dispersão na reação de HDO do fenol. As reações foram realizadas em fase líquida num reator batelada a 650 psi, 300 °C e contendo 100 mg de catalisador. Verificou-se que os catalisadores em geral favoreceram a de hidrogenação, e esta rota mostrou-se pouco influenciada pelo suporte, tamanho de poros e efeitos de morfologia.

Entretanto, verificou-se que a rota de desoxigenação direta era influenciada pelo tipo de suporte. Notou-se que o catalisador de Ru/TiO<sub>2</sub> altamente disperso foi o que mais favoreceu esta rota. Tal comportamento foi atribuído a ocorrência de *spillover* de hidrogênio no catalisador que leva a formação do Ti<sup>3+</sup>, este possui uma forte interação com o oxigênio e, por consequência, enfraquece a ligação C-O, favorecendo, desta forma, a ocorrência da hidrogenólise.

Resende *et al.* (2018) avaliaram a atividade dos catalisadores bimetálicos PdSn, PdAg, PdCu e PdZn suportados em ZrO<sub>2</sub> na reação de HDO do fenol, e compararam com o Pd/ZrO<sub>2</sub>. Notou-se que a taxa da reação de HDO diminuiu para todos os bimetálicos quando comparadas ao Pd. Além disso, verificou-se que a adição de Ag, Cu e Zn promoveram a rota da hidrogenação do anel do tautômero do fenol. O catalisador monometálico Pd/ZrO<sub>2</sub> favoreceu a hidrogenação do grupo carbonila. Com relação ao PdSn, apesar da formação da liga metálica ter promovido a hidrogenação do anel aromático, verificou-se que parte do estanho ainda estava na fase óxido mesmo após

altas temperaturas de redução. Desta forma, a presença do sítio oxofílico representado pelo cátion  $\text{Sn}^{\text{n}+}$  contribuiu para desoxigenação e formação de benzeno.

Teles *et al.* (2016) estudaram a influência do tipo do metal suportado em  $\text{SiO}_2$  na reação de HDO do fenol. Notou-se que nos catalisadores a base de Pt, Pd e Rh, a reação seguiu o caminho da hidrogenação do anel do tautômero do fenol. Já para os metais com caráter oxofílico (Ni, Co e Ru), a rota de desidroxilação do fenol também ocorreu, levando inclusive à formação de  $\text{C}_5\text{-C}_6$  e  $\text{CH}_4$ , por meio de posterior hidrogenólise.

Teles *et al.* (2017) também investigaram o comportamento de diversos metais (Pt, Pd, Rh, Ru, Ni, Co e Cu) suportados em  $\text{ZrO}_2$  na reação de HDO do fenol. Os catalisadores de Pt e Pd novamente seguiram, preferencialmente, o mecanismo de hidrogenação do anel do tautômero do fenol. Já nos catalisadores de Rh, Ru, Ni e Co, foi observada uma elevada formação de  $\text{C}_5\text{-C}_6$  e  $\text{CH}_4$ , indicando a ocorrência do mecanismo de desidroxilação direta do fenol. O Cu não demonstrou atividade nas condições da reação (1 atm, 300 °C e fase gasosa).

Mortensen *et al.* (2013) estudou o comportamento de 22 catalisadores na reação de HDO do fenol em um reator batelada a 100 bar e 275 °C. Encontrou-se a seguinte ordem de atividade dos catalisadores:  $\text{Ni/ZrO}_2 > \text{Ni-V}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2 > \text{Ni-V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2 > \text{Ru/C} > \text{Ni/Al}_2\text{O}_3 > \text{Ni/SiO}_2 \gg \text{Pd/C} > \text{Ni/MgAl}_2\text{O}_4 > \text{Ni/CeO}_2\text{-ZrO}_2, \text{Ni/CeO}_2 > \text{Pt/C} \gg \text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3, \text{NiO-MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3, \text{NiCu/SiO}_2 > \text{Cu/SiO}_2 > \text{Co/SiO}_2 > \text{Ni/C} > \text{Fe/SiO}_2, \text{MnO/C}, \text{WO}_3/\text{C}, \text{V}_2\text{O}_5/\text{C}, \text{CoO-MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Notou-se que os catalisadores seguiam a rota de hidrogenação do anel aromático, seguida de desidratação do cicloexanol. O níquel como fase ativa apresentou os melhores resultados quando utilizado em suportes óxidos, entretanto, quando suportado em carbono apresentou um dos piores resultados. Apesar disso, Ni/C apresentou uma alta atividade para a desoxigenação do cicloexanol, portanto, conclui-se que os suportes óxidos participam na ativação do fenol previamente a sua hidrogenação.

Em contrapartida, os metais nobres apresentaram alta atividade quando suportados em carbono. Tal comportamento indica que os mesmos são capazes de ativar o fenol por si só, por meio de interação com o anel aromático.

Os catalisadores de metais de transição são ativos e seletivos para a desoxigenação, entretanto, além de possibilitar a ocorrência de reações secundárias,

tendem a formar grandes quantidades de coque na superfície, levando a sua desativação em longos tempos de reação. Catalisadores alternativos como carbetos e fosfetos de metais de transição apresentam-se como uma boa alternativa, uma vez que possuem baixo custo e apresentam uma boa resistência a desativação nas reações de hidrotratamento.

O uso de fosfetos de metais de transição na reação de HDO de compostos fenólicos será melhor discutido na seção 2.6.3 do presente trabalho.

## **2.6. Fosfetos de metais de transição**

### **2.6.1. Propriedades e estrutura**

O fósforo é capaz de reagir com diversos elementos da tabela periódica, formando um grupo de compostos conhecidos como fosfetos. Ao reagir com os metais alcalinos e alcalinos-terrosos são formadas ligações iônicas, enquanto que a reação com metais de transição pode dar origem à ligações metálicas ou covalentes. (OYAMA, 2003)

Os fosfetos de metais de transição podem ser classificados de várias maneiras, dentre elas, pela razão metal/fósforo (M/P). Quando possuem razão  $M/P < 1$  são chamados de ricos em fósforo, para razão  $M/P = 1$  recebem o nome de monofosfetos e para razão  $M/P > 1$  recebem a nomenclatura de fosfetos ricos em metal. (STINNER; PRINS; WEBER, 2001)

Os monofosfetos e fosfetos ricos em metal possuem propriedades similares aos carbetos, nitretos, boretos e silicetos. Tratam-se de materiais que possuem alta condutividade elétrica e térmica, possuem elevada dureza, elevadas estabilidades química e térmica, além de altos valores de susceptibilidade magnética. Portanto, combinam propriedades de materiais metálicos e cerâmicos. A Tabela 2.5 ilustra valores encontrados para algumas propriedades físicas dos fosfetos. (OYAMA *et al.*, 2009)

Apesar das semelhanças entre fosfetos, carbetos e nitretos, enquanto que os dois últimos formam ligas intersticiais, ou seja, o átomo não metálico ocupa a posição intersticial entre átomos metálicos, o mesmo não ocorre nos fosfetos, devido ao elevado raio atômico do fósforo (0,109 nm) em relação aos raios atômicos do carbono (0,071 nm) e do nitrogênio (0,065 nm).

Tabela 2.5 – Propriedades físicas dos fosfetos de metais de transição. Fonte: Adaptado de Oyama *et al.* (2009).

Propriedades cerâmicas		Propriedades metálicas	
Ponto de fusão (K)	1100-1800	Resistividade elétrica ( $\mu\Omega.cm$ )	900-25000
Microdureza ( $kg/mm^2$ )	600-1100	Susceptibilidade magnética (10 <sup>6</sup> emu/mol)	110-620
Calor de formação (kJ/mol)	30-180	Capacidade calorífica (J/mol.K)	20-50

No caso dos fosfetos, são formados prismas triangulares em que o fósforo ocupa a posição central do prisma e os átomos metálicos ocupam os vértices. No caso de fosfetos ricos em metal, os átomos de fósforo passam a ser coordenados por nove átomos metálicos, numa estrutura em que os átomos adicionais ocupam as faces verticais do prisma. A Figura 2.10 ilustra a formação dos prismas triangulares para monofosfetos e fosfetos ricos em metal. A forma como estes prismas se agrupam dá origem à estrutura dos fosfetos de metais de transição. A Figura 2.11 apresenta o exemplo da estrutura de alguns dos fosfetos de metais de transição. (OYAMA *et al.*, 2009)

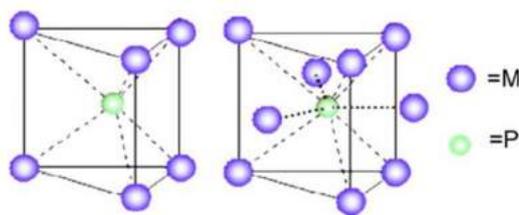


Figura 2.10 – Prismas triangulares das estruturas dos monofosfetos e fosfetos ricos em metal. Fonte: Oyama *et al.* (2009).

O  $Ni_2P$  apresenta dois sítios de Ni conforme apresentado na Figura 2.12 (Oyama *et al.* (2009)). Os sítios Ni(1) são rodeados por 4 átomos de P e 8 átomos de Ni mais distantes numa estrutura conhecida como *quase* tetraédrica. Já os sítios Ni(2) são rodeados por 5 átomos de P e 6 átomos de Ni mais distantes, numa estrutura conhecida como piramidal quadrado.

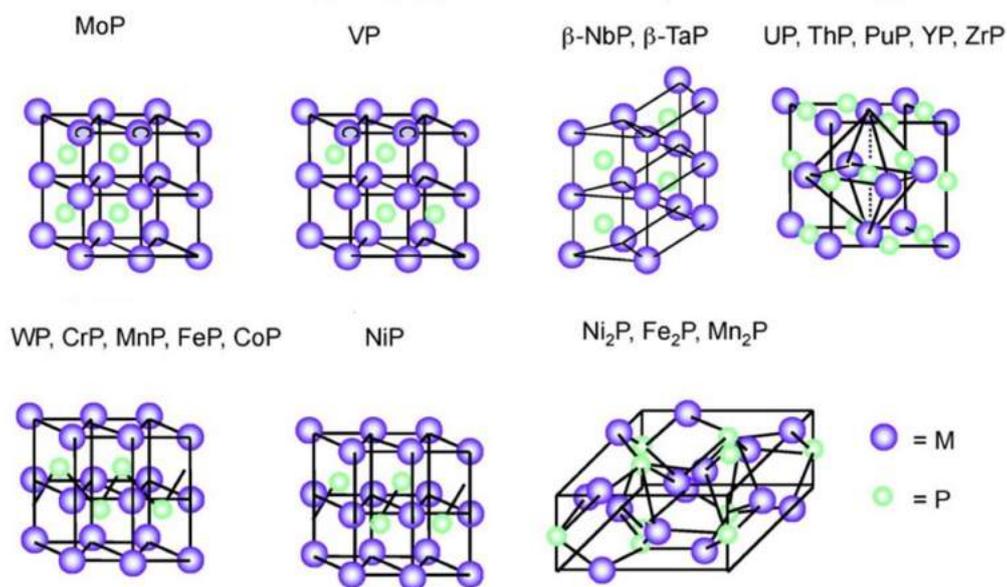


Figura 2.11 – Estruturas de diversos fosfetos de metais de transição. Fonte: Adaptado de Oyama *et al.* (2009).

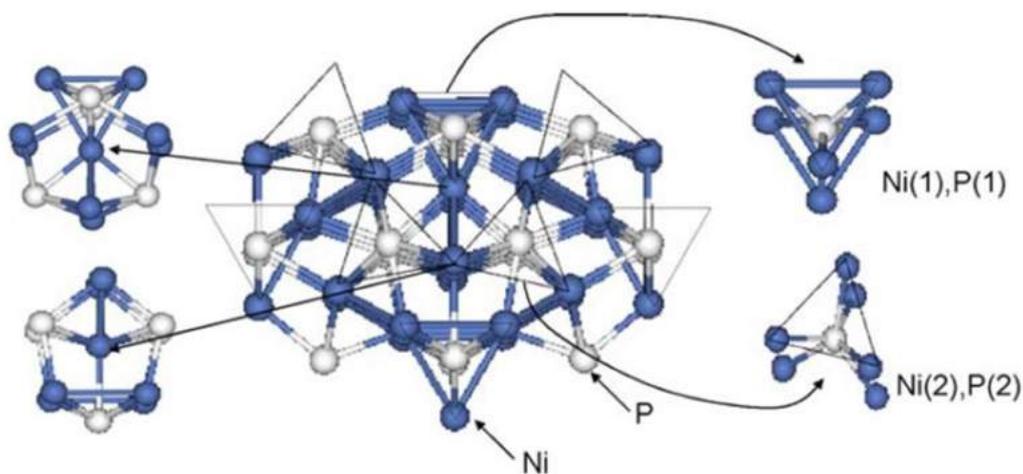


Figura 2.12 – Estrutura do  $\text{Ni}_2\text{P}$ . Fonte: Oyama *et al.* (2009).

Visando entender as diferenças entre os sítios Ni(1) e Ni(2), Feitosa *et al.* (2016) realizaram análises de dessorção a temperatura programa (TPD) de CO em catalisadores  $\text{Ni}_2\text{P}$  (Figura 2.13). Os autores notaram que os picos obtidos poderiam ser divididos em dois, após o tratamento dos dados. Segundo eles, o mecanismo de adsorção ocorre por meio de retrodoação de elétrons, portanto, espera-se que sítios ativos contendo mais elétrons promovam adsorção mais forte com a molécula de CO. Portanto, o primeiro

pico de dessorção corresponderia ao sítio Ni(2), visto que este é mais eletropositivo, já o pico em maiores temperaturas estaria relacionado ao sítio Ni(1). Portanto, a partir da deconvolução dos picos, torna-se possível calcular a proporção entre os diferentes sítios.

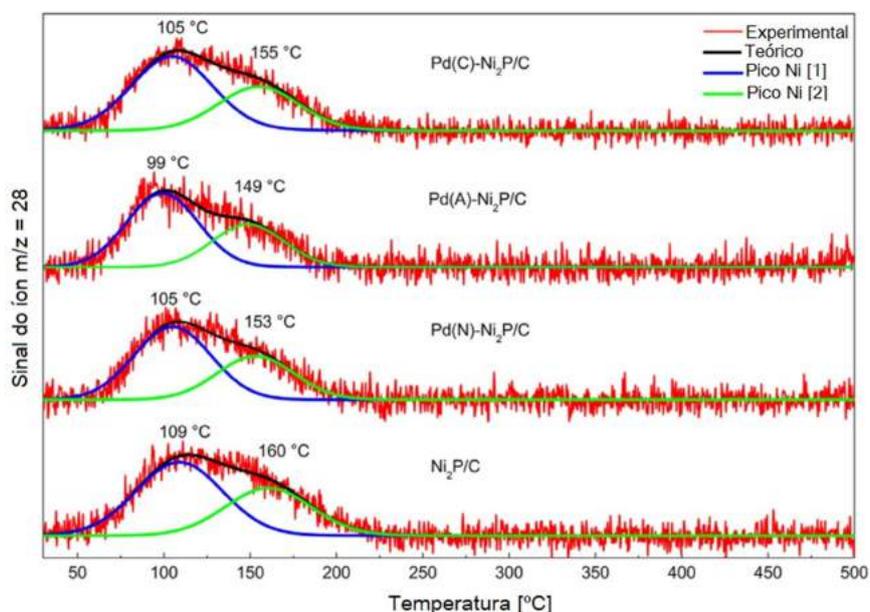


Figura 2.13 – Curvas de TPD de CO para Ni<sub>2</sub>P obtidas por Feitosa *et al.* (2016).

Oyama (2003) reportou valores de quimissorção de CO em fosfetos mássicos. Para o MoP foi apresentado um valor de 15  $\mu\text{mol g}^{-1}$ , baixos valores foram registrados para o Ni<sub>2</sub>P e CoP (4  $\mu\text{mol g}^{-1}$  e 3  $\mu\text{mol g}^{-1}$ , respectivamente) e para o WP obteve-se um valor de 10  $\mu\text{mol g}^{-1}$ . Peroni *et al.* (2016) também estudou a quimissorção de CO em MoP e Ni<sub>2</sub>P, no caso do MoP detectou-se um valor de 10  $\mu\text{mol g}^{-1}$ , enquanto que para a análise com Ni<sub>2</sub>P não foi possível detectar a quimissorção.

## 2.6.2. Síntese

Segundo Stinner (2001 apud FEITOSA, 2016) há diversas formas de síntese para os fosfetos, dentre as quais: reação direta entre fósforo e metal, eletrólise de sais fundidos, reação de metátese, deposição química a vapor, deposição eletrolítica e não-eletrolítica e redução de precursores (fosfatos ou fosfitos) à temperatura programada (TPR).

O método de redução à temperatura programada é o mais utilizado na literatura, dada a sua simplicidade, baixo custo dos reagentes usados e baixa toxicidade em

relação aos reagentes e produtos gerados. Em geral, a síntese por este método ocorre pela redução de um fosfato em presença de um fluxo de H<sub>2</sub>. (ALBUQUERQUE, 2016)

A técnica da síntese por meio de TPR consiste inicialmente na combinação de duas soluções, uma fonte de fósforo (geralmente fosfato de amônio dibásico) e uma fonte de metal (em geral, nitratos ou sais metálicos de amônio). Em seguida, ocorre uma etapa de secagem desta solução gerada, seguida pela calcinação do material gerado, o que resulta no fosfato do metal de transição. Por fim, a etapa de ativação ocorre mediante a redução do fosfato em atmosfera de H<sub>2</sub> com programação de temperatura. Quando deseja-se suportar o fosfeto, impregna-se o suporte com a solução obtida previamente a etapa de secagem, e as etapas seguintes seguem a mesma metodologia reportada para os catalisadores mássicos.

Wang e colaboradores (2002) estudaram a influência da razão metal/fósforo na síntese dos fosfetos de ferro, cobalto e níquel mássicos. Foi empregada a metodologia de síntese por TPR partindo-se do fosfato de amônio dibásico e dos nitratos de cada um dos metais estudados. Após a mistura das soluções contendo os precursores, foi feita a secagem a 120 °C durante 3h, seguida da calcinação a 500 °C por 6h. A etapa de ativação do catalisador foi realizada num reator de quartzo que foi aquecido a uma taxa de 1 °C/min com uma vazão de 1500 ml/min de H<sub>2</sub> para cada grama de catalisador. Esta etapa de ativação foi realizada utilizando um espectômetro de massas acoplado na saída do reator, e monitorando o sinal do íon m/z = 18 (sinal de H<sub>2</sub>O). As Figuras 2.14, 2.15 e 2.16 mostram os sinais de H<sub>2</sub>O detectados para os fosfetos de ferro, cobalto e níquel, respectivamente. Ao fim da ativação, os catalisadores foram resfriados a temperatura ambiente e submetidos a um fluxo de 0,5% O<sub>2</sub>/He durante 2h para que, após essa etapa de passivação, fossem analisados no difratômetro de raios X (DRX).

Nota-se que as razões molares metal/fósforo afetam significativamente os perfis de formação de água. Além disso, a análise de DRX mostrou que diferentes fases foram obtidas em função da razão molar metal/fósforo. A Tabela 2.6 traz informações a respeito das fases obtidas.

Com base na Tabela 2.6, nota-se que a razão M/P experimental dos fosfetos obtidos tende a ser maior ou igual às razões nominais da síntese. Os autores atribuem estes resultados à sublimação do fósforo durante a etapa de calcinação, ou até mesmo devido à formação de fosfina (PH<sub>3</sub>) durante a etapa de ativação do catalisador.

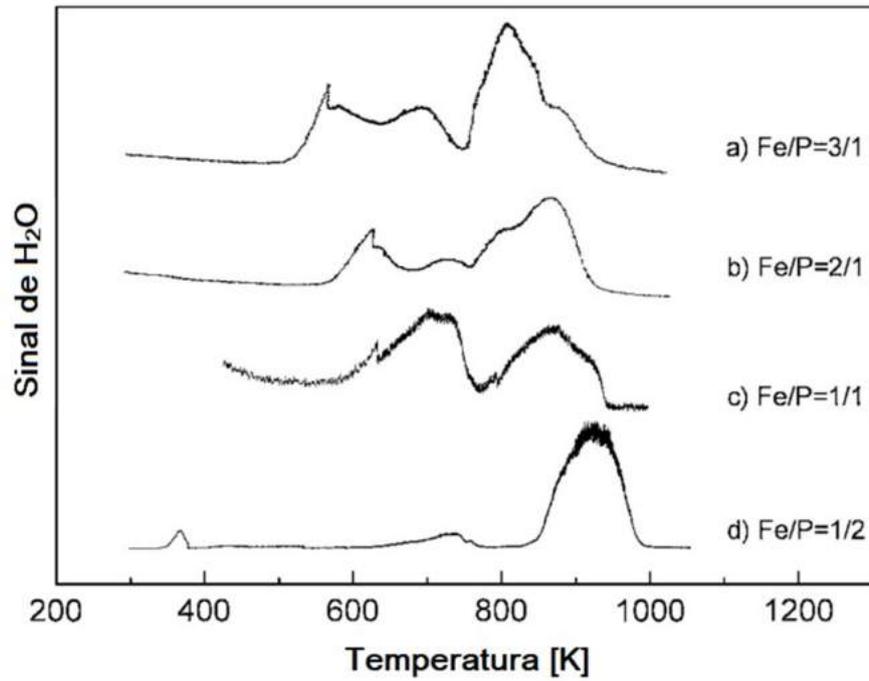


Figura 2.14 – TPR dos fosfatos de ferro mássicos contendo diferentes razões molares metal/fósforo. Fonte: Adaptado de Wang *et al.* (2002)

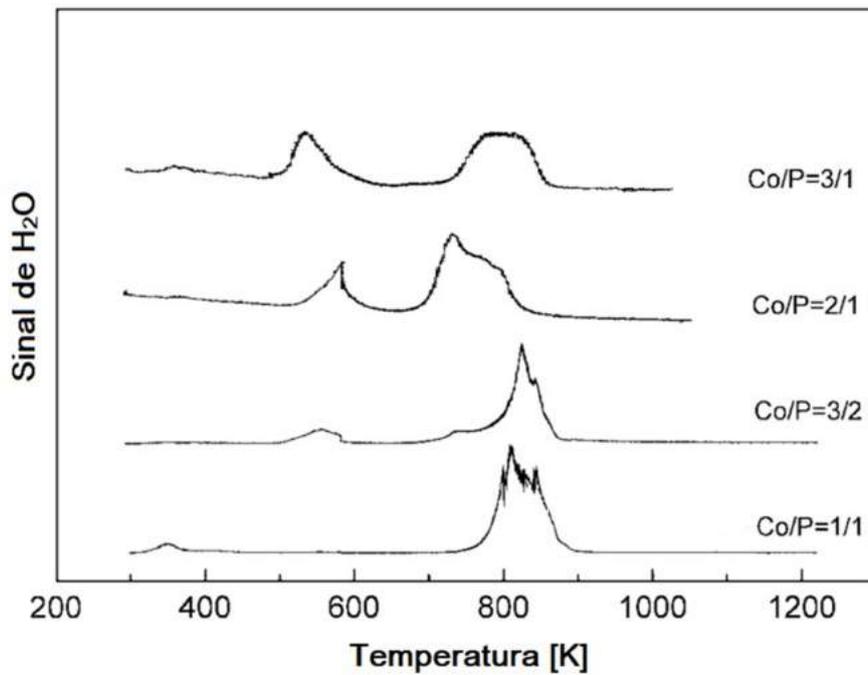


Figura 2.15 – TPR dos fosfatos de cobalto mássicos contendo diferentes razões molares metal/fósforo. Fonte: Adaptado de Wang *et al.* (2002)

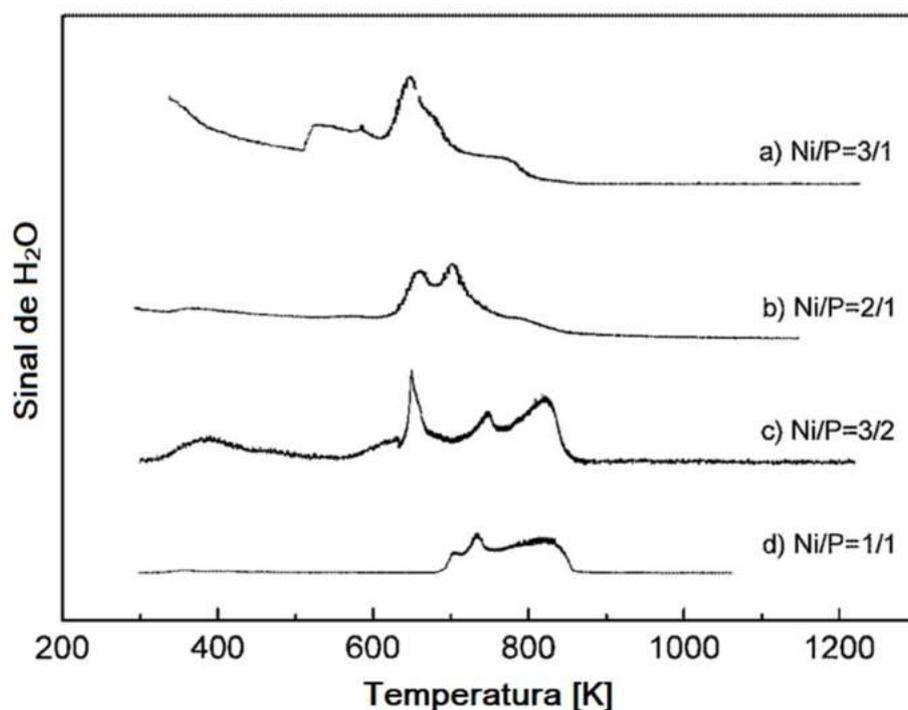


Figura 2.16 – TPR dos fosfatos de níquel mássicos contendo diferentes razões molares metal/fósforo. Fonte: Adaptado de Wang *et al.* (2002)

Tabela 2.6 – Fases cristalinas encontradas nos difratogramas a partir de cada razão molar metal/fósforo. Fonte: Wang *et al.* (2002).

Razão Metal/fósforo	Fases cristalinas detectadas		
	Fe	Co	Ni
3/1	Fe <sub>3</sub> P	Co <sub>2</sub> P	Ni <sub>3</sub> P
2/1	Fe <sub>2</sub> P	Co <sub>2</sub> P	Ni <sub>2</sub> P
3/2	-	Co <sub>2</sub> P	Ni <sub>2</sub> P
1/1	Fe <sub>2</sub> P	CoP	Ni <sub>2</sub> P
1/2	FeP	-	-

Outro ponto notado são os picos de redução presentes em menores temperaturas nos TPR's dos fosfatos com maior proporção M/P (vide Figuras 2.14, 2.15 e 2.16). Estes picos corresponderiam à redução de óxidos metálicos para razões de síntese M/P mais elevadas. Tal argumento é pertinente, visto que nas amostras em que foram empregadas maiores quantidades de fósforo a intensidade dos picos a temperaturas mais baixas diminui, ou estes picos até mesmo desaparecem.

Burns *et al.* (2008) realizaram um estudo semelhante no qual foi investigada a fase cristalina obtida em catalisadores de fosfeto de cobalto suportados em SiO<sub>2</sub> variando a razão P/Co. A Figura 2.17 apresenta os difratogramas obtidos para cada material sintetizado.

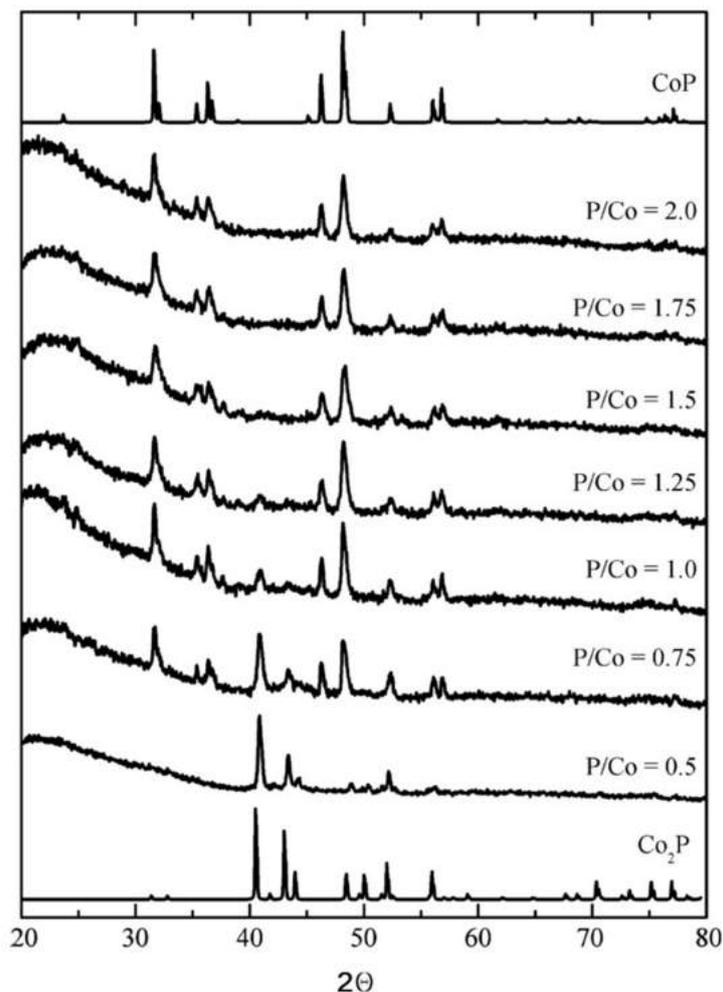


Figura 2.17 – Difratogramas de amostras de Co<sub>x</sub>P/SiO<sub>2</sub> obtidas a partir de diferentes razões P/Co. Fonte: Adaptado de Burns *et al.* (2008).

Nota-se que para valores de P/Co igual ou superiores a 1,5, somente a fase CoP é formada, indicando novamente a necessidade da adição de um excesso de fósforo. Para razões P/Co entre 0,75 e 1,25, uma mistura das fases CoP e Co<sub>2</sub>P foi obtida. O catalisador com razão P/Co = 0,5 apresentou apenas a fase Co<sub>2</sub>P.

Portanto, dependendo da fase desejada do catalisador, torna-se necessária a inserção de excesso de fósforo na síntese.

As sínteses de fosfetos de metais de transição por meio do TPR são realizadas a temperaturas elevadas. Os grupos de Oyama, Prins e Lercher reportam temperaturas de redução na faixa de 550-700 °C. Diversos trabalhos têm sido reportados na literatura visando a diminuição desta temperatura, a fim de evitar o fenômeno de sinterização das partículas.

Bui *et al.* (2012) apresentaram uma metodologia de obtenção de fosfetos suportados a partir do TPR de fosfitos. Houve uma diminuição da temperatura de ativação, porém, a maior redução foi de apenas 40 °C, no caso do MoP. Apesar disso, notou-se um aumento na área específica dos catalisadores ao utilizarem fosfitos como precursores. Porém, ao estudar a atividade de todos os catalisadores frente a reação de hidredesoxigenação (HDO) do 2-metiltetraidrofurano, a conversão do mesmo e seletividade para os produtos não seguiu nenhuma tendência, indicando que a escolha entre diferentes precursores não se traduzia necessariamente numa melhora de atividade catalítica.

Os métodos reportados que apresentaram maiores reduções na temperatura de síntese dos fosfetos foram redução com PH<sub>3</sub>, reportado por Yang, Liang e Prins (2006), e a reação do P<sub>4</sub> com o metal em sua forma metálica, proposto por Carencio *et al.* (2008). Foram obtidos os fosfetos de níquel com 150 e 100 °C, respectivamente. Porém, estes métodos envolvem reagentes de alta periculosidade.

Teixeira da Silva *et al.* (2011) propuseram um método capaz de reduzir em cerca de 230 °C a síntese do fosfeto de níquel suportado em sílica. Este método consiste na adição de pequenas quantidades de paládio ao fosfato de níquel. O Pd promove o efeito de *spillover* do hidrogênio, em que as moléculas de hidrogênio são quimissorvidas e dissociadas na superfície do metal nobre e, em seguida há a migração desse hidrogênio para a superfície do fosfato, promovendo a sua redução. Uma vez que o hidrogênio atômico possui maior reatividade que o hidrogênio molecular, há a diminuição da temperatura de redução do fosfato. Ao fim da redução, o Pd é completamente recoberto pelo fosfeto formado e, portanto, atua somente na redução da temperatura de ativação do fosfeto.

Por fim, vale destacar que os fosfetos de metais de transição são materiais pirofóricos, ou seja, são rapidamente oxidados quando em contato com a atmosfera, sendo esta reação fortemente exotérmica. Portanto, estes catalisadores têm de ser

passivados ou protegidos antes de serem armazenados ou levados a alguma etapa de caracterização. A passivação consiste na passagem de uma corrente contendo O<sub>2</sub> altamente diluído pelo catalisador, na temperatura ambiente. É formada uma fina camada superficial de óxido, a qual pode ser posteriormente removida pela passagem de uma corrente de H<sub>2</sub> para a redução desta camada e regeneração do fosfeto. A outra maneira seria proteger o catalisador através da imersão em solvente.

### 2.6.3. Fosfetos como catalisadores

A Tabela 2.7 apresenta um resumo das condições operacionais utilizadas em alguns dos trabalhos reportando o uso de fosfetos como catalisadores na literatura.

Sweeny, Rohrer e Brown (1958) foram os primeiros a empregar um fosfeto de metal de transição como catalisador heterogêneo. Na ocasião, estudou-se a redução de nitrobenzeno para anilina, em corrente de hidrogênio, numa faixa de temperatura de 340-420 °C e a pressão atmosférica. Na década de 70 e 80 foram apresentados mais alguns trabalhos utilizando fosfetos de metais de transição como catalisadores. Entretanto, este grupo de materiais começou a ser explorado mais intensamente na catálise no fim da década de 90. (ALBUQUERQUE, 2016)

Tabela 2.7 – Resumo das condições operacionais utilizadas em estudos empregando fosfetos como catalisadores de hidrotratamento.

<b>Autores</b>	<b>Catalisadores</b>	<b>Reações</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Pressão</b>
Sweeny, Rohrer e Brown (1958)	Ni <sub>2</sub> P	Redução do nitrobenzeno	340-420	1 atm
Li, Dhandapani e Oyama (1998)	MoP	HDN da quinolina	370	3,1 MPa
Stinner, Prins e Weber (2000)	MoP	HDN da orto- propilanilina	370	3,0 MPa
Clark, Li e Oyama (2001)	WP, WS <sub>2</sub> , WC, W <sub>2</sub> N e NiMoS/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	HDS do dibenzotiofeno e HDN da quinolina	370	3,1 MPa

Oyama <i>et al.</i> (2003)	Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub> , WP, MoP, CoP/SiO <sub>2</sub> e Fe <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub>	HDS do dibenzotiofeno e HDN da quinolina	370	3,1 MPa
Whiffen e Smith (2010)	MoO <sub>2</sub> , MoO <sub>3</sub> , MoS <sub>2</sub> e MoP	HDO do 4-metilfenol	350	4,4 MPa
Li, Wang e Chen (2011)	Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub> , MoP/SiO <sub>2</sub> e NiMoP/SiO <sub>2</sub>	HDO do anisol	300	1,5 MPa
Zhao <i>et al.</i> (2011b)	Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub> , Co <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub> , Fe <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub> , MoP/SiO <sub>2</sub> e WP/SiO <sub>2</sub>	HDO do guaiacol	200-300	1 atm
Wu <i>et al.</i> (2013)	Ni <sub>2</sub> P/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ni <sub>2</sub> P/ZrO <sub>2</sub> e Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub>	HDO do guaiacol	300	1 atm
Gonçalves <i>et al.</i> (2017a)	Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub>	HDO do o-cresol, m-cresol e p-cresol	250-340	1,6-3,2 MPa
Gonçalves <i>et al.</i> (2017b)	Ni/SiO <sub>2</sub> , Ni/ZrO <sub>2</sub> , Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub> e Ni <sub>2</sub> P/ZrO <sub>2</sub>	HDO do m-cresol	340	4 MPa
Gonçalves <i>et al.</i> (2019)	Ni <sub>2</sub> P/ZrO <sub>2</sub> e Ni <sub>12</sub> P <sub>5</sub> /ZrO <sub>2</sub>	HDO do m-cresol	340	4 MPa
Boullousa-Eiras <i>et al.</i> (2014)	MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> , Mo <sub>2</sub> C/TiO <sub>2</sub> , Mo <sub>2</sub> N/TiO <sub>2</sub> e MoP/TiO <sub>2</sub>	HDO do fenol	350-400	25 bar
Yu <i>et al.</i> (2018)	Ni <sub>2</sub> P e Ni <sub>3</sub> P	HDO do fenol, catecol e o-cresol	150-350	4 MPa
Li <i>et al.</i> (2017)	Pd/SiO <sub>2</sub> , Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub> e Pd-Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub>	HDO do fenol	220	2 MPa
Berenguer <i>et al.</i> (2016)	Ni <sub>2</sub> P/Al-SBA-15, Ni <sub>2</sub> P/m-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ni <sub>2</sub> P/CMK-3, Co <sub>2</sub> P/Al-SBA-15, Co <sub>2</sub> P/m-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Co <sub>2</sub> P/CMK-3, MoP/Al-SBA-15, MoP/m-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e MoP/CMK-3	HDO do fenol	220	40 bar

Li, Dhandapani e Oyama (1998) reportaram pela primeira vez o uso do método TPR para sintetizar uma única fase de MoP, a fim de estudar o seu uso como catalisador

para hidrodessulfurização (HDS) na presença de compostos sulfetados. A reação foi realizada com uma corrente contendo dibenzotiofeno, quinolina e benzofurano durante 60h a fim de estudar sua estabilidade. Notou-se que após ser atingido um estado-estacionário, a conversão da reação de HDN era de 33%, similar à conversão obtida com um catalisador comercial de NiMo-S/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (38%).

Stinner, Prins e Weber (2000) sintetizaram MoP pela mesma metodologia apresentada por Li, Dhandapani e Oyama (1998), obtendo-se novamente uma única fase de MoP. O catalisador obtido também foi estudado para a reação de HDN, porém, desta vez utilizando orto-propilalanina (OPA) como reagente. Comparando-se o desempenho do MoP mássico e do catalisador de MoS<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, verificou-se que o último apresentava maior conversão. Entretanto, levando-se em consideração o número de sítios expostos para cada catalisador, foi mostrado que o MoP era seis vezes mais ativo.

Clark, Li e Oyama (2001) realizaram pela primeira vez um estudo a respeito do catalisador WP, também sintetizado pelo método TPR. Eles testaram diferentes catalisadores (WP, WS<sub>2</sub>, WC, W<sub>2</sub>N e NiMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nas reações de hidrodessulfurização (HDS) do dibenzotiofeno e HDN da quinolina com carga alimentada idêntica à proposta por Li, Dhandapani e Oyama (1998). Notou-se que o WP foi o catalisador que obteve os maiores valores de conversão na reação de HDN e a segunda maior conversão na reação de HDS. Além disso, verificou-se que o catalisador mantinha-se estável, sem sofrer envenenamento por enxofre, perda de sítios ativos ou sinterização.

Oyama *et al.* (2003) reportaram a seguinte ordem de atividade para a reação de HDS de dibenzotiofeno e HDN de quinolina a 370 °C e 3,1 Mpa: Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> > WP > MoP > CoP/SiO<sub>2</sub> > Fe<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub>.

Whiffen e Smith (2010) estudaram a reação de HDO do 4-metilfenol utilizando catalisadores mássicos de MoO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub>, MoS<sub>2</sub> e MoP. Todos os catalisadores mantiveram-se estáveis durante 5 h de reação a 350 °C e 4,4 MPa, com exceção do MoO<sub>3</sub> que se transformou em uma mistura de óxidos. O MoP apresentou o maior valor de *turnover frequency* (TOF) baseado na quimissorção de CO, além de apresentar a menor energia de ativação. Porém, este catalisador também teve a maior seletividade aos produtos totalmente hidrogenados, o que não é o mais desejado.

Li, Wang e Chen (2011) estudaram a reação de HDO do anisol na presença de Ni<sub>2</sub>P, MoP e NiMoP suportados em SiO<sub>2</sub>. Os catalisadores contendo Ni apresentaram maior atividade do que o catalisador convencional de HDS NiMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Além disso, não foi verificado nenhum efeito de sinergia entre o Ni e o Mo.

Zhao *et al.* (2011b) realizaram a reação de HDO do guaiacol na presença de fosfetos de metais de transição (Ni<sub>2</sub>P, Co<sub>2</sub>P, Fe<sub>2</sub>P, MoP e WP) suportados em SiO<sub>2</sub>. Os principais produtos formados foram benzeno, anisol e fenol, sendo observada a seguinte ordem de atividade: Ni<sub>2</sub>P > Co<sub>2</sub>P > Fe<sub>2</sub>P ≈ MoP ≈ WP. O catalisador comercial 5 % Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou maior atividade do que os fosfetos, porém, o principal produto formado foi o catecol, o que indica uma baixa desoxigenação. Já o catalisador comercial CoMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou uma baixa atividade e rápida desativação nas condições operacionais do trabalho.

Wu *et al.* (2013) estudaram o desempenho de catalisadores de Ni<sub>2</sub>P suportados em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> e SiO<sub>2</sub> na reação de HDO do guaiacol. O catalisador de Ni<sub>2</sub>P/ZrO<sub>2</sub> foi o mais ativo enquanto que a menor atividade foi observada para o Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub>. Com relação a distribuição de produtos, o Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> favoreceu as rotas de desoxigenação direta e desmetoxilação (gerando benzeno e fenol) enquanto que os outros catalisadores apresentaram uma maior seletividade ao catecol (produto da reação de desmetilação). Estes resultados foram atribuídos ao maior número de sítios Ni(2) no Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub>, uma vez que este tipo de níquel é mais coordenado, contendo mais grupos P-OH que promovem a transferência de hidrogênio.

Gonçalves *et al.* (2017) estudaram a reação de HDO do cresol (orto, meta e para) em 250-340 °C e 1,6-3,2 MPa na presença do catalisador Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub>. Notou-se que a reação ocorre pelas rotas de hidrogenação ou desoxigenação direta. A posição do grupamento metila influencia a reatividade do cresol, sendo o m-cresol o mais reativo. Além disso, a rota de desoxigenação direta foi mais afetada pela posição do grupamento metila, o que indica que sítios diferentes promovem cada rota. Também foi reportada a influência do aumento de temperatura e pressão nas rotas de reação; a primeira favorece a rota de desoxigenação direta, enquanto a que segunda promove a rota de hidrogenação.

O autor afirma ainda que os sítios Ni (1) presentes na fase Ni<sub>3</sub>P<sub>2</sub> são responsáveis pelas reações de hidrogenólise e a adsorção do reagente ocorre pelo

oxigênio, uma vez que para promover a reação é necessária a ativação da ligação C-O. Os sítios Ni (2) presentes na fase Ni<sub>3</sub>P são mais ativas para a hidrogenação do anel aromático, o que indica a adsorção pelo anel. Por fim, as reações de desidratação e isomerização são promovidas pelos sítios ácidos do fosfeto.

Em um novo estudo, Gonçalves *et al.* (2017) realizaram a reação de HDO do m-cresol em catalisadores de Ni e Ni<sub>2</sub>P suportados em SiO<sub>2</sub> e ZrO<sub>2</sub>. Similarmente ao que foi reportado no estudo anterior, em todos os catalisadores a reação seguiu duas rotas, a de desoxigenação direta e a de hidrogenação, sendo esta a preferencial em todos os catalisadores. A rota de desoxigenação direta foi mais favorecida nos catalisadores de Ni<sub>2</sub>P. Em contrapartida, o suporte não exerceu qualquer influência sobre a rota de desoxigenação, porém, as reações de hidrogenação, desidratação e isomerização (presentes na rota de hidrogenação) foram favorecidas na zircônia. Possivelmente, a zircônia favorece a fase Ni<sub>3</sub>P, além de possuir também maior densidade de sítios ácidos. Por fim, o Ni<sub>2</sub>P/ZrO<sub>2</sub> foi o catalisador que apresentou maior atividade.

Gonçalves *et al.* (2019) investigaram a influência da razão P/Ni (0,8 , 1,0 e 2,0) dos fosfetos de níquel em ZrO<sub>2</sub> na reação de HDO do m-cresol a 340 °C e 4 MPa. A diferença já foi notada nas fases de fosfetos obtidas, o precursor mais rico em fósforo gerou Ni<sub>2</sub>P puro, enquanto que o mais deficiente gerou Ni<sub>12</sub>P<sub>5</sub> e o intermediário gerou uma mistura das duas fases. Estas diferentes fases pouco influenciaram a razão entre a constante cinética da rota de hidrogenação e desoxigenação direta, bem como a distribuição de produtos. Porém, notou-se um aumento do TOF conforme o catalisador fosse mais rico em Ni<sub>2</sub>P, logo, esta é a fase mais ativa.

Boullosa-Eiras *et al.* (2014) realizaram a reação de HDO do fenol nas temperaturas de 350 °C e 400 °C, WHSV = 0,27 g cm<sup>-3</sup> h<sup>-1</sup>, 100 mL min<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub> em catalisadores a base de MoO<sub>3</sub>, Mo<sub>2</sub>C, Mo<sub>2</sub>N e MoP suportados em TiO<sub>2</sub>. O catalisador de 15 % Mo<sub>2</sub>C/TiO<sub>2</sub> apresentou a maior conversão em ambas as temperaturas, enquanto que os catalisadores MoP/TiO<sub>2</sub> apresentaram a menor conversão em 400 °C. Com relação a distribuição de produtos, todos os catalisadores levaram majoritariamente a produção de benzeno, com seletividade variando entre, aproximadamente, 60 % e 90 %, sendo os menores valores de seletividade registrados para os catalisadores MoP/TiO<sub>2</sub> em ambas as temperaturas.

Notou-se ainda que o MoP levou a formação do metil-ciclopentano (produto advindo de uma reação de isomerização), inclusive atingindo 10 % de seletividade a este produto em 15 % MoP/TiO<sub>2</sub>. Em contrapartida, os outros catalisadores apresentam apenas traços deste produto. Tal comportamento é relacionado aos sítios ácidos presentes no MoP. Outros produtos obtidos no MoP foram o cicloexano e cicloexeno, não houve registros de cicloexanona e cicloexanol nos produtos.

Yu *et al.* (2018) realizaram a reação de HDO de diversas moléculas modelo do bio-óleo (fenol, catecol e orto-cresol) em fase aquosa e orgânica utilizando o Ni<sub>2</sub>P não suportado. As reações foram realizadas em 4 MPa e numa faixa de temperatura entre 150 °C e 350 °C. Foi observado que o Ni<sub>2</sub>P não foi estável em fase aquosa, sofrendo transformações de fase até atingir a fase Ni<sub>3</sub>P que se demonstrou estável. Apesar disso, esta fase apresentou um maior potencial hidrogenante que a fase Ni<sub>2</sub>P, o que ratifica a proposição de Gonçalves *et al.* (2017).

Ao comparar a atividade do Ni<sub>2</sub>P e Ni<sub>3</sub>P em fase orgânica (decalina) notou-se que o Ni<sub>3</sub>P continuou apresentando maior capacidade hidrogenante, entretanto, as reações de desidratação foram desfavorecidas quando comparado ao Ni<sub>2</sub>P.

As fases de fosfeto de níquel mostraram-se mais ativas que o níquel metálico. Notou-se também que quanto maior a proporção de Ni<sub>2</sub>P no material, maior foi a atividade registrada, entretanto, não foi notada grandes diferenças de seletividade entre o Ni<sub>2</sub>P e o Ni<sub>12</sub>P<sub>5</sub>.

Li *et al.* (2017) estudou o comportamento de catalisadores Pd/SiO<sub>2</sub>, Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> e Pd-Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> na reação de HDO do fenol em fase líquida, na presença de H<sub>2</sub>O. Os testes catalíticos foram realizados num reator batelada em que a solução do reagente foi preparada com 0,27 g de fenol, 0,052 g de água e 20 mL de dodecano. As reações foram realizadas 2 MPa de H<sub>2</sub>, a 220 °C e com uma agitação de 700 rpm, os produtos foram analisados após 3 h de reação. As conversões de fenol variaram entre 90 % e 100 %

A fim de avaliar a estabilidade do catalisador, realizou-se 4 ciclos de reação com cada. Notou-se que o catalisador de Pd apresentou perda de atividade devido a sinterização e lixiviação da fase ativa. O catalisador de Ni<sub>2</sub>P teve perda de atividade relacionada a oxidação do catalisador, perda de fósforo e depósito de carbono. Todos esses fenômenos foram evitados no catalisador de Ni<sub>2</sub>P com adição de Pd.

Com relação a seletividade dos produtos, o catalisador de Pd produziu majoritariamente compostos oxigenados (ciclohexanona e cicloexanol). Os catalisadores contendo a fase Ni<sub>2</sub>P favoreceram a produção de cicloexano como produto majoritário e o benzeno só foi verificado nos produtos para o catalisador que continha Ni<sub>2</sub>P sem adição de Pd, a seletividade de benzeno neste foi de 10 %.

Berenguer *et al.* (2016) investigou a atividade de Ni<sub>2</sub>P, Co<sub>2</sub>P e MoP suportados em Al-SBA-15, m-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e CMK-3 na reação de HDO do fenol. Por meio da análise de DRX não foi detectada a fase MoP em nenhum dos suportes, o que pode significar que o catalisador não foi totalmente reduzido ou estava muito disperso. Além disso, notou-se que no suporte m-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> não foi verificada a fase fosfeto, apenas a formação de Ni e Co metálicos.

Os testes de atividade catalítica foram realizados em um reator batelada alimentado com 50 mL de uma solução contendo 3,5 % em massa de fenol em decalina e 100 mg do catalisador. Utilizou-se 40 bar de H<sub>2</sub>, 220 °C e uma agitação a 1000 rpm.

Os catalisadores Ni<sub>2</sub>P/m-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Co<sub>2</sub>P/m-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que correspondiam na verdade a fase metálica, apresentaram 100 % de conversão do fenol, porém, ambos promoveram baixa seletividade a produtos livres de oxigênio (aproximadamente, 20 %) e produziram majoritariamente o cicloexanol. Os catalisadores de MoP apresentaram as mais baixas conversões entre todos os catalisadores analisados (máximo de 21 % para o suporte Al-SBA-15 e negligenciável para o CMK-3), entretanto, foram os únicos que apresentaram seletividades moderadas a benzeno (20-30 %), os demais catalisadores apresentaram seletividades negligenciáveis. O catalisador que apresentou o melhor desempenho foi o Ni<sub>2</sub>P/Al-SBA-15, visto que além de apresentar 100 % de conversão, foi o único catalisador que apresentou um produto não oxigenado como majoritário (91 % de cicloexano).

Não foram encontrados na literatura trabalhos que se propuseram a investigação da reação de HDO do fenol, em fase gasosa, sobre fosfetos de metais de transição mássicos. O presente trabalho se propõe a preencher esta lacuna ao fornecer informações a respeito da atividade dos fosfetos de metais de transição sem qualquer influência do suporte.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. Materiais

Segue abaixo a lista de materiais utilizados:

- Nitrato de níquel (II) hexaidratado P.A., Sigma-Aldrich, teor mínimo = 97%;
- Nitrato de cobalto hexaidratado ACS, Sigma-Aldrich, teor mínimo = 98%;
- Heptamolibdato de amônio tetrahidratado P.A., Acros Organics, teor mínimo = 99%;
- Nitrato de ferro (III) nonahidratado ACS, Sigma-Aldrich, teor mínimo = 98%;
- Ácido túngstico, Sigma-Aldrich, teor mínimo = 99%;
- Fosfato de amônio dibásico (diamônio) P.A. ACS, Vetec, teor mínimo = 98%;
- Hidróxido de amônio P.A. ACS, Vetec, teor = 10-35%;
- Ácido nítrico P.A., Vetec, teor mínimo = 65%;
- Hidrogênio, Air Products, 99,9992% de pureza;
- Nitrogênio, Air Products, 99,9992% de pureza;
- Hélio, Air Products, 99,9997% de pureza;
- Mistura 0,5 % (v/v) O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>;
- Mistura 5 % (v/v) CO/He, Linde AG

#### 3.2. Síntese dos fosfatos

O método de preparo dos fosfatos segue a metodologia apresentada por Li, Dhandapani e Oyama (1998), e é baseada na redução do fosfato a temperatura programada. A primeira etapa constitui a formação do fosfato, seguida da sua redução para a geração do fosfeto. No presente trabalho também foi realizada uma passivação ao fim da síntese dos fosfatos e os catalisadores foram reativados *in situ* para a realização dos testes de atividade catalítica. A Figura 3.1 ilustra o esquema de síntese dos fosfatos até a sua utilização nos testes de atividade catalítica.

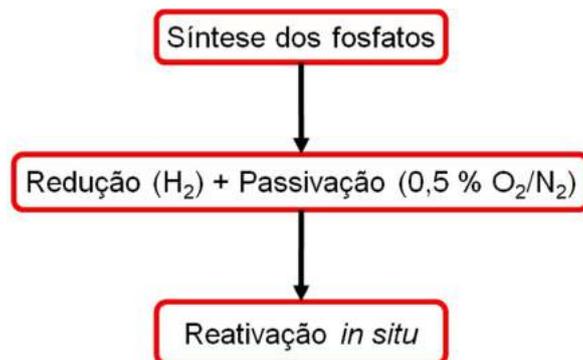


Figura 3.1 – Esquema representativo da síntese dos fosfatos até sua utilização nos testes de avaliação catalítica.

Na primeira etapa, o precursor do metal e o fosfato de diamônio dibásico (FDD) foram solubilizados em diferentes bécheres em meio aquoso, exceto o ácido tungstíco que precisou ser solubilizado em solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

O  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  mostrou-se inicialmente insolúvel em água destilada, entretanto, após 1 h de agitação e leve aquecimento ( $60\text{ }^\circ\text{C}$ ) formou-se a solução aquosa. Antes de misturar esta solução com o FDD, esperou-se que a mesma retornasse a temperatura ambiente.

Para solubilizar o  $\text{H}_2\text{WO}_4$ , o mesmo foi adicionado a 120 mL de uma solução aquosa de  $\text{NH}_4\text{OH}$ . O bécher contendo esta mistura, sob agitação, foi colocado em banho de silicone a  $215\text{ }^\circ\text{C}$ . Após o início do aquecimento, foram feitas sucessivas adições de 50 mL da solução aquosa de  $\text{NH}_4\text{OH}$  a cada 1,5 h, totalizando 3 adições. Após 1 h da última adição, desligou-se o aquecimento e a mistura permaneceu apenas sob agitação durante 16 h. Em seguida, o aquecimento foi religado, e a temperatura do banho estabilizada novamente em  $215\text{ }^\circ\text{C}$ , sendo adicionado mais 50 mL da solução aquosa contendo  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Após 1 h, o bécher já possuía uma solução límpida e pronta para o uso na síntese após o resfriamento até a temperatura ambiente.

A Tabela 3.1 informa as quantidades empregadas na síntese de cada fosfato. Os valores reportados já levam em consideração a pureza dos reagentes.

O bécher contendo a solução do precursor do metal foi colocado sob agitação à temperatura ambiente, enquanto que a solução contendo o FDD era gotejada. Na síntese dos fosfatos de níquel e de cobalto, notou-se que ao fim do gotejamento a solução adquiriu um aspecto turvo sendo necessário a adição de algumas gotas de  $\text{HNO}_3$  para

completa solubilização. Para os demais fosfatos não houve a necessidade do uso do ácido.

Tabela 3.1 – Quantidades utilizadas na síntese dos fosfatos de metais de transição.

Fosfato	Precursor metálico	M/P	Solução de		Solução do	
			$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$		precursor metálico	
			Sal (mmol)	Água (mL)	Reagente (mmol)	Solvente (mL)
$\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z$	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1/0,8	110,0	35	139,0	25
$\text{Co}_x\text{P}_y\text{O}_z$	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1/1,5	170,2	55	113,5	20
$\text{Fe}_x\text{P}_y\text{O}_z$	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	1/1	143,1	45	143,1	40
$\text{Mo}_x\text{P}_y\text{O}_z$	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1/1	80,4	35	11,4	80
$\text{W}_x\text{P}_y\text{O}_z$	$\text{H}_2\text{WO}_4$	1/1	47,5	25	47,0	120

Em seguida, a solução obtida foi aquecida a 105 °C em banho de silicone e sob agitação moderada, até a evaporação do solvente e obtenção de um gel que impediu o funcionamento do agitador magnético.

Após a evaporação do solvente, o bécher foi levado a uma segunda etapa de aquecimento na mufla a 150 °C, até a obtenção de um sólido com menor teor de umidade. Este foi, então, macerado e calcinado em mufla, a 500 °C (10 °C min<sup>-1</sup>) durante o período de 6h.

Ao fim da calcinação foi obtido o fosfato do metal de transição que foi macerado e peneirado a 200 MESH Tyler (diâmetro de partículas abaixo de 75µm). Finalmente, estes materiais foram armazenados em recipientes plásticos para posterior caracterização e ativação (redução do fosfato a fosfeto).

A razão metal/fósforo (M/P) utilizada no presente trabalho foi escolhida com base na literatura. Amorim (2005) sintetizou fosfetos de níquel a partir de razões Ni/P = 2/1 e 2/1,6. Verificou-se por meio de DRX que a razão rica em fósforo formou apenas a fase Ni<sub>2</sub>P após a redução, enquanto que o material sintetizado visando a razão estequiométrica formou uma mistura contendo as fases Ni<sub>2</sub>P e Ni<sub>12</sub>P<sub>5</sub>.

Burns *et al.* (2008) sintetizou fosfetos de cobalto partindo-se de razões P/Co que variavam de 0,5 a 2,0, com variação num passo de 0,25. Provou-se que para obter a fase CoP pura é necessária uma razão P/Co  $\geq 1,5$ .

Por fim, Clark, Wang e Oyama (2002) demonstraram que não é necessária a utilização de excesso de fósforo para a síntese do MoP e WP.

### **3.3. Caracterizações dos catalisadores**

#### **3.3.1. Difratomia de raios X *in situ* (DRX *in situ*)**

A fim de detectar as transições de fase durante a redução dos fosfatos, análises de difração de raios X *in situ* foram realizadas na linha de luz XRD1 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas. A amostra a ser analisada foi colocada num capilar de quartzo de 1 mm de diâmetro interno entre dois pedaços de lâ de quartzo.

O capilar foi adicionado a uma célula reacional conectada a um difratômetro de 3 círculos da Newport (modelo N3050-P1), além de estar orientado horizontalmente e perpendicularmente ao feixe de raios X. Um braço robótico da marca Yaskawa foi utilizado para manter um soprador de ar quente da marca FMB Oxford (modelo GSB1300) acima do capilar, deste modo, a temperatura de análise foi controlada.

Os padrões de difração foram medidos numa faixa de  $3^\circ \leq 2\Theta \leq 88^\circ$  com um tempo de aquisição de 150 s. Para isto, foram utilizados 24 detectores da fabricante Dectris (modelo Mythen24K) instalados num arranjo circular a 760 mm da amostra.

Um monocromador de cristal duplo de Si (111) posicionado a mais de 10 m antes da estação experimental selecionava o comprimento de onda igual a 1,0332 Å. O comprimento de onda e a distância da amostra para o detector são calibrados com o uso de pós de Si (SRM 640d) e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (SRM 640a), que são padrões NIST (*National Institute of Standards and Technology*).

As análises do Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub>, Co<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub>, Fe<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub> e Mo<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub> foram realizadas com uma vazão de 10 mL min<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub> no capilar e com duas rampas de aquecimento. Inicialmente, aqueceu-se as amostras da temperatura ambiente até 400 °C numa taxa de 10 °C min<sup>-1</sup>. Posteriormente, as amostras foram aquecidas numa taxa de 3 °C min<sup>-1</sup> de

400 °C até a temperatura final de síntese de cada uma, 650 °C para o Ni<sub>2</sub>P, CoP e MoP, enquanto que 700 °C para o FeP.

As fases cristalinas foram identificadas por meio de comparação com fichas cristalográficas presentes no banco de dados do ICSD e do *software* Jade.

Calculou-se o diâmetro do cristalito a partir da equação de Scherrer (Equação 3.1).

$$d_c = \frac{K \times \lambda}{\beta \times \cos \Theta} \quad \text{Equação 3.1}$$

Em que  $d_c$  corresponde ao diâmetro do cristalino,  $K$  representa o fator de forma (assume-se o valor de 0,9 no presente trabalho),  $\lambda$  é o comprimento de onda do raio-x,  $\beta$  corresponde a largura do pico em meia altura (em radianos) e  $\Theta$  é o valor do ângulo de Bragg.

Para a escolha de  $\Theta$ , utilizou-se a linha de difração que possuía a maior intensidade relativa.

Para o desenvolvimento dos gráficos de DRX *in situ*, fez-se a conversão do ângulo de Bragg obtido no aparato da linha XRD1 do LNLS para os ângulos que seriam obtidos num equipamento com raios X provenientes de um tubo de cobre. Tal conversão foi realizada porque a maioria das fichas cristalográficas levam em consideração a análise realizada com feixes CuK $\alpha$ , portanto, esta conversão facilita a identificação de fases.

Partiu-se então da Lei de Bragg, representada pela Equação 3.2.

$$n \times \lambda = 2 \times d \times \sin \Theta \quad \text{Equação 3.2}$$

Admitindo-se a análise sendo feita sobre um mesmo material, pode-se chegar a relação representada pela Equação 3.3.

$$\frac{\lambda}{\sin \Theta} = 2 \times n \times d = \text{cte} \quad \text{Equação 3.3}$$

Portanto, após algumas manipulações algébricas chega-se a Equação 3.4, capaz de converter os ângulos de Bragg para raios X de diferentes comprimentos.

$$\theta_2 = \frac{180 \times \arcsen \left[ \frac{\lambda_2 \times \sin \left( \frac{\theta_1 \times \pi}{180} \right)}{\lambda_1} \right]}{\pi} \quad \text{Equação 3.4}$$

Na Equação 3.5, os ângulos  $\theta_1$  e  $\theta_2$  possuem a unidade de grau, enquanto que o argumento da função arcsen encontra-se em radianos.

### 3.3.2. Difração de raios X *ex situ* (DRX)

Antes de realizar a análise de difratometria de raios X do WP, foi necessária a realização da ativação *ex situ* do catalisador, seguida de passivação (esta etapa também se fez necessária para a realização do teste de avaliação catalítica de todos os catalisadores). O reator de quartzo em formato “U” foi acoplado a uma unidade dedicada a ativação *ex situ*. Em seguida, admitiu-se a alimentação de gás H<sub>2</sub> ao reator numa vazão de 1 mL min<sup>-1</sup> para cada mg de fosfato. (CLARK, P.; LI, W.; OYAMA, T., 2001; BUI *et al.*, 2012) A amostra foi aquecida em duas etapas. Na primeira, o reator foi aquecido da temperatura ambiente até a temperatura T<sub>is</sub> (temperatura intermediária de síntese) numa taxa de 10 °C min<sup>-1</sup>. Na segunda etapa o reator foi aquecido da temperatura T<sub>is</sub> até a temperatura T<sub>fs</sub> (temperatura final de síntese) numa taxa de 1 °C min<sup>-1</sup>.

Ao final da ativação, após o resfriamento do reator até a temperatura ambiente, foi trocada a alimentação do reator para uma mistura contendo 0,5 % (v/v) O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (30 mL min<sup>-1</sup>). O reator permaneceu nesta condição por, aproximadamente, 16 h. Este procedimento, conhecido como passivação, foi realizado a fim de obter uma fina camada superficial de óxido, de modo a proteger o catalisador de uma possível oxidação do *bulk* após contato com o ar.

A identificação das fases cristalinas presentes nas amostras foi realizada por meio da técnica de difração de raios X. Para isso, o material em pó foi adicionado a um porta-amostras de vidro e analisado em um difratômetro modelo Rigaku-Miniflex operado a 30 kV e 15 mA, com radiação incidente proveniente de um tubo de cobre (CuK $\alpha$ ,  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ).

As análises foram realizadas com o ângulo  $2\theta$  entre o feixe de incidência e de reflexão dos raios X variando entre  $10^\circ$  a  $90^\circ$ , em modo contínuo, com uma velocidade de varredura de  $2^\circ \text{ min}^{-1}$  e com o passo de  $0,05^\circ$ .

O equipamento utilizado para a análise possui fenda variável, por isso a linha de base apresentou inclinação positiva em alguns difratogramas devido ao efeito de fluorescência de algumas amostras, tal efeito poderia ser eliminado caso houvesse um monocromador localizado entre o porta-amostras e o detector. Para eliminar o efeito da fluorescência foi utilizada a Equação 3.5, responsável por converter os sinais registrados.

$$I_F = \frac{I_V \times \text{sen}(\theta_{\text{mín}})}{\text{sen}(\theta)} \quad \text{Equação 3.5}$$

No qual,  $I_F$  corresponde a intensidade corrigida para fenda fixa,  $I_V$  é a intensidade registrada com fenda variável,  $\theta$  corresponde ao ângulo a ser corrigido e, por fim,  $\theta_{\text{mín}}$  corresponde a  $5^\circ$ , valor a partir do qual foi feita a correção.

A identificação das fases cristalinas foi realizada com o auxílio do banco de dados do *software* Jade, além da utilização de fichas cristalográficas do ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*).

O cálculo de diâmetro de cristalito foi realizado por meio da equação de Scherrer (Equação 3.1), conforme já reportado na Seção 3.3.1.

### 3.3.3. Redução a temperatura programada (TPR)

Para a determinação da temperatura intermediária de síntese ( $T_{is}$ ) e temperatura final de síntese ( $T_{fs}$ ) dos fosfatos foi realizada a análise de redução a temperatura programada.

Para a análise de TPR, a amostra foi inicialmente colocada em um reator de quartzo em formato “U”. A massa usada para cada um dos precursores fosfato está listada na Tabela 3.2. A amostra foi aquecida sob uma corrente de He ( $50 \text{ mL min}^{-1}$ ) a uma taxa de  $10^\circ \text{ C min}^{-1}$  da temperatura ambiente até  $450^\circ \text{ C}$ , permanecendo nesta temperatura por 30 min. Ao fim do pré-tratamento, esperou-se o resfriamento do reator sob fluxo de He.

Tabela 3.2 – Massas dos fosfatos utilizados na análise de redução à temperatura programada.

<b>Fosfatos</b>	<b>Massa (mg)</b>
$Ni_xP_yO_z$	99,7
$Co_xP_yO_z$	99,9
$Fe_xP_yO_z$	100,1
$Mo_xP_yO_z$	99,9
$W_xP_yO_z$	100,1

Em seguida, substituiu-se a alimentação de He por H<sub>2</sub> que foi ajustado para uma vazão de 100 mL min<sup>-1</sup>. O reator foi submetido a um novo aquecimento, desta vez de 30 até 1000 °C numa taxa de aquecimento de 1 °C min<sup>-1</sup>. O gás efluente do reator foi analisado num espectômetro de massas Pfeiffer Vacuum, modelo QME 200. Acompanhou-se o sinal do íon m/z = 18 (H<sub>2</sub>O) a fim de verificar a evolução da redução do precursor. O critério utilizado para a escolha da temperatura final da ativação dos catalisadores foi o retorno do sinal m/z = 18 a linha de base, visto que é um indicativo do fim da redução.

### 3.3.4. Quimissorção do CO

A análise de quimissorção do CO *in situ* foi realizada com o intuito de quantificar os sítios ativos expostos dos catalisadores. Para isto empregou-se o método de pulsos à temperatura ambiente.

Um reator tubular de quartzo em formato “U” foi preparado ao adicionar um pequeno pedaço de lã de quartzo ao bulbo do mesmo, e depositar sobre essa lã a quantidade desejada do precursor do fosfeto a ser analisado. A Tabela 3.3 apresenta a massa de fosfato ( $m_{prec}$ ) utilizada na análise de quimissorção de CO nos fosfatos.

O reator foi acoplado a unidade multipropósito e admitiu-se a entrada do gás H<sub>2</sub> no mesmo a fim de realizar a ativação do catalisador. A vazão do gás foi ajustada para 200 mL min<sup>-1</sup> por meio do ajuste da abertura de uma válvula micrométrica.

Em seguida, o reator foi aquecido de 30 °C até a T<sub>fs</sub> de cada catalisador numa taxa de aquecimento de 1 °C min<sup>-1</sup> com o auxílio de um forno controlado pelo controlador Therma, modelo TH2031P.

Tabela 3.3 – Massas dos fosfatos utilizados na análise de quimissorção do CO.

<b>Fosfatos</b>	<b>m<sub>prec</sub> (mg)</b>
Ni <sub>x</sub> P <sub>y</sub> O <sub>z</sub>	199,8
Co <sub>x</sub> P <sub>y</sub> O <sub>z</sub>	203,4
Fe <sub>x</sub> P <sub>y</sub> O <sub>z</sub>	199,5
Mo <sub>x</sub> P <sub>y</sub> O <sub>z</sub>	200,8
W <sub>x</sub> P <sub>y</sub> O <sub>z</sub>	200,4

Ao fim da ativação, manteve-se o reator na temperatura final de síntese ( $T_{fs}$ ) até que fosse realizada a troca do gás de alimentação de H<sub>2</sub> puro para He, ajustado numa vazão de 50 mL min<sup>-1</sup> com o auxílio de um controlador mássico MKS, modelo Type 247. A partir desse momento, iniciou o resfriamento do reator até a temperatura ambiente.

Um outro gás 5 % (v/v) CO/He foi admitido numa tubulação em *loop* que encontra-se antes da entrada do reator. Este *loop* encontrava-se inicialmente by-passado em relação a corrente principal de He que segue para o reator. A vazão da mistura 5 % (v/v) CO/He também foi ajustada para 50 mL min<sup>-1</sup> por meio do ajuste da abertura de uma válvula micrométrica.

Após este momento, iniciou-se a análise dos gases de saída do reator num espectômetro de massas Pfeiffer Vacuum, modelo QME 200. Acompanhou-se a razão  $m/z = 28$ , correspondente ao CO.

Com o reator by-passado, abriu-se a válvula de entrada do *loop*, de modo que o gás principal He arrastasse a mistura 5 % (v/v) CO/He para o espectômetro de massas, este registrou-se um sinal de calibração na forma de um pulso de CO de volume conhecido ( $V_{loop} = 2,39$  mL). Posteriormente, a válvula de entrada do *loop* foi novamente by-passado a fim de garantir um novo preenchimento do mesmo com a mistura 5 % (v/v) CO/He.

Em seguida, admitiu-se novamente a entrada dos gases no interior do reator. E realizou-se o mesmo procedimento reportado no parágrafo anterior sucessivas vezes, a fim de injetar pulsos de CO no reator. Ao notar a repetição (pelo menos 3 vezes) da área

do sinal dos pulsos de CO no espectômetro de massas parou-se o procedimento, visto que este é o indicativo de saturação do catalisador.

Os últimos picos de CO, contendo a mesma área, correspondem aos picos de saturação do catalisador. Os picos de CO anteriores, de menor área quando comparado aos picos de saturação (ou a ausência de picos no momento da injeção), correspondem aos picos de quimissorção da análise.

A quantidade de CO quimissorvida no catalisador ( $n_{CO}$ ) é obtida por meio de uma relação entre as áreas dos picos de quimissorção ( $A_i^{CO}$ ), a área média dos picos de saturação ( $A_{sat}$ ), a quantidade de CO presente no *loop* ( $n_{CO}^{loop}$ ) e a massa de catalisador utilizada na análise ( $m_{cat}$ ). Tal relação é representada na Equação 3.6 e o valor  $n$  corresponde a quantidade de picos de quimissorção.

$$n_{CO} = \frac{n_{CO}^{loop} \times \sum_{i=1}^n \left(1 - \frac{A_i^{CO}}{A_{sat}}\right)}{m_{cat}} \quad \text{Equação 3.6}$$

A quantidade de CO presente no *loop* foi calculada por meio da equação geral dos gases perfeitos, representada pela Equação 3.7, admitindo-se uma temperatura ambiente ( $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) e pressão atmosférica ( $P = 1 \text{ atm}$ ).

$$n_{CO}^{loop} = \frac{y_{CO} \times P \times V_{loop}}{R \times T} \quad \text{Equação 3.7}$$

Portanto, substituindo-se a Equação 3.7 na Equação 3.6, chega-se a equação final para o cálculo da quantidade de CO quimissorvida (Equação 3.8).

$$n_{CO} = \frac{y_{CO} \times P \times V_{loop} \times \sum_{i=1}^n \left(1 - \frac{A_i^{CO}}{A_{sat}}\right)}{R \times T \times m_{cat}} \quad \text{Equação 3.8}$$

Para estimar a massa de catalisador utilizada na análise, pesou-se o reator imediatamente antes de acoplar à unidade multipropósito ( $m_{r,o}$ ) e imediatamente após a retirada da unidade ( $m_{r,f}$ ). Tais valores, juntamente com a massa de fosfato medida para a análise, são utilizados na Equação 3.9.

$$m_{\text{cat}} = m_{\text{prec}} - (m_{\text{r,o}} - m_{\text{r,f}}) \quad \text{Equação 3.9}$$

A Tabela 3.4 apresenta os valores de massa do catalisador utilizado na análise, massa do reator previamente ao acoplamento na unidade e após o desacoplamento da unidade.

Tabela 3.4 – Massa do reator antes e após o procedimento e massa estimada de catalisador durante a análise.

<b>Fosfetos</b>	<b>m<sub>r,o</sub> (g)</b>	<b>m<sub>r,f</sub> (g)</b>	<b>m<sub>cat</sub> (mg)</b>
Ni <sub>2</sub> P	13,0778	12,9817	103,3
CoP	13,1426	13,0275	88,6
FeP	13,1262	13,0220	95,3
MoP	13,8749	13,7648	92,1
WP	13,8676	13,7835	116,3

Foram obtidos baixos consumos de CO durante as análises, entretanto, estes baixos valores estão de acordo com o apresentado na literatura (Seção 2.6.1).

Foi realizada uma estimativa do diâmetro de cristalito dos catalisadores por meio dos valores de CO quimissorvidos. Para tal, utilizou-se a relação  $d_{\text{cq}} = 1/D_q$  (WEI; IGLESIA, 2004), no qual  $d_{\text{cq}}$  corresponde ao diâmetro de cristalito estimado por quimissorção de CO e  $D_q$  corresponde a dispersão dos catalisadores calculada a partir dos valores de quimissorção.

### 3.4. HDO do fenol

A amostra reduzida e passivada foi transferida para um reator tubular de vidro em formato “U” para realização dos testes catalíticos. Antes da reação, a fim de reativar o catalisador, admite-se uma alimentação de H<sub>2</sub> no reator com uma vazão de 30 mL min<sup>-1</sup>. Então, o reator foi aquecido até a temperatura de reativação (T<sub>R</sub>) numa taxa de 10 °C min<sup>-1</sup> e permaneceu na mesma durante 1 h. A Tabela 3.5 apresenta as massas de catalisador utilizadas e os valores de temperatura de reativação utilizada para cada catalisador.

Tabela 3.5 – Massas e temperaturas de reativação dos catalisadores empregados nos testes de avaliação catalítica.

Fosfetos	Massa (mg)	T <sub>R</sub> (°C)
Ni <sub>2</sub> P	101,4	300
CoP	208,7	300
FeP	151,0	500
MoP	140,4	300
WP	176,8	500

Ao fim da reativação, o catalisador foi mantido na temperatura de 300 °C até o fim do teste. O reator é by-passado e o gás hidrogênio passa através de um saturador contendo fenol mantido a 74 °C, a fim de garantir uma razão molar H<sub>2</sub>/fenol igual a 60 no gás que sai do saturador.

O gás é então analisado em um cromatógrafo a gás com detector por ionização em chama (GCMS Agilent Technologies – Modelo 7890 A). A coluna utilizada foi a HP – INNOWAX com 50 m de comprimento e 0,530 mm de diâmetro, utilizou-se He como gás de arraste com vazão de 0,9 mL min<sup>-1</sup> e pressão de 13,4 psi. O volume do *loop* foi de 0,5 mL e a temperatura do injetor e do FID foram 220 °C e 300 °C, respectivamente.

Antes da reação, foram feitas três injeções consecutivas da carga a fim de obter uma triplicata que caracterize a composição química da mesma.

Posteriormente, o gás saturado é admitido no reator e inicia-se a reação na presença do catalisador. Os produtos da reação, juntamente ao fenol não reagido, são analisados após 5 minutos do início da reação, garantindo-se, desta forma, a ausência de desativação do catalisador.

Os valores de conversão do fenol ( $X_{\text{fenol}}$ ) são calculados por meio da Equação 3.10, que relaciona a média da quantidade de fenol na carga ( $N_{\text{fenol,o}}$ ), em mol, com a quantidade de fenol na corrente de produto ( $N_{\text{fenol,f}}$ ), em mol.

$$X_{\text{fenol}}(\%) = \frac{(N_{\text{fenol,o}} - N_{\text{fenol,f}}) \times 100}{N_{\text{fenol,o}}} \quad \text{Equação 3.10}$$

A seletividade dos produtos da reação ( $S_j$ ) são calculados de acordo com a Equação 3.11, que relaciona a quantidade de um determinado produto, em mol.

$$S_j(\%) = \frac{N_{j,f} \times 100}{\sum_i N_{i,f}} \quad \text{Equação 3.11}$$

As variáveis  $i$  e  $j$  correspondem aos produtos da reação de HDO do fenol, por exemplo, ciclohexanona e benzeno.

Para o cálculo de  $\text{TOF}_q$  (obtido por meio da quimissorção de CO), fez-se uso da Equação 3.12.

$$\text{TOF}_q = \frac{F_{\text{fenol},o} \times X_{\text{fenol}}}{W \times n_{\text{CO}}} \quad \text{Equação 3.12}$$

Em que  $W$  corresponde a massa de catalisador utilizado no teste de avaliação catalítica e  $F_{\text{fenol},o}$  corresponde a vazão molar de fenol na entrada do reator.

Para o cálculo de  $\text{TOF}_d$  (obtido por meio do valor de diâmetro de cristalito) utilizou-se a relação  $D = 1/d_c$  (WEI; IGLESIA, 2004), em que  $D$  corresponde a dispersão do catalisador e  $d_c$  o diâmetro de cristalito, em nm. Admitindo-se que a reação de HDO ocorre somente nos sítios metálicos dos fosfetos, chega-se a Equação 3.13 que determina o valor de  $\text{TOF}_d$ .

$$\text{TOF}_d = \frac{F_{\text{fenol},o} \times X_{\text{fenol}} \times \text{MM} \times d_c}{W \times n_{\text{AM}} \times 1} \quad \text{Equação 3.13}$$

Na qual,  $\text{MM}$  representa a massa molar do fosfeto e  $n_{\text{AM}}$  corresponde ao número de átomos do metal presente na fórmula química do fosfeto.

Vale destacar que a constante 1 possui a unidade nm e para validação da Equação 3.13, o valor de  $d_c$  adicionado a mesma deve também ser em nm. Esta ação garante a consistência dimensional da equação.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os fosfatos mássicos ( $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z$ ,  $\text{Co}_x\text{P}_y\text{O}_z$ ,  $\text{Fe}_x\text{P}_y\text{O}_z$ ,  $\text{Mo}_x\text{P}_y\text{O}_z$  e  $\text{W}_x\text{P}_y\text{O}_z$ ) e seus respectivos fosfetos ( $\text{Ni}_2\text{P}$ ,  $\text{CoP}$ ,  $\text{FeP}$ ,  $\text{MoP}$  e  $\text{WP}$ ) sintetizados foram analisados por meio de difratometria de raios X, redução à temperatura programada, quimissorção de CO e difratometria de raios X *in situ*. Além disto, as reações de HDO do fenol foram realizadas na presença dos fosfetos de metais de transição, a fim de avaliar a atividade catalítica dos mesmos. Calculou-se a conversão do fenol e a distribuição dos produtos para cada catalisador. As Seções 4.1 a 4.5 têm por objetivo apresentar e discutir os resultados das análises citadas.

### 4.1. Difração de raios X *in situ*

A Figura 4.1 apresenta os difratogramas de raios X da amostra  $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z$  obtidos durante a sua ativação.

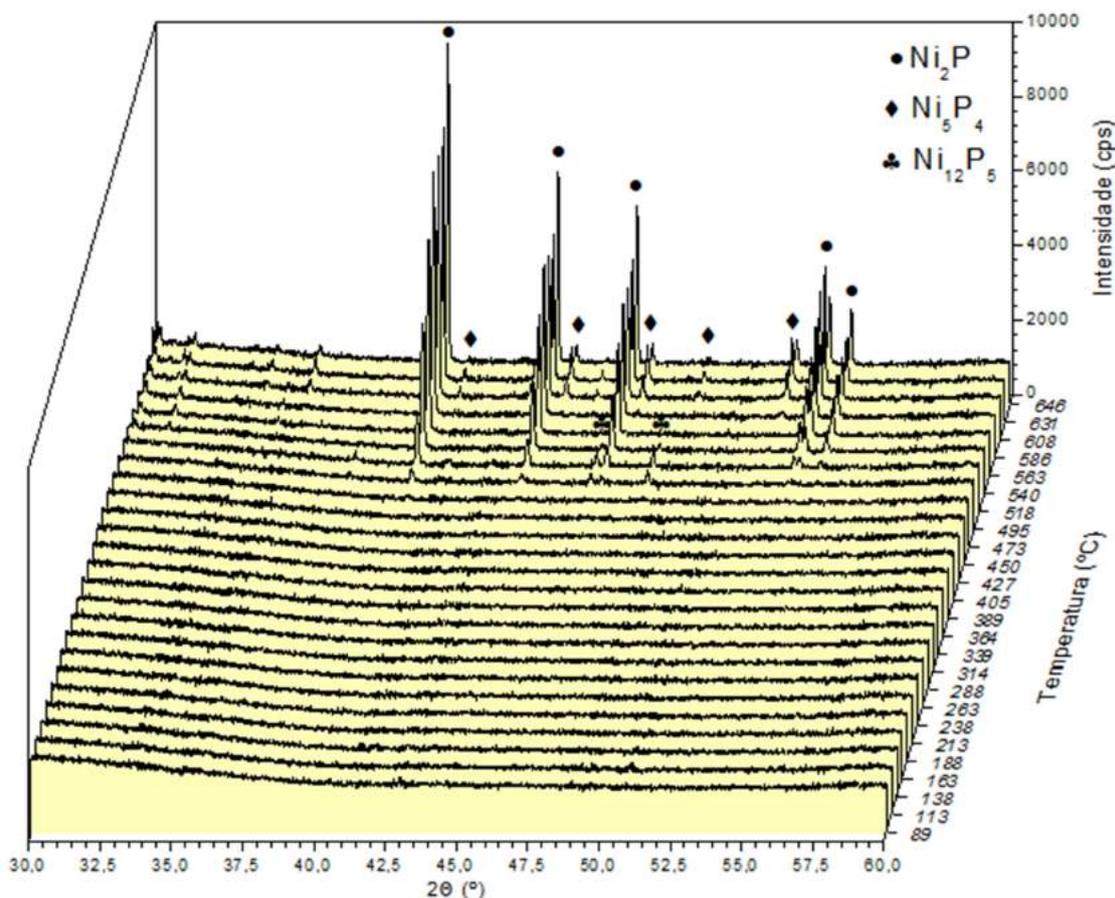


Figura 4.1 – Difratogramas de raios X da amostra  $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z$  durante sua ativação.

A Figura 4.2 apresenta os difratogramas de raios X obtidos durante a ativação do  $\text{Ni}_2\text{P}$  em temperaturas específicas a fim de facilitar a visualização das transformações previamente mencionadas.

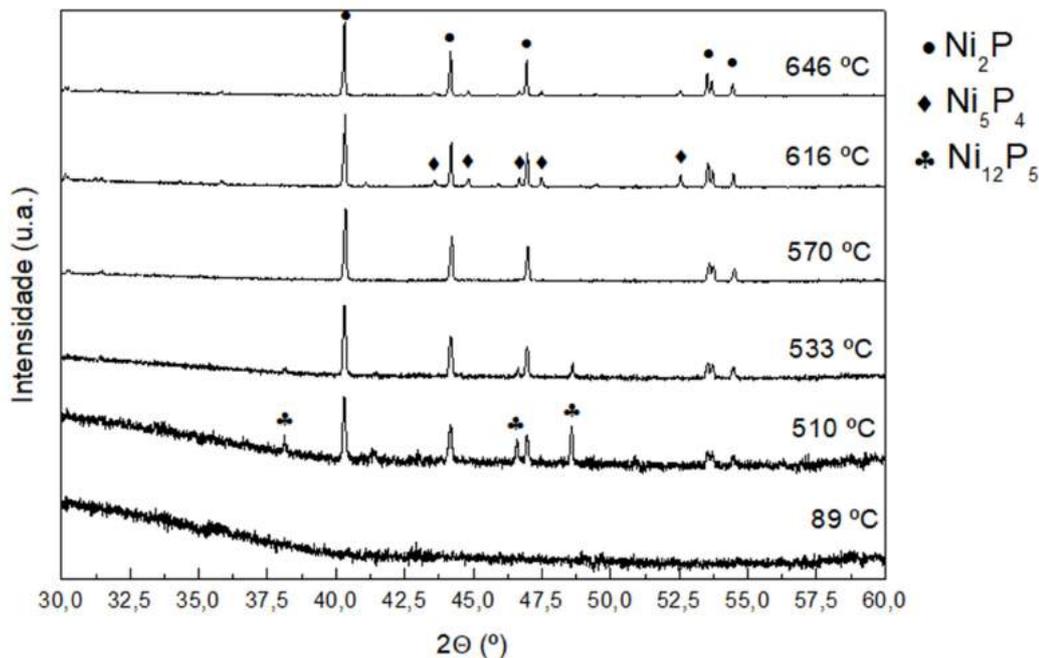


Figura 4.2 – Difratogramas de raios X do  $\text{Ni}_2\text{P}$  para temperaturas específicas durante sua ativação.

Para a detecção das fases foram utilizadas as fichas cristalográficas dos padrões PDF#03-0953 ( $\text{Ni}_2\text{P}$ ), PDF#22-1190 ( $\text{Ni}_{12}\text{P}_5$ ) e PDF#18-0883 ( $\text{Ni}_5\text{P}_4$ ).

Nota-se que o fosfato de níquel apresenta uma baixa cristalinidade no início do processo de ativação. Esta ausência de linhas de difração é acompanhada até 473 °C.

A partir de 480 °C inicia-se o aparecimento de algumas linhas de difração, porém, de difícil detecção devido a baixa relação sinal/ruído. Estas linhas crescem com o aumento da temperatura e, a partir de 495°C, nota-se que correspondem a uma mistura de fases  $\text{Ni}_{12}\text{P}_5$  e  $\text{Ni}_2\text{P}$ .

A partir de 533 °C observou-se o início da diminuição das intensidades das linhas de difração correspondentes ao  $\text{Ni}_{12}\text{P}_5$ . Enquanto isso, as linhas de difração do  $\text{Ni}_2\text{P}$  continuaram a crescer, indicando a transformação da fase  $\text{Ni}_{12}\text{P}_5$  em  $\text{Ni}_2\text{P}$ .

A partir de 548 °C, as linhas de difração correspondentes ao  $\text{Ni}_{12}\text{P}_5$  não foram mais detectadas, restando somente as linhas correspondentes ao  $\text{Ni}_2\text{P}$  cuja intensidade continuaram a crescer com o aumento da temperatura.

A partir de 593 °C, iniciou-se o aparecimento de novas linhas de difração que correspondem a fase  $\text{Ni}_5\text{P}_4$ . Estas cresceram juntamente com o aumento da temperatura até 631 °C e mantiveram-se presentes até a temperatura final de síntese (650 °C). Entretanto, entre 631 °C e 650 °C notou-se um decréscimo da intensidade destas linhas.

A Figura 4.3 apresenta os difratogramas de raios X obtidos durante a redução da amostra  $\text{Mo}_x\text{P}_y\text{O}_z$ .

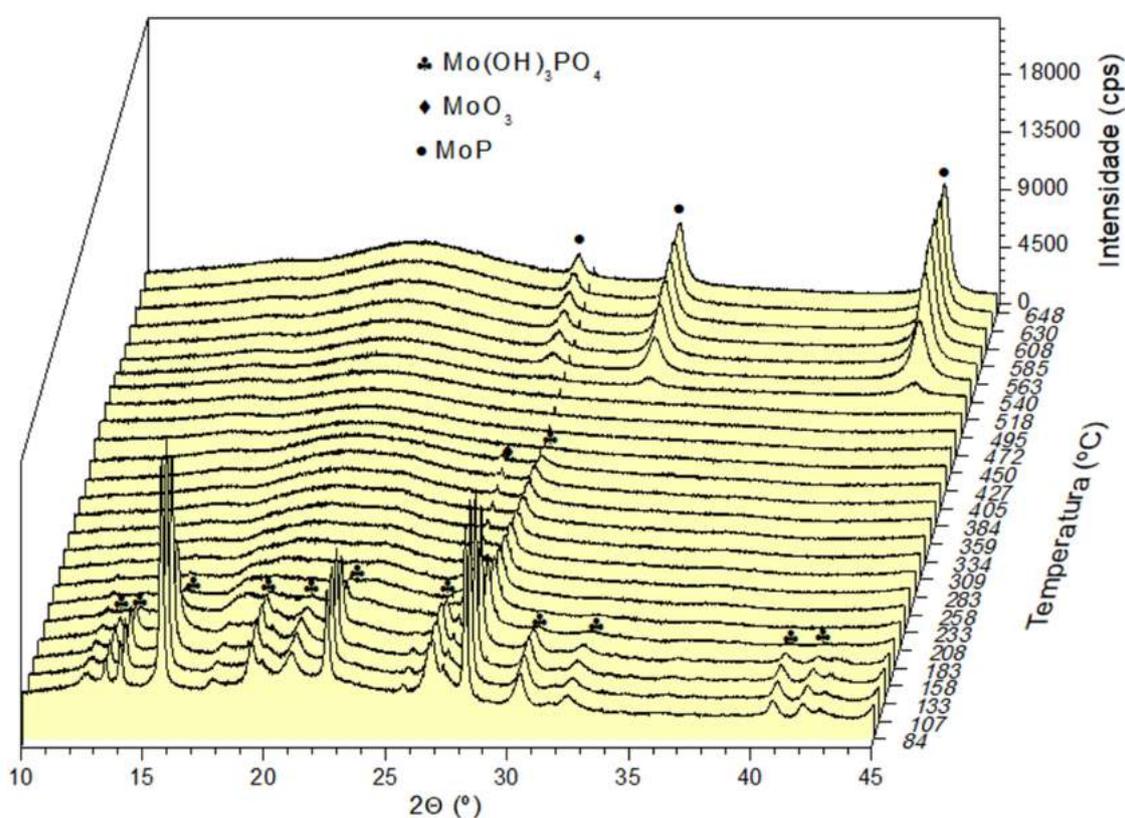


Figura 4.3 – Difratogramas de raios X do  $\text{Mo}_x\text{P}_y\text{O}_z$  durante sua ativação.

A Figura 4.4 apresenta os difratogramas de raios X obtidos durante a ativação do  $\text{Mo}_x\text{P}_y\text{O}_z$  em temperaturas específicas de forma a melhor visualizar as transformações previamente mencionadas.

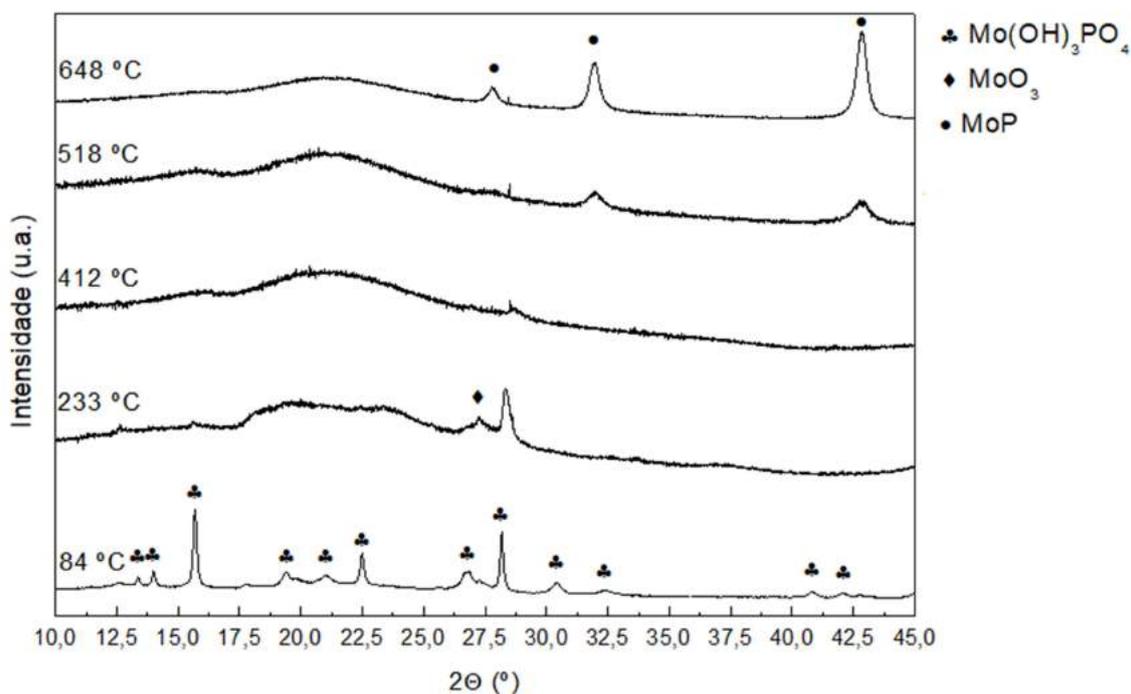


Figura 4.4 – Difratoogramas de raios X do MoP para temperaturas específicas durante sua ativação.

Para a detecção das fases representadas nas Figuras 4.3 e 4.4, foram utilizadas as fichas cristalográficas dos padrões PDF#11-0333 ( $\text{Mo(OH)}_3\text{PO}_4$ ), PDF#35-0609 ( $\text{MoO}_3$ ) e PDF#24-0771 ( $\text{MoP}$ ).

Inicialmente foi detectada a presença da fase  $\text{Mo(OH)}_3\text{PO}_4$  com alta cristalinidade. Com o aumento da temperatura, a intensidade relativa das linhas referentes a essa fase decresceram até o seu total desaparecimento em 258 °C, exceto para a linha em  $2\theta = 28,9^\circ$ . Esta permaneceu até o fim da síntese, porém, com uma intensidade muito baixa.

A partir de 183 °C, iniciou-se o aparecimento de uma linha de difração referente ao  $\text{MoO}_3$  ( $2\theta = 18,2^\circ$ ). Esta manteve-se estável até 233 °C, a partir desta temperatura iniciou-se o decréscimo da intensidade desta linha até o seu total desaparecimento em 412 °C.

As linhas de difração relacionadas à presença do  $\text{MoP}$  só foram detectadas a partir de 510 °C. As intensidades dessas linhas cresceram juntamente com o aumento da

temperatura até 608 °C. A partir desta temperatura não foram observadas alterações no difratograma até o fim da síntese do MoP.

A Figura 4.5 apresenta a evolução dos difratogramas de raios X ao longo da redução do  $\text{Co}_x\text{P}_y\text{O}_z$  a CoP.

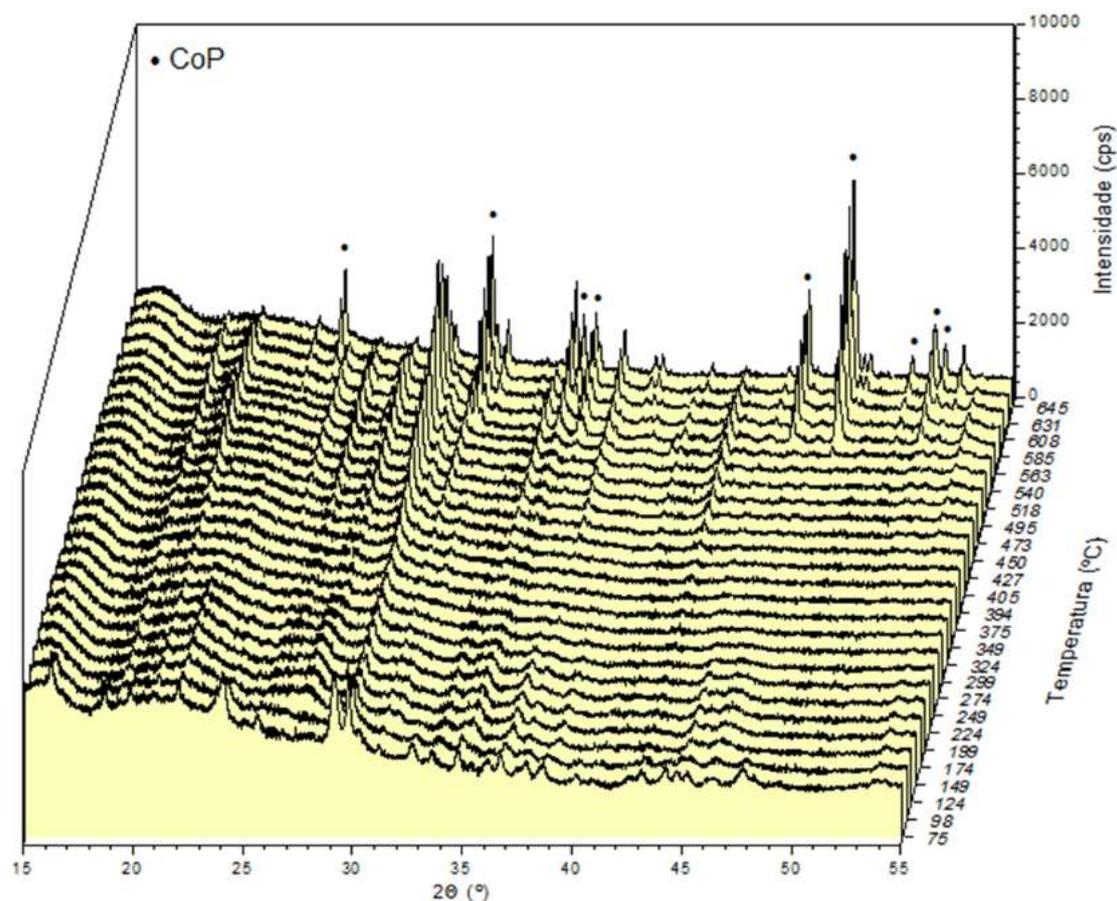


Figura 4.5 – Difratogramas de raios X do CoP durante sua ativação.

A Figura 4.6 apresenta os difratogramas de raios X obtidos em determinadas temperaturas durante a ativação do CoP.

Inicialmente, o difratograma da amostra  $\text{Co}_x\text{P}_y\text{O}_z$  apresentou diversas linhas de difração, porém, ao comparar com padrões da literatura não foi possível concluir a que fase pertenciam. Com o aumento da temperatura, a intensidade de algumas destas linhas diminuiu até desaparecerem em 124 °C, dando origem a um novo perfil de difratograma. Este manteve-se estável até 224 °C. A partir desta temperatura, todas as linhas apresentaram um decréscimo de intensidade, exceto a linha mais intensa ( $2\theta =$

19,8°). Esta passou a ser a única presente a partir de 299 °C e passou a crescer com o aumento da temperatura.

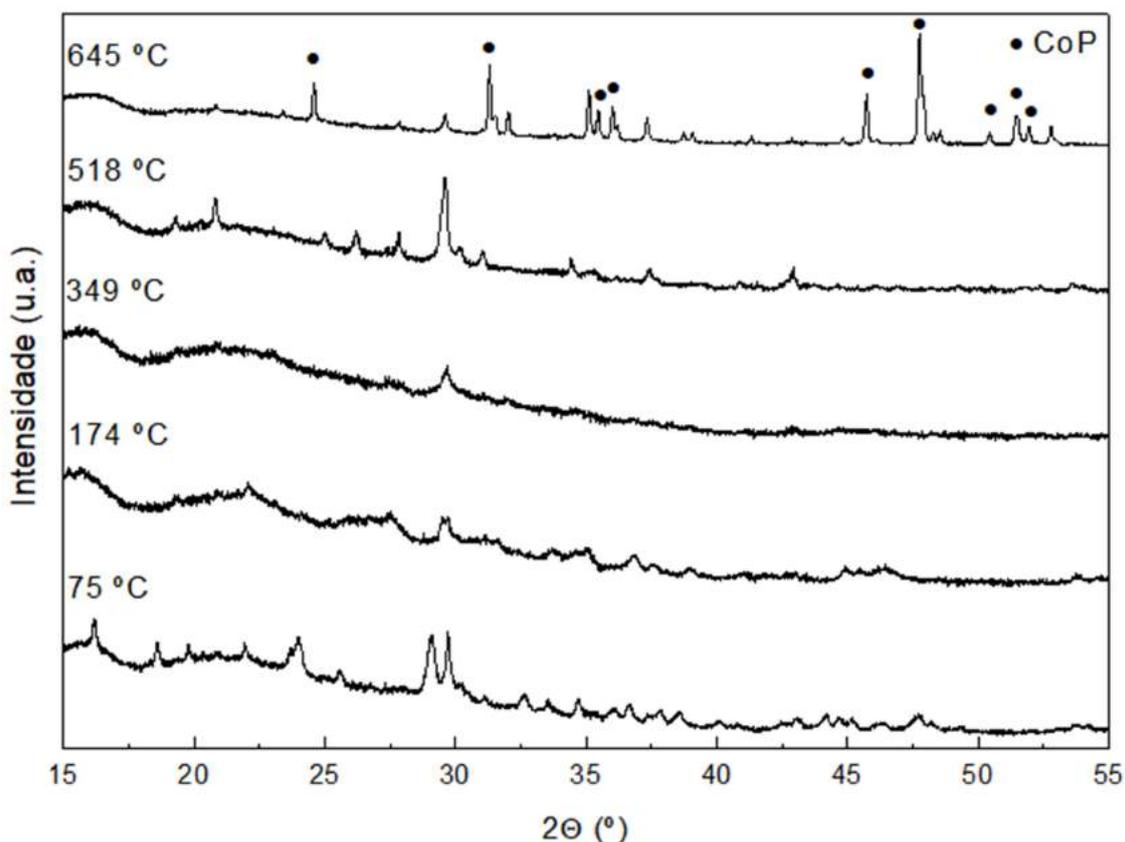


Figura 4.6 – Difratogramas de raios X do CoP para temperaturas específicas durante sua ativação.

A partir de 394 °C, novas linhas de difração começaram a crescer, juntamente com a linha  $2\theta = 19,8^\circ$ . A partir de 427 °C, o crescimento foi encerrado e obteve-se um novo perfil no difratograma, porém as mesmas mantiveram-se estáveis até 533 °C. A partir desta temperatura a linha  $2\theta = 19,8^\circ$  voltou a crescer até 563 °C, em seguida voltou a decrescer até o final da síntese, apesar de ainda estar presente no fim.

As linhas características do CoP ( $2\theta = 16,4^\circ$ ;  $20,8^\circ$  e  $31,5^\circ$ , principalmente) foram inicialmente detectadas em 540 °C e cresceram até o fim da síntese.

Para a determinação da fase CoP representada na Figura 4.6, utilizou-se a ficha cristalográfica do padrão PDF#29-0497. Vale ainda destacar, que em acordo com o que foi verificado no DRX realizado no Miniflex do CoP passivado, notou-se a presença de

impurezas ao fim da síntese. As linhas de difração em ângulos  $2\theta = 29,6^\circ$ ;  $32,0^\circ$ ;  $35,0^\circ$ ;  $37,3^\circ$  e  $52,8^\circ$  não correspondem a fase CoP.

A Figura 4.7 apresenta os difratogramas de raios X obtidos durante a redução do  $\text{Fe}_x\text{P}_y\text{O}_z$  a FeP.

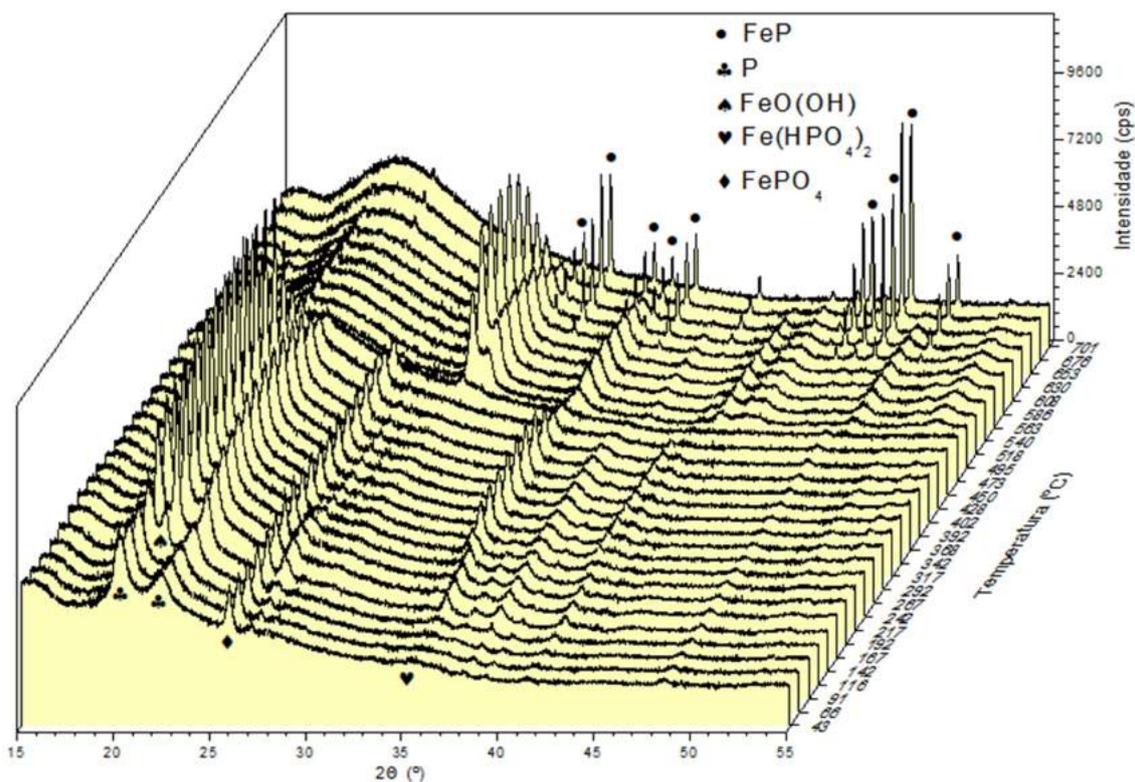


Figura 4.7 – Difratogramas de raios X durante a redução do  $\text{Fe}_x\text{P}_y\text{O}_z$  a FeP.

A Figura 4.8 apresenta alguns dos difratogramas do FeP durante a ativação para temperaturas específicas.

Para a determinação das fases, utilizou-se as fichas cristalográficas dos seguintes padrões: PDF#25-0608 (P), PDF#29-0715 ( $\text{FePO}_4$ ), PDF#29-0713 ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ), PDF#14-0474 ( $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ ) e ICSD Coll. Code 15057 (FeP).

Inicialmente, verificou-se a presença de três linhas de difração referentes a uma mistura de P ( $2\theta = 13,4^\circ$  e  $14,8^\circ$ ) e  $\text{FePO}_4$  ( $2\theta = 17,2^\circ$ ).

A partir de  $116^\circ\text{C}$ , iniciou-se o aparecimento de uma nova linha em  $2\theta = 14,1^\circ$  que corresponde a linha mais intensa da fase  $\text{FeO}(\text{OH})$ . O crescimento da intensidade

desta seguiu até 192 °C. Uma outra fase, correspondente a  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ , passou a ser detectada a partir de 142 °C.

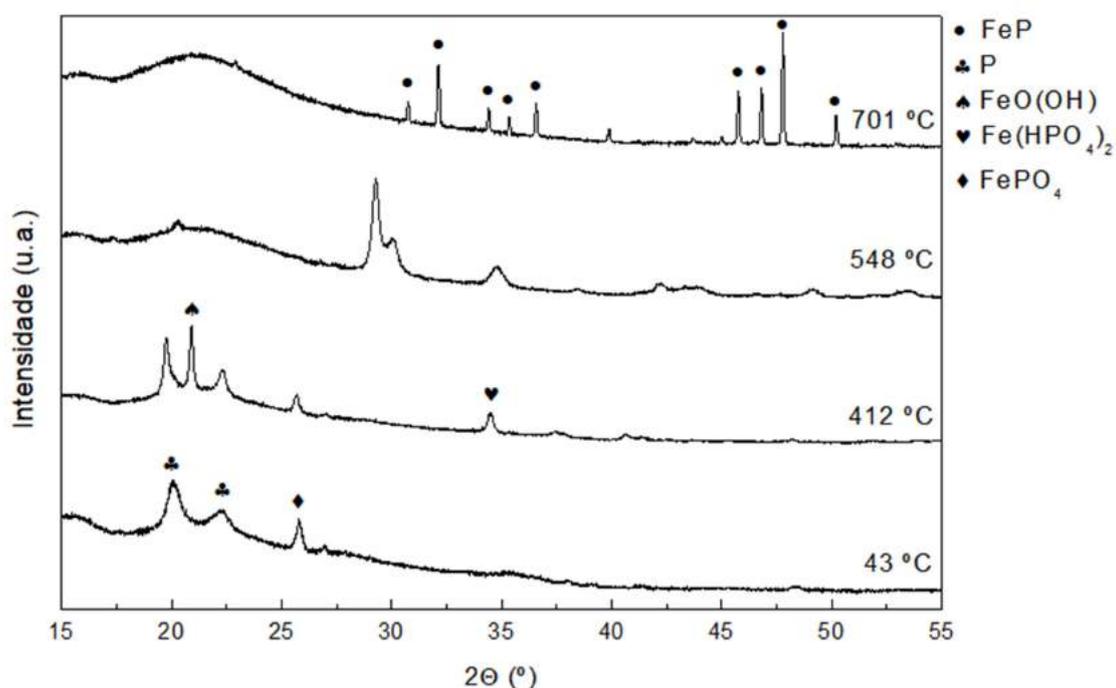


Figura 4.8 – Difratoogramas de raios X durante a redução do  $\text{Fe}_x\text{P}_y\text{O}_z$  a FeP em temperaturas específicas.

Este perfil contendo as quatro fases manteve-se estável até 412 °C, a partir desta a intensidade dessas linhas começaram a decrescer até o total desaparecimento em 495 °C. Enquanto isso, novas linhas começaram a crescer a partir de 473 °C e estabilizaram a partir de 548 °C, porém, a fase correspondente a essas não foi descoberta. A partir de 601 °C a intensidade dessas linhas decresceram lentamente e deixaram de ser detectadas somente na temperatura final de síntese.

Em contrapartida, a fase FeP passou a ser detectada a partir de 601 °C, indicando uma forte tendência da transformação da fase anterior para a FeP por meio de uma etapa de redução. As linhas correspondentes ao FeP continuaram a crescer até o fim da redução.

#### 4.2. Difração de raios X *ex situ* do $\text{W}_x\text{P}_y\text{O}_z$ e WP

O difratograma da amostra do fosfato de tungstênio está ilustrado na Figura 4.9.

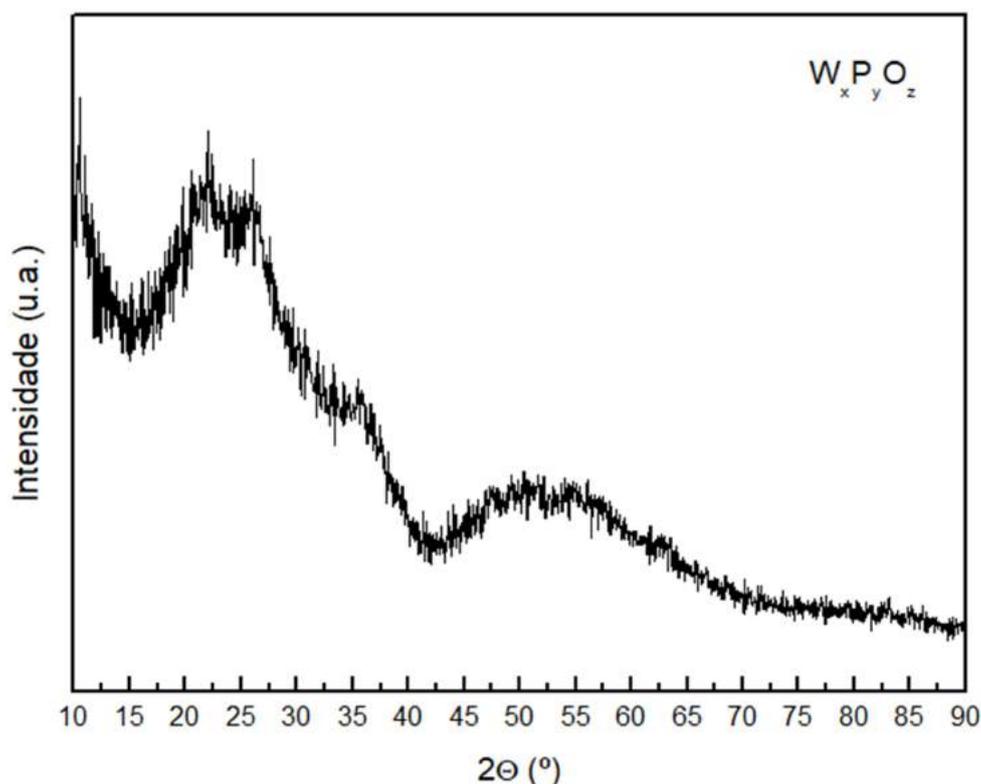


Figura 4.9 – Difratoograma de raios X do  $W_xP_yO_z$ .

O difratograma de raios X da amostra  $W_xP_yO_z$  (Figura 4.9) demonstra a inexistência de picos, o que indica a baixa cristalinidade da amostra. Portanto, está de acordo com o esperado, uma vez que o fosfato de tungstênio apresenta baixa cristalinidade. (CLARK; LI; OYAMA, 2001)

A análise de difração de raios X da amostra do fosfato de tungstênio foi realizada após uma etapa prévia de passivação do catalisador. Não foi possível realizar a medida de difração de raios X *in situ* deste catalisador no LNLS devido ao arranjo experimental. A forte absorção do feixe de raios X impediu a detecção do sinal, não sendo possível registrar os difratogramas durante a ativação.

A Figura 4.10 apresenta o difratograma obtido para esse material.

O fosfato de tungstênio (Figura 4.10) apresenta uma alta cristalinidade e linhas de difração que correspondem ao padrão obtido da ficha cristalográfica PDF#29-1364. Logo, confirmou-se a fase desejada.

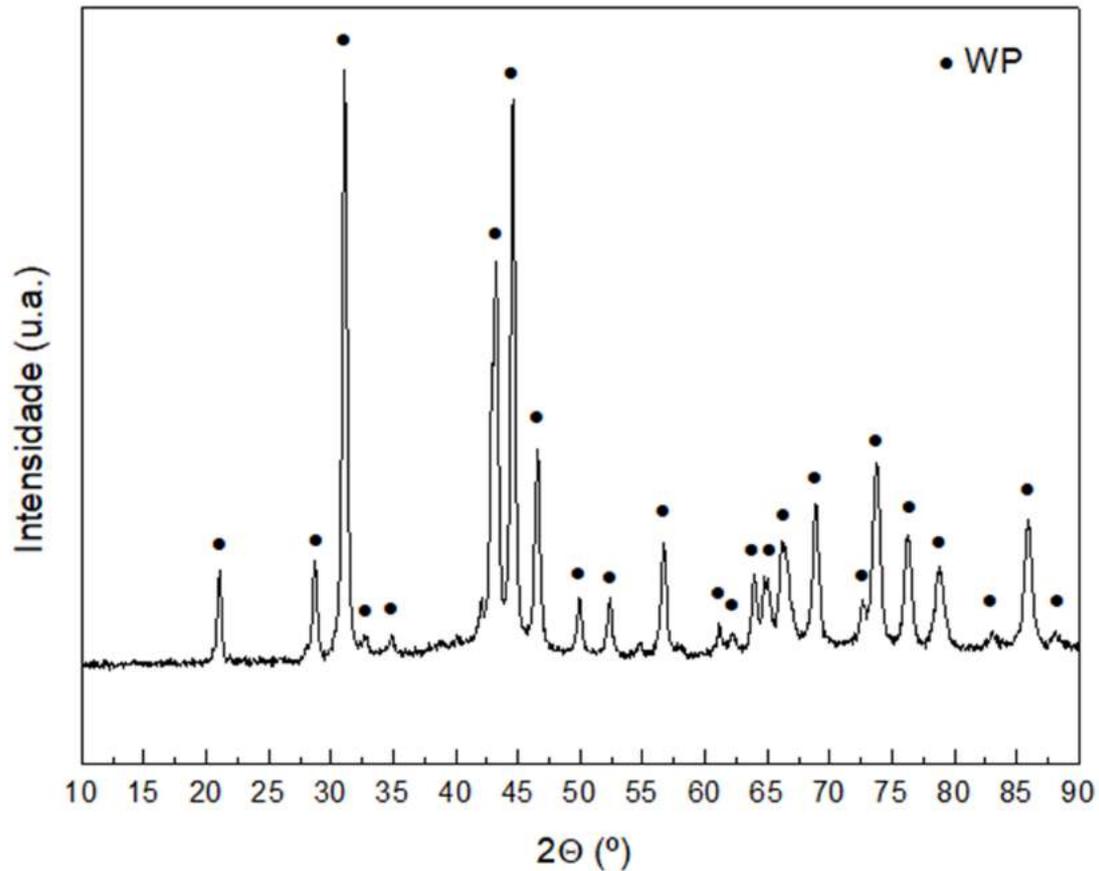


Figura 4.10 – Difratoograma de raios X do WP.

A partir dos difratogramas de raios X *in situ* e *ex situ*, foi calculado o diâmetro de cristalito das fases fosfetos dos diferentes metais por meio da Equação de Scherrer. Os valores obtidos são apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Valores de diâmetro de cristalito dos catalisadores calculados por meio dos difratogramas de raios X.

Catalisador	2θ (°)	Plano cristalino	Diâmetro de cristalito (nm)
Ni <sub>2</sub> P	40,3	(111)	108
CoP	47,7	(211)	45
FeP	47,8	(211)	77
MoP	42,8	(101)	16
WP	31,1	(011)	27

O diâmetro de cristalito dos catalisadores investigados segue a ordem MoP < WP < CoP < FeP < Ni<sub>2</sub>P. Tais valores estão de acordos com os perfis indicados nos

difratogramas, uma vez que as linhas de difração do CoP, MoP e WP apresentaram-se mais largas, principalmente o MoP. Tal característica tende a indicar uma maior dispersão do material, logo, menor diâmetro de cristalito.

### 4.3. Redução a temperatura programada

As Figuras 4.11 a 4.15 apresentam os perfis de formação de água durante a redução dos diferentes fosfatos.

O TPR do  $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z$  (Figura 4.11) apresenta três picos de formação de água. O primeiro corresponde a redução dos fosfatos presentes na superfície das partículas. O hidrogênio difunde lentamente nessas camadas superficiais e só após a redução das mesmas consegue ter acesso as espécies do *bulk*. (FEITOSA *et al.*, 2016) Uma vez que o difratograma de raios X é uma técnica de análise do *bulk*, esta redução superficial não é notada no DRX *in situ* (Figura 4.2).

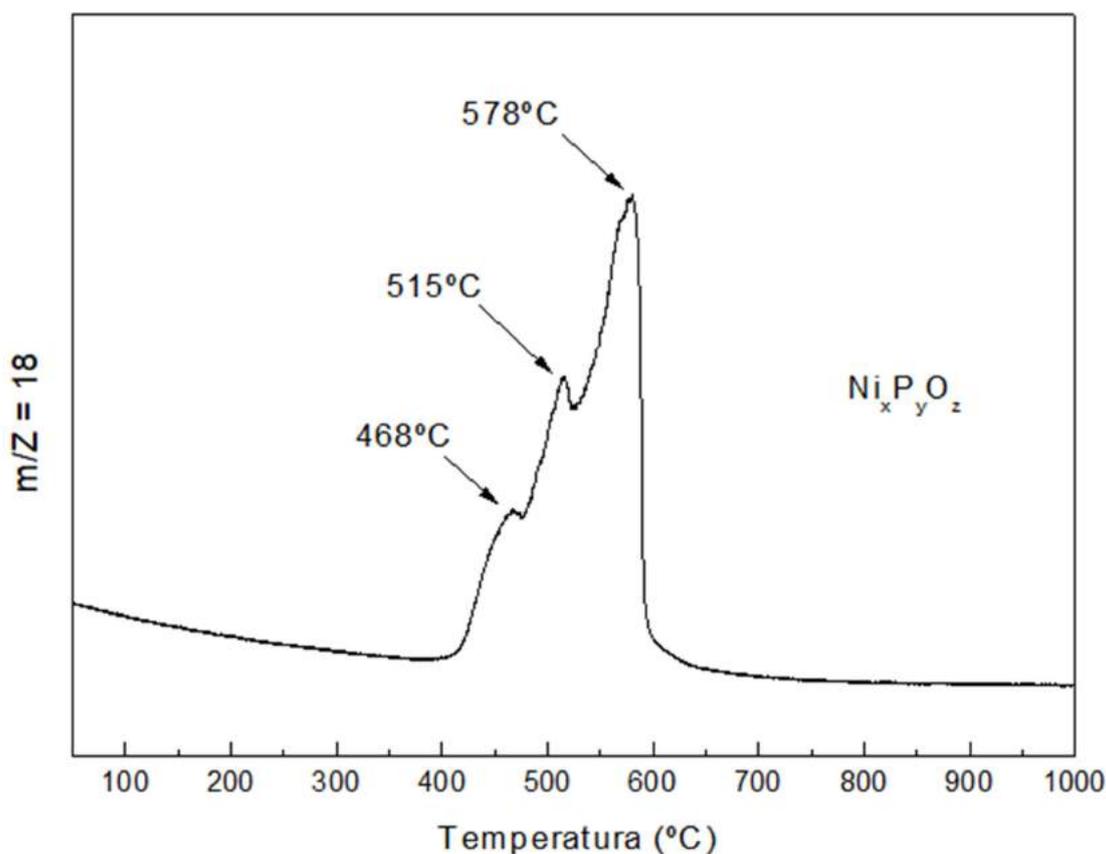


Figura 4.11 – TPR do  $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z$ .

Por meio do DRX *in situ* do  $Ni_xP_yO_z$  notou-se a presença de uma mistura de  $Ni_{12}P_5$  e  $Ni_2P$  entre 495 °C e 540 °C. A partir de 548 °C notou-se a presença das linhas referentes ao  $Ni_2P$ , apenas. Estas continuaram a crescer com o aumento da temperatura. Portanto, o segundo pico do TPR corresponde a formação do  $Ni_{12}P_5$ , enquanto que o terceiro pico está relacionado a formação do  $Ni_2P$  a partir do  $Ni_{12}P_5$  por meio da inserção de mais um átomo de fósforo na estrutura.

Liu, Xu e Zhang (2014) demonstraram por espectroscopia RAMAN que os precursores do  $Ni_2P$  calcinados contendo razão P/Ni = 0,8 ou 1,0 durante a síntese apresentam os grupamentos  $[P_2O_7]^{4-}$  e  $[PO_4]^{3-}$ . Além disso, verificaram por espectroscopia de UV/visível que precursores obtidos a partir de uma razão P/Ni  $\geq 0,8$  não possuem ligações Ni-O-Ni, típicas da presença de óxido de níquel.

Portanto, propõe-se que o precursor calcinado do presente trabalho consiste numa mistura de  $Ni_2P_2O_7$  e  $Ni_3(PO_4)_2$ . A redução dos mesmos ocorreu por meio de um mecanismo conhecido como *shrinking-core*, em que as partículas são reduzidas das camadas mais externas para as mais internas. A redução das camadas mais externas dos fosfatos, correspondente ao primeiro pico do TPR, iniciando-se em 420 °C.

Após a redução da superfície, ocorre a redução do *bulk* dos fosfatos, sendo reduzida a fase  $Ni_{12}P_5$ , responsável pela presença do segundo pico do TPR. Em seguida, esta fase  $Ni_{12}P_5$  é reduzida a fase  $Ni_2P$ , responsável pelo terceiro pico do TPR.

Apesar de não ser verificado nenhum outro pico de formação de água, verificou-se a transição do  $Ni_2P$  para uma fase  $Ni_5P_4$  a partir de 593 °C. Portanto, assume-se que os parâmetros de ativação do  $Ni_2P$  utilizados no presente trabalho possam não ter sido os mais adequados. É possível que uma ativação utilizando 580 °C como temperatura final de síntese seguida de uma isoterma fosse mais adequada, visto que nesta temperatura o sinal  $m/Z = 18$  já iniciou o seu decréscimo, grande parte do material já se encontra reduzido e ainda não foi verificada qualquer linha de difração relacionada ao  $Ni_5P_4$  no DRX *in situ*.

O TPR da amostra  $Mo_xP_yO_z$  (Figura 4.12) apresenta dois picos correspondentes à formação de água. O primeiro pico está associado à redução das espécies  $Mo^{6+}$ , enquanto que o segundo pico registra a redução simultânea de espécies  $Mo^{4+}$  e  $P_xO_y$ . (LI, WANG e CHEN, 2011)

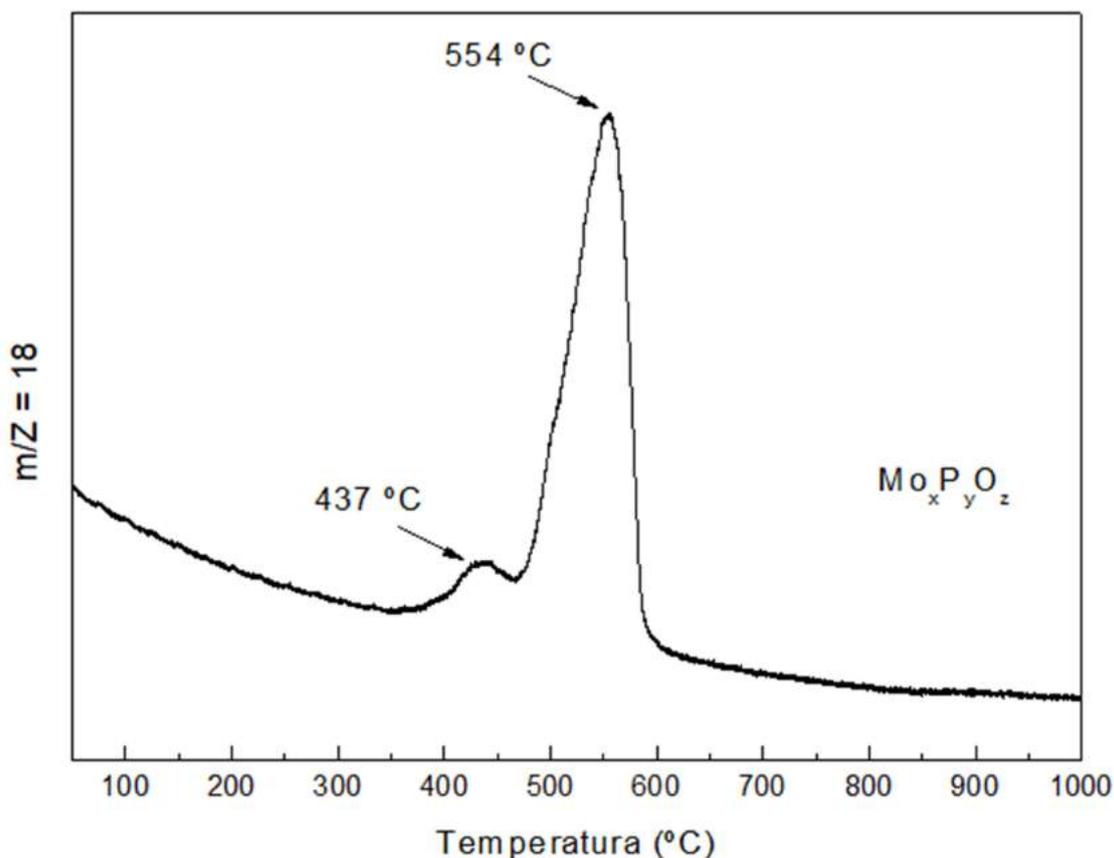


Figura 4.12 – TPR do  $\text{Mo}_x\text{P}_y\text{O}_z$ .

Portanto, o precursor calcinado do MoP corresponde inicialmente a fase  $\text{Mo}(\text{OH})_3\text{PO}_4$ . O aumento da temperatura leva ao colapso desta estrutura entre 100 °C e 250 °C e dá origem às espécies  $\text{MoO}_3$  e  $\text{P}_x\text{O}_y$ .

Em seguida, a fase  $\text{MoO}_3$  é reduzida e resulta na formação do  $\text{MoO}_2$ . Esta fase não foi detectada no DRX *in situ* do presente trabalho, entretanto, foi reportada na literatura e inclusive detectada com baixa cristalinidade em DRX *in situ* utilizando um sistema com menor comprimento de onda dos raios X ( $\lambda = 0,9200 \text{ \AA}$ ). (RODRIGUEZ *et al.*, 2003) Logo, torna-se aceitável não ter sido detectada no sistema utilizado no presente trabalho. Aliado a isto, existe a possibilidade do diâmetro de cristalito do  $\text{MoO}_2$  ser pequeno, impedindo a sua detecção.

Por fim, ocorre a simultânea redução do  $\text{MoO}_2$  e espécies  $\text{P}_x\text{O}_y$  que resulta na formação do MoP a partir de, aproximadamente, 500 °C.

O perfil de TPR da amostra  $\text{Co}_x\text{P}_y\text{O}_z$  (Figura 4.13) apresentou três picos de formação de água, sendo os dois primeiros numa faixa estreita de temperatura, o que pode indicar a redução de partículas de diferente tamanhos. A fase formada nesta primeira etapa de redução não foi identificada no DRX *in situ*. O último pico corresponde a formação da fase CoP, tal fato está de acordo com os dados obtidos por meio do DRX *in situ*.

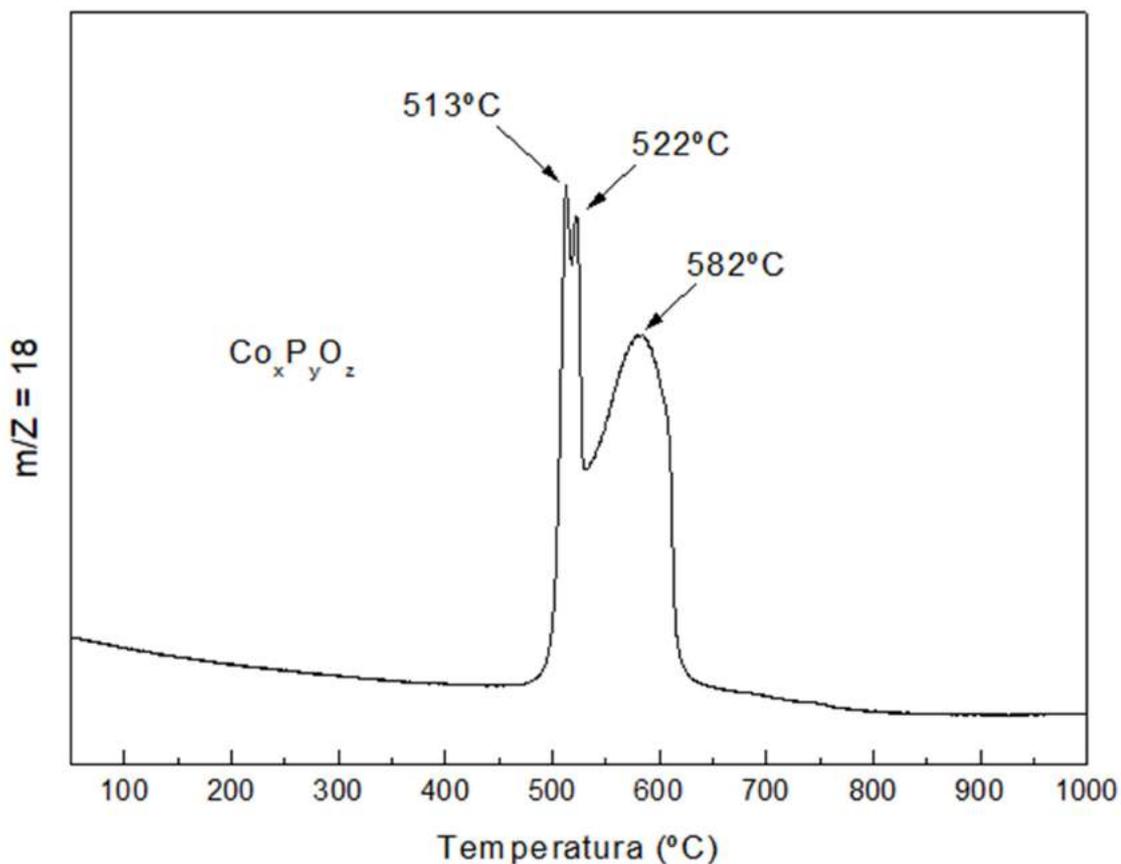


Figura 4.13 – TPR do  $\text{Co}_x\text{P}_y\text{O}_z$ .

Por meio de DRX *in situ* (Figura 4.8), verificou-se que a baixas temperaturas o  $\text{Fe}_x\text{P}_y\text{O}_z$  corresponde a uma mistura de  $\text{FePO}_4$ ,  $\text{FeO(OH)}$ ,  $\text{Fe(H}_2\text{PO}_4)_3$  e P. Assume-se que os dois primeiros picos presentes no TPR do  $\text{Fe}_x\text{P}_y\text{O}_z$  (Figura 4.14) correspondem à redução destas espécies, sendo o primeiro pico provavelmente relacionado à redução do  $\text{FeO(OH)}$  e o segundo correspondente a redução dos fosfatos. Tal hipótese é elaborada devida à menor energia necessária para a quebra das ligações Fe-O. E após a formação do Fe, este pode catalizar a quebra da ligação P-O dos fosfatos.

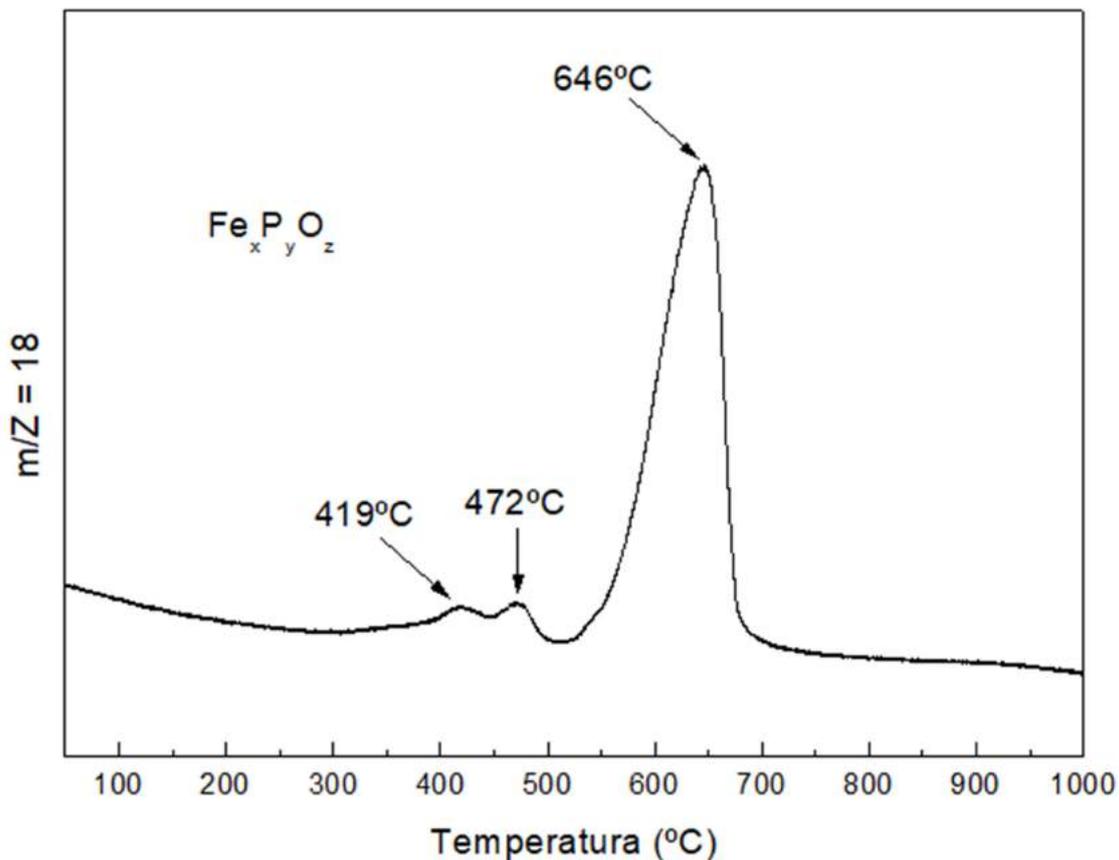


Figura 4.14 – TPR do  $Fe_xP_yO_z$ .

Após a redução destas espécies, formou-se uma nova fase cristalina detectada pelo DRX *in situ*, porém, não identificada. Esta fase é então reduzida, juntamente com as espécies de P existentes, e resulta no FeP, responsável pelo terceiro pico de formação de água.

O perfil de TPR do  $W_xP_yO_z$  (Figura 4.15) do presente trabalho apresentou somente um pico de formação de água, o que está de acordo com o obtido por Clark, Li e Oyama (2001). Entretanto, no presente trabalho foi notada a presença de um ombro que não foi reportado pelos autores anteriormente mencionados. Mas tal ocorrência pode ser devido às diferentes taxas de aquecimento utilizadas,  $1\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  no presente trabalho e  $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  no trabalho de Clark, Li e Oyama (2001).

Bui *et al.* (2012) afirma que a formação dos fosfetos de metais de transição a partir dos fosfatos ocorre inicialmente pela redução dos óxidos de metais de transição a um estado de oxidação anterior. Este metal, então, catalisa a redução do fosfato que

ainda esteja presente que acarreta na formação do metal e  $\text{PH}_3$ , que reagem entre si para formar o fosfeto. Logo, acredita-se que a formação do WP ocorra por este método.

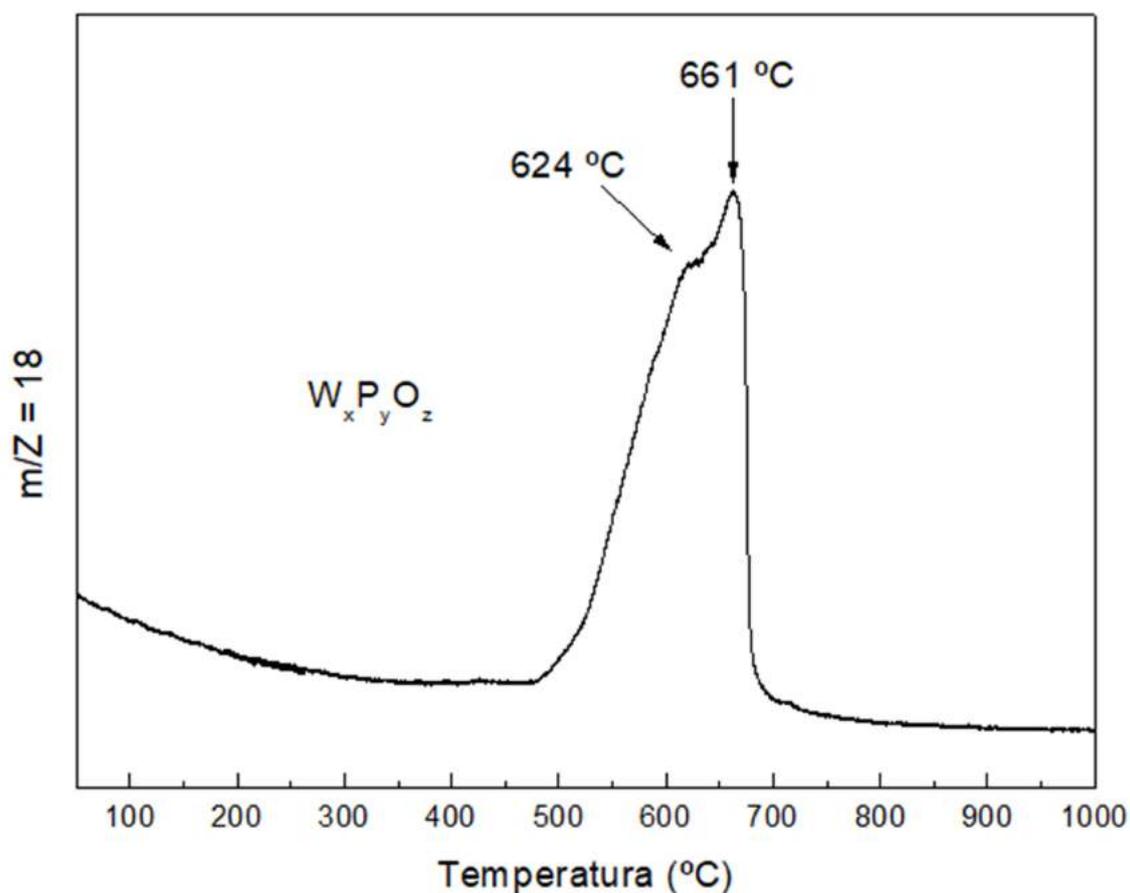


Figura 4.15 – TPR do  $\text{W}_x\text{P}_y\text{O}_z$ .

Tabela 4.2 – Valores de temperatura intermediária de síntese ( $T_{is}$ ) e temperatura final de síntese ( $T_{fs}$ ) para os fosfetos empregados.

Fosfetos	$T_{is}$ (°C)	$T_{fs}$ (°C)
$\text{Ni}_2\text{P}$	350	650
$\text{CoP}$	400	650
$\text{FeP}$	300	700
$\text{MoP}$	300	650
$\text{WP}$	400	750

Com base nos perfis de formação de água de cada catalisador, definiu-se as  $T_{is}$  e  $T_{fs}$ . Para a escolha do  $T_{is}$ , adotou-se temperaturas que estivessem, pelo menos, 50 °C

abaixo da temperatura em que foi iniciada a formação de água durante a redução. Para a escolha do  $T_{fs}$ , adotou-se temperaturas em que o sinal da água ( $m/z = 18$ ) já tivesse retornado a linha de base. A Tabela 4.2 apresenta os valores de  $T_{is}$  e  $T_{fs}$  para todos os fosfatos de metais de transição do trabalho.

#### 4.4. Quimissorção de CO

A Tabela 4.3 apresenta os valores de quimissorção de CO para todos os catalisadores investigados no presente trabalho.

Tabela 4.3 – Quantidade de CO quimissorvido e estimativa do diâmetro de cristalito.

Catalisador	$n_{CO}$ ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ )	$d_{cq}$ (nm)
Ni <sub>2</sub> P	Não houve detecção	-
CoP	12	927
FeP	7	1645
MoP	16	492
WP	22	212

Foram obtidos baixos valores de quimissorção de CO nos catalisadores do presente trabalho, no caso do Ni<sub>2</sub>P sequer houve detecção. Estes baixos valores estão de acordo com o que é apresentado na literatura (Seção 2.6.1)

Entretanto, registram-se diferenças entre os valores encontrados por Oyama (2003) e o presente trabalho para o CoP e o WP. Com relação ao WP, o fato pode estar relacionado ao precursor metálico usado em cada trabalho. Oyama (2003) utilizou o metatungstato de amônio, usualmente adotado para a síntese do fosfato, entretanto, partiu-se do ácido túngstico no presente trabalho.

Em relação a diferença registrada para o CoP, a ativação foi realizada *in situ* no presente trabalho, enquanto que o Oyama (2003) realizou uma ativação *ex situ*, seguida de passivação e reativação *in situ*.

A quimissorção de CO permite determinar a quantidade de sítios ativos expostos para a quimissorção de CO e do próprio fenol. A maior quantidade de sítios expostos no MoP e WP é coerente com os dados de tamanho de cristalito, uma vez que ambos possuem tamanhos similares e são os menores valores entre os catalisadores estudados.

Pela mesma linha de raciocínio, o fato de não ter sido detectado CO quimissorvido no Ni<sub>2</sub>P também é coerente com o tamanho de cristalito. O diâmetro do cristalito do Ni<sub>2</sub>P é 4 vezes maior que do WP e, aproximadamente, 7 vezes maior que do MoP. A quantidade de CO quimissorvida no FeP e CoP é intermediária, o que também está coerente com o diâmetro de cristalito.

Entretanto, esperava-se que o MoP quimissorvesse mais CO que o WP. Uma hipótese para tal inversão seria o depósito de P na superfície do MoP, o que bloquearia o acesso aos sítios de Mo. Tal hipótese poderia ser confirmada por meio de uma espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS), a fim de calcular a composição superficial dos catalisadores.

Os valores de diâmetro de cristalito estimados por meio da quantidade de CO quimissorvida foi muito superior ao calculado pelo método de Scherrer (Seção 4.2). Estes valores foram sobrestimados e o motivo para isto será melhor explicado na Seção 4.5.

#### **4.5. Teste de avaliação catalítica**

Os testes de avaliação catalítica foram realizados numa unidade de hidroxigenação do fenol. A Tabela 4.4 apresenta os valores de massa empregada, de conversão do fenol e de seletividade dos produtos. Ajustou-se a massa dos catalisadores para que fossem estudados numa faixa de conversão de 4-10% a fim de garantir o regime cinético. Além disto, as análises dos gases efluentes do reator foram realizadas após cinco minutos de reação para garantir a ausência de desativação.

Benzeno, cicloexano, cicloexeno, cicloexanol, estruturas de cinco a seis carbonos de cadeia aberta ou ramificadas e traços de cicloexanol foram os produtos observados em todos os catalisadores. Entretanto, a distribuição de produtos variou significativamente dependendo da natureza da fase fosfeto. Benzeno foi o principal produto formado em todos os catalisadores, mas a seletividade variou na seguinte ordem: Ni<sub>2</sub>P > CoP ≈ WP > FeP > MoP. Nota-se também uma significativa formação de cicloexano e cicloexeno em todos os catalisadores, com exceção do Ni<sub>2</sub>P. O catalisador MoP mostrou também uma elevada seletividade para estruturas de cinco a seis carbonos de cadeia aberta ou ramificadas (C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>, por exemplo, n-hexano e 2-metil-butano).

Tabela 4.4 – Valores de conversão e seletividades obtidos nos testes de avaliação catalítica.

Catalisador	T <sub>R</sub> (°C)	m <sub>cat</sub> (mg)	X <sub>fenol</sub> (%)	S (%)					
				Benz	CH	CHen	CHona	CHol	C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>
Ni <sub>2</sub> P	300	101,4	4,5	94,6	1,4	1,2	2,8	0,0	0,0
CoP	300	208,7	5,1	84,2	1,0	11,7	3,1	0,0	0,0
WP	500	176,8	5,2	82,7	1,6	15,7	0,0	0,0	0,0
FeP	500	151,0	9,4	75,3	12,0	10,7	1,6	0,4	0,0
MoP	300	140,4	7,1	57,5	6,2	6,6	0,0	0,0	29,6

T<sub>R</sub> corresponde a temperatura de reativação *in situ*; m<sub>cat</sub> a massa de catalisador; X<sub>fenol</sub> a conversão do fenol e S a seletividade: Benz = benzeno, CH = ciclo-hexano, CHen = ciclo-hexeno, CHona = ciclo-hexanona, CHol = ciclo-hexanol e C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> = estruturas de cinco a seis carbonos de cadeia aberta ou ramificadas.

De acordo com o mecanismo da reação de HDO do fenol proposto na literatura, a molécula de fenol pode sofrer tautomerização ou a desoxigenação direta (DE SOUZA *et al.*, 2015; TELES *et al.*, 2016). O caminho reacional seguido dependerá da oxofilicidade do metal ou do suporte. Metais fortemente oxofílicos como o Ru, Fe, promovem a desoxigenação direta (TAN *et al.*, 2015). Recentemente, Gonçalves *et al.* (2017) compararam o desempenho de catalisadores a base de Ni metálico e de Ni<sub>2</sub>P suportados em SiO<sub>2</sub> e ZrO<sub>2</sub> na reação de HDO do m-cresol em alta pressão. Os autores reportaram que os catalisadores a base de fosfeto apresentaram maior atividade para desoxigenação do que os catalisadores contendo Ni metálico. Estes resultados foram atribuídos pelos autores a mais forte adsorção do oxigênio da molécula do fenol nos fosfetos, levando a redução da energia necessária para a quebra direta da ligação C – O. Os resultados obtidos nesta dissertação estão de acordo com esta proposta.

Entretanto, nota-se a formação de cicloexano e cicloexeno principalmente nos catalisadores CoP, WP e FeP. Trabalhos anteriores do grupo (DE SOUZA *et al.*, 2014) mostraram que a hidrogenação do benzeno não ocorre nestas condições de reação. Portanto, a formação destes produtos deve seguir a rota de tautomerização, com a formação de um tautômero intermediário. Em seguida, a hidrogenação do anel deste composto leva à formação de ciclohexanona e ciclohexanol, que também foram observados nestes catalisadores (Figura 2.9). A desidratação do ciclohexanol nos sítios

ácidos levaria a produção do cicloexeno, seguida da sua hidrogenação e formação do cicloexano.

Alvarez-Galvan *et al.* (2018) realizou análises de dessorção à temperatura programada (TPD) de  $\text{NH}_3$  em MoP, WP e CoP suportados em  $\text{SiO}_2$ . A quantidade dessorvida foi 0,24 mmol de  $\text{NH}_3 \text{ g}^{-1}$ , 0,13 mmol de  $\text{NH}_3 \text{ g}^{-1}$  e 0,04 mmol de  $\text{NH}_3 \text{ g}^{-1}$ , respectivamente.

Além disso, Usman *et al.* (2015) reportou que o MoP dessorveu, aproximadamente, cinco vezes mais  $\text{NH}_3$  que o  $\text{Ni}_2\text{P}$ , ambos mássicos, na análise de TPD (51  $\mu\text{mol de NH}_3 \text{ g}^{-1}$  e 11  $\mu\text{mol de NH}_3 \text{ g}^{-1}$ , respectivamente).

Estes valores reportados estão de acordo com as seletividades obtidas no presente trabalho, visto que os catalisadores que possuem maior acidez (MoP e WP) não apresentaram traços de cicloexanol e cicloexanona na corrente de produtos. Isto indica a completa desidratação dos mesmos a cicloexano e cicloexeno.

A formação dos hidrocarbonetos de cadeia aberta no catalisador MoP segue a mesma rota de desoxigenação direta proposta por Tan *et al.* (2015). Estes autores propuseram a formação de um intermediário  $\text{C}_6$  após a remoção da hidroxila, que poderia ser hidrogenado produzindo benzeno, ou sofrer hidrogenólise levando à formação de hidrocarbonetos de cadeia aberta ou ramificados. A fase MoP estaria favorecendo a quebra do anel e produção destes compostos, ao contrario da fase  $\text{Ni}_2\text{P}$  que promoveria a hidrogenação do intermediário.

A maior tendência do MoP na quebra do anel do intermediário  $\text{C}_6$  quando comparado ao  $\text{Ni}_2\text{P}$  pode ser justificado pelos dados de TPD de  $\text{NH}_3$  reportados por Usman *et al.* (2015). Tal quebra seria favorecida em sítios ácidos e o MoP possui, aproximadamente, cinco vezes mais sítios com esse caráter que o  $\text{Ni}_2\text{P}$ .

A taxa de reação intrínseca de cada catalisador foi avaliada pelo cálculo do TOF com base nos valores de CO quimissorvido e do diâmetro de cristalito, anteriormente calculado pela equação de Scherrer. Tais valores são apresentados na Tabela 4.5.

Nota-se que há uma grande diferença entre os valores de  $\text{TOF}_q$  (calculado por quimissorção do CO) e  $\text{TOF}_d$  (calculado pelo diâmetro de cristalito). Este resultado é devido às diferenças nos valores de diâmetro de cristalito calculados pela quimissorção

de CO e pela difração de raios X. Estas diferenças podem ser atribuídas a uma possível deposição de fósforo na superfície dos catalisadores durante a ativação. (WANG; CLARK; OYAMA, 2002) Deste modo, nem todos os sítios ativos presentes na superfície dos catalisadores estão expostos para a ocorrência de quimissorção e subsequente reação. Logo, o número sítios ativos expostos calculados pelo diâmetro de cristalito a partir da difração de raios X foi superestimado, o que acarreta na diminuição da taxa intrínseca de reação. Pela mesma razão, os valores de  $d_{cq}$  também são superestimados.

Tabela 4.5 – Taxas de reação intrínsecas dos catalisadores.

Material	$n_{CO}$ ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ )	$d_{cq}$ (nm)	$TOF_q$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$d_c$ (nm)	$TOF_d$ ( $\text{min}^{-1}$ )
Ni <sub>2</sub> P	-	-	-	108	0,08
CoP	12	927	0,44	45	0,02
FeP	7	1645	1,94	77	0,09
MoP	16	492	0,67	16	0,02
WP	22	212	0,28	27	0,04

Além disso, esperava-se que os valores de quimissorção de CO fossem inversamente proporcionais ao diâmetro de cristalito, porém, isto não ocorre ao comparar o par MoP/WP. Entretanto, tal comportamento também é justificado pela possibilidade de aglomeração de partículas e deposição de fósforo.

A ordem de atividade baseada nos valores de  $TOF_q$  registrados foi: FeP > MoP > CoP  $\approx$  WP. Enquanto que a ordem baseada nos valores de  $TOF_d$  foi: FeP  $\approx$  Ni<sub>2</sub>P > WP > MoP  $\approx$  CoP. Devido a possibilidade da ocorrência do depósito de fósforo na superfície dos catalisadores, admite-se que os valores de  $TOF_q$  representam melhor a realidade, enquanto que o cálculo de diâmetro de cristalito torna-se mais correto pela equação de Scherrer ( $d_c$ ). Entretanto, como não houve quimissorção de CO em Ni<sub>2</sub>P, a comparação deste com os outros ocorre por meio do  $TOF_d$ . O FeP apresenta-se como fase mais ativa por meio das duas medidas, porém, em termos de  $TOF_d$ , o Ni<sub>2</sub>P apresenta uma taxa

intrínseca de reação similar ao FeP. Portanto, admite-se que o FeP e Ni<sub>2</sub>P são os catalisadores mais ativos.

O Ni<sub>2</sub>P é o catalisador que apresentou o melhor desempenho, pois, além de ser o catalisador mais ativo, juntamente com o FeP, apresentou a maior seletividade a benzeno, composto de maior interesse da rota de desoxigenação direta.

Este catalisador apresenta dois tipos de sítio de Ni; o Ni(1) coordenado a 4 átomos de P(2) formando uma estrutura similar a um tetraédro e o Ni(2) coordenado a 5 átomos de P(1) que formam uma estrutura piramidal. (OYAMA *et al.*, 2009) Gonçalves *et al.* (2017) propôs que moléculas de cresol podem adsorver em três átomos de Ni(1) vizinhos, o que acarreta na quebra da ligação C-O, ou seja, levando à rota de desoxigenação direta. Em contrapartida, sugeriu-se que a rota de hidrogenação ocorre nos sítios Ni(2).

Adicionalmente, Ruddy *et al.* (2014) propuseram que partículas menores de Ni<sub>2</sub>P favorecem a razão Ni(2)/Ni(1). Portanto, assumindo que a molécula de fenol comporta-se similarmente à molécula de cresol, propõem-se que a alta seletividade do Ni<sub>2</sub>P mássico à formação de benzeno é devido a sua menor razão Ni(2)/Ni(1) quando comparado aos catalisadores suportados usualmente utilizados na literatura.

O interesse na rota de desoxigenação direta em relação a rota de hidrogenação consiste no menor consumo de H<sub>2</sub> durante a reação, o que reduziria os gastos de uma aplicação da reação em planta industrial.

## 5. CONCLUSÕES

Foram sintetizados Ni<sub>2</sub>P, CoP, FeP, MoP e WP mássicos pelo método TPR. Análises de DRX demonstraram a obtenção das fases puras para FeP, MoP e WP. Entretanto, notou-se que ao ultrapassar a temperatura de 593 °C na redução do Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub> houve a formação da fase Ni<sub>5</sub>P<sub>4</sub>. Com relação ao CoP, o mesmo obteve uma impureza não identificada ao fim da síntese.

A combinação das técnicas de DRX *in situ* e TPR permitiram a identificação das fases envolvidas na redução do Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub> e Mo<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub> aos seus respectivos fosfetos. A síntese do Ni<sub>2</sub>P partiu das fases Ni<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> e Ni<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> que foram reduzidos a fase Ni<sub>12</sub>P<sub>5</sub>, esta sofreu mais uma etapa de redução e gerou a desejada fase Ni<sub>2</sub>P. Entretanto, a partir de 593 °C notou-se que esta sofreu mais um enriquecimento de fósforo e deu origem a fase Ni<sub>5</sub>P<sub>4</sub>, apesar do Ni<sub>2</sub>P se manter como fase majoritária.

Com relação à síntese do MoP, identificou-se que a fase fosfato prévia a redução correspondia ao Mo(OH)<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Com o aumento da temperatura esta fase sofre um colapso e dá origem as fases MoO<sub>3</sub> e P<sub>x</sub>O<sub>y</sub>. Posteriormente, a fase MoO<sub>3</sub> é reduzida a MoO<sub>2</sub>. Por fim, a redução simultânea das espécies MoO<sub>2</sub> e P<sub>x</sub>O<sub>y</sub> levam a formação da espécie MoP.

Todos os catalisadores estudados mostraram-se ativos na reação de HDO do fenol nas condições reacionais empregadas (1 atm e 300 °C). Além disso, todos seguiram preferencialmente a rota de desoxigenação direta do fenol. Hidrocarbonetos de cadeia aberta também foram detectados quando empregou-se o MoP como catalisador, isto ocorre devido a maior concentração de sítios ácidos nesse catalisador quando comparado aos demais.

O diâmetro de cristalito e a taxa intrínseca de reação dos catalisadores foram calculados de duas maneiras, por meio dos dados obtidos das técnicas de difratometria de raios X e quimissorção de CO. Ao comparar os valores obtidos por ambos os métodos, notou-se uma grande disparidade. Esta diferença advém da ocorrência de deposição de

fósforo na superfície dos catalisadores, o que leva ao cálculo errôneo do TOF por meio de DRX e do diâmetro de cristalito por quimissorção de CO.

O Ni<sub>2</sub>P foi o catalisador que apresentou o melhor desempenho, uma vez que possui o maior valor de taxa intrínseca de reação, juntamente com o FeP, além de ter apresentado a maior seletividade para produtos advindos da rota de desoxigenação direta, com destaque para a elevada seletividade a benzeno (94,6 %).

Esta alta seletividade tem relação direta com o tamanho de partículas do Ni<sub>2</sub>P. O aumento da partícula favorece a razão Ni(1)/Ni(2) e sabe-se que os sítios Ni(1) são responsáveis pela rota de desoxigenação direta, enquanto os sítios Ni(2) promovem a reação pela rota de hidrogenação. Logo, o catalisador mássico (com maior tamanho de partícula) favorece a produção de benzeno quando comparado aos catalisadores suportados apresentados na literatura.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALBUQUERQUE, F. P. Hidrogenação de ácido levulínico a gama-valerolactona empregando fosfetos de metais de transição suportados em sílica. 2016. 126 f. **Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro**, Rio de Janeiro, 2016.
- ALONSO, D. M.; BOND, J. Q.; DUMESIC J. A. Catalytic conversion of biomass to biofuels. **Green Chemistry**, v. 12, p. 1493-1513, 2010.
- ALVAREZ-GALVAN, M.C.; BLANCO-BRIEVA, G.; CAPEL-SANCHEZ, M.; MORALES-DELAROSA, S.; CAMPOS-MARTIN, J.M.; FIERRO, J.L.G. Metal phosphide catalysts for the hydrotreatment of non-edible vegetable oils. **Catalysis Today**, v. 302, p. 242-249, 2018.
- AMORIM, R.M. Redução da temperatura de síntese do Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> por adição de paládio. 2005. 208 f. **Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto Militar de Engenharia**, Rio de Janeiro, 2005.
- ANP. **Anuário estatístico 2017**. Disponível em: <<<http://www.anp.gov.br/wwwanp/publicacoes/anoario-estatistico/3819anoario-estatistico-2017>>> Acesso em 7 de abril de 2018.
- ARUN, N.; SHARMA, R.V.; DALAI, A.K. Green diesel synthesis by hydrodeoxygenation of bio-based feedstocks: Strategies for catalyst design and development. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 48, p. 240-255, 2015.
- AZADI, P.; INDERWILDI, O. R.; FARNOOD, R.; KING, D. A. Liquid fuels, hydrogen and chemicals from lignin: A critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 21, p. 506-523, 2013.
- BARRIOS, A.M.; TELES, C.A.; DE SOUZA, P.M.; RABELO-NETO, R.C.; JACOBS, G.; DAVIS, B.H.; BORGES, L.E.P.; NORONHA, F.B. Hydrodeoxygenation of phenol over niobia supported Pd catalyst. **Catalysis Today**, v. 302, p. 115-124, 2018.
- BARTA, K.; MATSON, T.D.; FETTIG, M.L.; SCOTT, S.L.; IRETSKII, A.V.; FORD, P.C. Catalytic disassembly of an organosolv lignin *via* hydrogen transfer from supercritical methanol. **Green Chemistry**, v. 12, p. 1640-1647, 2010.
- BERENGUER, A.; SANKARANARAYANAN, T.M.; GÓMEZ, G.; MORENO I.; CORONADO, J.M.; PIZARRO, P.; SERRANO, D.P. Evaluation of transition metal phosphides supported on ordered mesoporous material as catalysts for phenol hydrodeoxygenation. **Green Chemistry**, v. 18, p. 1938-1951, 2016.
- BP. **BP statistical review of world energy june 2017**. Disponível em: <<[https://www.bp.com/content/dam/bp/en/corporate/pdf/energy\\_economics/statistical-review-2017/bp-statistical-review-of-world-energy-2017-full-report.pdf](https://www.bp.com/content/dam/bp/en/corporate/pdf/energy_economics/statistical-review-2017/bp-statistical-review-of-world-energy-2017-full-report.pdf)>> Acesso em: 7 de abril de 2018.

- BOULLOSA-EIRAS, S.; LODENG, R.; BERGEM, H.; STOCKER, 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.
- BRACMORT, K. Biomass: Comparison of definitions in legislation. **Congressional Research Service**. Disponível em: <www.crs.gov> Acesso em: 7 de abril de 2018.
- BRIDGWATER, A.V. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. **Chemical Engineering Journal**, v. 91, p. 87-102, 2003.
- BRIDGWATER, A.V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass and Bioenergy**, v. 38, p. 68-94, 2012.
- BRIENS, C.; PISKORZ, J.; BERRUTI, F. Biomass valorization for fuel and chemicals production – A review. **International Journal of Chemical Reactor Engineering**, v. 6, p. 1-49, 2008.
- BUI, P.; CECILIA, J. A.; OYAMA, S. T.; TAKAGAKI, A.; INFANTES-MOLINA, A.; ZHAO, H.; LI, D.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; LÓPEZ, A. J. Studies of the synthesis of transition metal phosphides and their activity in the hydrodeoxygenation of a biofuel model compound. **Journal of Catalysis**, v. 294, p. 184-198, 2012.
- BURNS, A. W.; LAYMAN, K. A.; BALE, D. H.; BUSSELL, M. E. Understanding the relationship between composition and hydrodesulfurization properties for cobalt phosphide catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 343, p. 68-76, 2008.
- CARENCO, S.; RESA, I.; GOFF, X. L.; FLOCH, P. L.; MÉZAILLES, N. White phosphorous as a single source of “P” in the synthesis of nickel phosphide. **Chemical Communications**, p. 2568-2570, 2008.
- CLARK, P.; LI, W.; OYAMA, S. T. Synthesis and activity of a new catalyst for hydroprocessing: Tungsten phosphide. **Journal of Catalysis**, v. 200, p. 140-147, 2001.
- CZERNIK, S.; BRIDGWATER, A.V. Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil. **Energy & Fuels**, v. 18, p. 590-598, 2004.
- DAVIS, K. M.; ROVER, M.; BROWN, R. C.; BAI, X.; WEN, Z.; JARBOE, L. R. Recovery and utilization of lignin monomers as part of the biorefinery approach. **Energies**, v. 9, p. 808, 2016.
- DE SOUZA, P.M. Hidrodesoxigenação de moléculas modelo representativas do bio-óleo. 2014. 216 f. **Tese (Doutorado em Química) – Instituto Militar de Engenharia**, Rio de Janeiro, 2014.
- DE SOUZA, P.M.; RABELO-NETO, R.C.; BORGES, L.E.P.; JACOBS, G.; DAVIS, B.H.; RESASCO, D.E.; NORONHA, F.B. Hydrodeoxygenation of phenol over Pd catalysts. Effect of support on reaction mechanism and catalyst deactivation. **ACS Catalysis**, v. 7, p. 2058-2073, 2017.
- DE SOUZA, P.M.; RABELO-NETO, R.C.; BORGES, L.E.P.; JACOBS, G.; DAVIS,

- B.H.; GRAHAM, U.M.; RESASCO, D.E.; NORONHA, F.B. Effect of zirconia morphology on hydrodeoxygenation of phenol over Pd/ZrO<sub>2</sub>. **ACS Catalysis**, v. 5, p. 7385-7398, 2015.
- DE SOUZA, P.M.; RABELO-NETO, R.C.; BORGES, L.E.P.; JACOBS, G.; DAVIS, B.H.; SOOKNOI, T.; RESASCO, D.E.; NORONHA, F.B. Role of keto intermediates in the hydrodeoxygenation of phenol over Pd on oxophilic supports. **ACS Catalysis**, v. 5, p. 1318-1329, 2015.
- DRESSELHAUS, M. S.; THOMAS, I. L. Alternative energy technologies. **Nature**, v. 414, p. 332-337, 2001.
- 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 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. An approach to O-removal from bio-oils. **Fuel**, v. 117, p. 1061-1073, 2014.
- FEITOSA, L. F. Hidrodesoxigenação de guaiacol empregando fosfeto de níquel suportado em carbono (Ni<sub>2</sub>P/C). 2016. 239 f. **Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro**, Rio de Janeiro, 2016.
- FEITOSA, L. F.; BERHAULT, G.; LAURENTI, D.; DAVIES, T. E.; DA SILVA, V. T. Synthesis and hydrodeoxygenation activity of Ni<sub>2</sub>P/C – Effect of the palladium salt on lowering the nickel phosphide synthesis temperature. **Journal of Catalysis**, v. 340, p. 154-165, 2016.
- GONÇALVES, V.O.O.; DE SOUZA, P.M.; CABIOC'H, T.; TEIXEIRA DA SILVA, V.; NORONHA, F.B.; RICHARD, F. Effect of P/Ni ratio on the performance of nickel phosphide phases supported on zirconia for the hydrodeoxygenation of m-cresol. **Catalysis Communications**, v. 119, p. 33-38, 2019.
- GONÇALVES, V.O.O.; DE SOUZA, P.M.; CABIOC'H, T.; TEIXEIRA DA SILVA, V.; NORONHA, F.B.; RICHARD, F. Hydrodeoxygenation of m-cresol over nickel and nickel phosphide based catalysts. Influence of the nature of the active phase and the support. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 219, p. 619-628, 2017b.
- GONÇALVES, V.O.O.; DE SOUZA, P.M.; TEIXEIRA DA SILVA, V.; NORONHA, F.B.; RICHARD, F. Kinetics of the hydrodeoxygenation of cresol isomers over Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub>: Proposals of nature of deoxygenation active sites based on an experimental study. **Applied catalysis B: Environmental**, v. 205, p. 357-367, 2017a.
- HILL, J.; NELSON, E.; TILMAN, D.; POLASKY, S.; TIFFANY, D. Environmental, economic, and energetic costs and benefits of biodiesel and ethanol biofuels. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 103, p. 11206-11210, 2006.
- HONG, D.; MILLER, S. J.; AGRAWAL, P. K.; JONES, C. W. Hydrodeoxygenation and coupling of aqueous phenolics over bifunctional zeolite-supported metal catalysts. **Chemical Communications**, v. 46, p. 1038-1040, 2010.

- KAN, T.; STREZOV, V.; EVANS, T. J. Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 57, p. 1126-1140, 2016.
- LI, W.; DHANDAPANI, B.; OYAMA, S. T. Molybdenum phosphide: A novel catalyst for hydrodenitrogenation. **Chemistry Letters**, p. 207-208, 1998.
- LI, Y.; FU, J.; CHEN, B. Highly selective hydrodeoxygenation of anisole, phenol and guaiacol to benzene over nickel phosphide. **RSC Advances**, v. 7, p. 15272-15277, 2017.
- LI, K.; WANG, R.; CHEN, J. Hydrodeoxygenation of anisole over silica-supported Ni<sub>2</sub>P, MoP, and NiMoP catalysts. **Energy Fuels**, v. 25, p. 854-863, 2011.
- LIU, X.; XU, L.; ZHANG, B. Essential elucidation for preparation of supported nickel phosphide upon nickel phosphate precursor. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 212, p. 13-22, 2014.
- MANAYIL, J. C.; INOCENCIO, C. V. M.; LEE, A. F.; WILSON, K. Mesoporous sulfonic acid silicas for pyrolysis bio-oil upgrading via acetic acid esterification. **Green Chemistry**, v. 18, p. 1387-1394, 2016.
- MARINHO, A. L. A. Produção de gás de síntese a partir da reforma seca do biogás, usando catalisadores de Ni suportados em óxidos mistos. 2016. 139 f. **Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal Fluminense**, Niterói, 2016.
- MASCHIO, G.; KOUFOPANOS, C.; LUCCHESI, A. Pyrolysis, a promising route for biomass utilization. **Bioresource Technology**, v. 42, p. 219-231, 1992.
- MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. **Bioresource Technology**, v. 83, p. 37-46, 2002a.
- MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 2): conversion technologies. **Bioresource Technology**, v. 83, p. 47-54, 2002b.
- MOHR, A.; RAMAN, S. Lessons from first generation biofuels and implications for the sustainability appraisal of second generation biofuels. **Energy Policy**, v. 63, p. 114-122, 2013.
- MOLINO, A.; CHIANESE, S.; MUSMARRA, D. Biomass gasification technology: the state of the art overview. **Journal of Energy Chemistry**, v. 25, p. 10-25, 2016.
- MORTENSEN, P.M.; GRUNWALDT, J.-D.; JENSEN, P.A.; JENSEN, A.D. Screening of catalysts for hydrodeoxygenation of phenol as a model compound for bio-oil. **ACS Catalysis**, v. 3, p. 1774-1785, 2013.
- MORTENSEN, P.M.; GRUNWALDT, J.-D.; JENSEN, P.A.; KNUDSEN, K.G.; JENSEN, A.D. A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels. **Applied Catalysis A: General**, v. 407, p. 1-19, 2011.
- NEWMAN, C.; ZHOU, X.; GOUNDIE, B.; GHAMPSON, I. T.; POLLOCK, R. A.; ROSS, Z.; WHEELER, M. C.; MEULENBERG, R. W.; AUSTIN, R. N.; FREDERICK, B. G. Effects of support identity and metal dispersion in

- supported ruthenium hydrodeoxygenation catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 477, p. 64-74, 2014.
- NIGAM, P. S.; SINGH, A. Production of liquid biofuels from renewable resources. **Progression in Energy and Combustion Science**, v. 37, p. 52-68, 2011.
- OYAMA, S. T. Novel catalysts for advanced hydroprocessing: Transition metal phosphides. **Journal of Catalysis**, v. 216, p. 343-352, 2003.
- OYAMA, S. T.; GOTT, T.; ZHAO, H.; LEE, Y. Transition metal phosphide hydroprocessing catalysts: A review. **Catalysis Today**, v. 143, p. 94-107, 2009.
- PATTIYA, A.; SUKKASI, S.; GOODWIN, V. Fast pyrolysis of sugarcane and cassava residues in a free-fall reactor. **Energy**, v. 44, p. 1067-1077, 2012.
- PERONI, M.; LEE, I.; HUANG, X.; BARÁTH, E.; GUTIÉRREZ, O. Y.; LERCHER, J. A. Deoxygenation of palmitic acid on unsupported transition-metal phosphides. **ACS Catalysis**, v. 7, p. 6331-6341, 2017.
- PERONI, M.; MANCINO, G.; BARÁTH, E.; GUTIÉRREZ, O.Y.; LERCHER, J.A. Bulk and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported Ni<sub>2</sub>P and MoP for hydrodeoxygenation of palmitic acid. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 180, p. 301-311, 2016.
- RAGAUSKAS, A. J.; BECKHAM, G. T.; BIDDY, M. J.; CHANDRA, R.; CHEN, F.; DAVIS, M. F.; DAVISON, B. H.; DIXON, R. A.; GILNA, P.; KELLER, M.; LANGAN, P.; NASKAR, A. K.; SADDLER, J. N.; TSCHAPLINSKI, T. J.; TUSKAN, G. A.; WYMAN, C. E. Lignin valorization: Improving lignin processing in the biorefinery. **Science**, v. 344, p. 1246843, 2014.
- RAGAUSKAS, A. J.; WILLIAMS, C. K.; DAVISON, B. H.; BRITOVSEK, G.; CAIRNEY, J.; ECKERT, C. A.; FREDERICK JR., W. J.; HALLETT, J. P.; LEAK, D. J.; LIOTTA, C. L.; MIELENZ, J. R.; MURPHY, R.; TEMPLER, R.; TSCHAPLINSKI, T. The path forward for biofuels and biomaterials. **Science**, v. 311, p. 484-489, 2006.
- RENEWABLE FUELS ASSOCIATION. **World fuel ethanol production**. Disponível em: <<http://www.ethanolrfa.org/resources/industry/statistics/>> Acesso em: 7 de abril de 2018.
- RESENDE, K.A.; TELES, C.A.; JACOBS, G.; DAVIS, B.H.; CRONAUER, D.C.; KROPF, A.J.; MARSHALL, C.L.; HORI, C.E.; NORONHA, F.B. Hydrodeoxygenation of phenol over zirconia supported Pd bimetallic catalysts. The effect of second metal on catalyst performance. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 232, p. 213-231, 2018.
- RODRIGUEZ, J.A.; KIM, J.Y.; HANSON, J.C.; SAWHILL, S.J.; BUSSELL, M.E. Physical and chemical properties of MoP, Ni<sub>2</sub>P, and MoNiP hydrodesulfurization catalysts: Time-resolved x-ray diffraction, density functional, and hydrodesulfurization activity studies. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, p. 6276-6285, 2003.
- RUDDY, D.A.; SCHAIDLE, J.A.; FERRELL, J.R.; WANG, J.; MOENS, L.; HENSLEY, J.E. Recent advances in heterogeneous catalysts for bio-oil upgrading *via* “*ex situ* catalytic fast pyrolysis”: Catalyst development through

- the study of model compounds. **Green Chemistry**, v. 16, p. 454-490, 2014.
- STINNER, C. Binary and Ternary Transition-Metal Phosphides as Hydrodenitrogenation Catalysts. 2001. **Tese de doutorado - Swiss Federal Institute of Technology Zurich**, Zurich, 2001.
- STINNER, C.; PRINS, R.; WEBER, T. Binary and ternary transition-metal phosphides as HDN catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 202, p. 187-194, 2001.
- STINNER, C.; PRINS, R.; WEBER, T. Formation, structure, and HDN activity of unsupported molybdenum phosphide. **Journal of Catalysis**, v. 191, p. 438-444, 2000.
- SWEENEY, N. P.; ROHRER, C. S.; BROWN, O. W. Dinickel phosphide as a heterogeneous catalyst for the vapour phase reduction of nitrobenzene with hydrogen to aniline and water. **Organic and Biological Chemistry**, v. 80, p. 799-800, 1958.
- TAN, Q.; WANG, G.; NIE, L.; DINSE, A.; BUDA, C.; SHABAKER, J.; RESASCO, D.E. Different product distributions and mechanistic aspects of the hydrodeoxygenation of m-cresol over platinum and ruthenium catalysts. **ACS Catalysis**, v. 5, p. 6271-6283, 2015.
- TEIXEIRA DA SILVA, V.; SOUSA, L. A.; AMORIM, R. M.; ANDRINI, L.; FIGUEROA, S. J. A.; REQUEJO, F. G.; VICENTINI, F. C. Lowering the synthesis temperature of Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> by palladium addition. **Journal of Catalysis**, v. 279, p. 88-102, 2011.
- TELES, C.A.; DE SOUZA, P.M.; RABELO-NETO, R.C.; GRIFFIN, M.B.; MUKARAKATE, C.; ORTON, K.A.; RESASCO, D.E.; NORONHA, F.B. Catalytic upgrading of biomass pyrolysis vapors and model compounds using niobia supported Pd catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 238, p. 38-50, 2018.
- TELES, C.A.; RABELO-NETO, R.C.; DE LIMA, J.R.; MATTOS, L.V.; RESASCO, D.E.; NORONHA, F.B. The effect of metal type on hydrodeoxygenation of phenol over silica supported catalysts. **Catalysis Letters**, v. 146, p. 1848-1857, 2016.
- TELES, C.A.; RABELO-NETO, R.C.; JACOBS, G.; DAVIS, B.H.; RESASCO, D.E.; NORONHA, F.B. Hydrodeoxygenation of phenol over zirconia-supported catalysts: The effect of metal type on reaction mechanism and catalyst deactivation. **ChemCatChem**, v. 9, p. 2850-2863, 2017.
- TILMAN, D.; HILL, J.; LEHMAN, C. Carbon-negative biofuels from low-input high diversity grassland biomass. **Science**, v. 314, p. 1598-1600, 2006.
- UNITED NATIONS. **World Population Prospects 2017**. Disponível em: <<https://esa.un.org/unpd/wpp/Graphs/Probabilistic/POP/TOT/>> Acesso em: 6 de abril de 2018.
- USMAN, M.; LI, D.; LI, C.; ZHANG, S. Highly selective and stable hydrogenation of heavy aromatic-naphthalene over transition metal phosphides. **Science China**, v. 58, p. 738-746, 2015.

- VISHAKHA, S.K.; KISHOR, D.B.; SUDHA, R.S. Natural polymers – A comprehensive review. **International Journal of Research in Pharmaceutical and Biomedical Sciences**, v. 3, p. 1597-1613, 2012.
- WANG, X.; CLARK, P.; OYAMA, S. T. Synthesis, characterization, and hydrotreating activity of several iron group transition metal phosphides. **Journal of Catalysis**, v. 208, p. 321-331, 2002.
- WANG, X.; RINALDI, R. Solvents effects on the hydrogenolysis of diphenyl ether with raney nickel and their implications for the conversion of lignin. **ChemSusChem**, v. 5, p. 1455-1466, 2012.
- WEI, J.; IGLESIA, E. Isotopic and kinetic assessment of the mechanism of reactions of CH<sub>4</sub> with CO<sub>2</sub> or H<sub>2</sub>O to form synthesis gas and carbon on nickel catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 224, p. 370-383, 2004.
- WHIFFEN, V.M.L.; SMITH, K.J. Hydrodeoxygenation of 4-methylphenol over unsupported MoP, MoS<sub>2</sub>, and MoO<sub>x</sub> Catalysts. **Energy Fuels**, v. 24, p. 4728-4737, 2010.
- WU, S.K.; LAI, P.C.; LIN, Y.C.; WAN, H.P.; LEE, H.T.; CHANG, Y.H. Atmospheric hydrodeoxygenation of guaiacol over alumina-, zirconia-, and silica-supported nickel phosphide catalysts. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 1, p. 349-358, 2013.
- XU, C.; ARANCON, R. A. D.; LABIDI, J.; LUQUE, R. Lignin depolymerisation strategies: towards valuable chemicals and fuels. **Chemical Society Reviews**, v. 43, p. 7485-7500, 2014.
- YANG, S.; LIANG, C.; PRINS, R. A novel approach to synthesizing highly active Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> hydrotreating catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 237, p. 118-130, 2006.
- YU, Z.; WANG, Y.; SUN, Z.; LI, X.; WANG, A.; CAMAIONI, D.M.; LERCHER, J.A. Ni<sub>3</sub>P as a high-performance catalytic phase for hydrodeoxygenation of phenolic compounds. **Green Chemistry**, v. 20, p. 609-619, 2018.
- ZHANG, Q.; CHANG, J.; WANG, T.; XU, Y. Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research. **Energy Conversion and Management**, v. 48, p. 87-92, 2007.
- ZHANG, L.; XU, C.; CHAMPAGNE, P. Overview of recent advances in thermochemical conversion of biomass. **Energy Conversion and Management**, v. 51, p. 969-982, 2010.
- 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, p. 305-310, 2011b.

## APÊNDICE A: Gráficos de quimissorção de CO

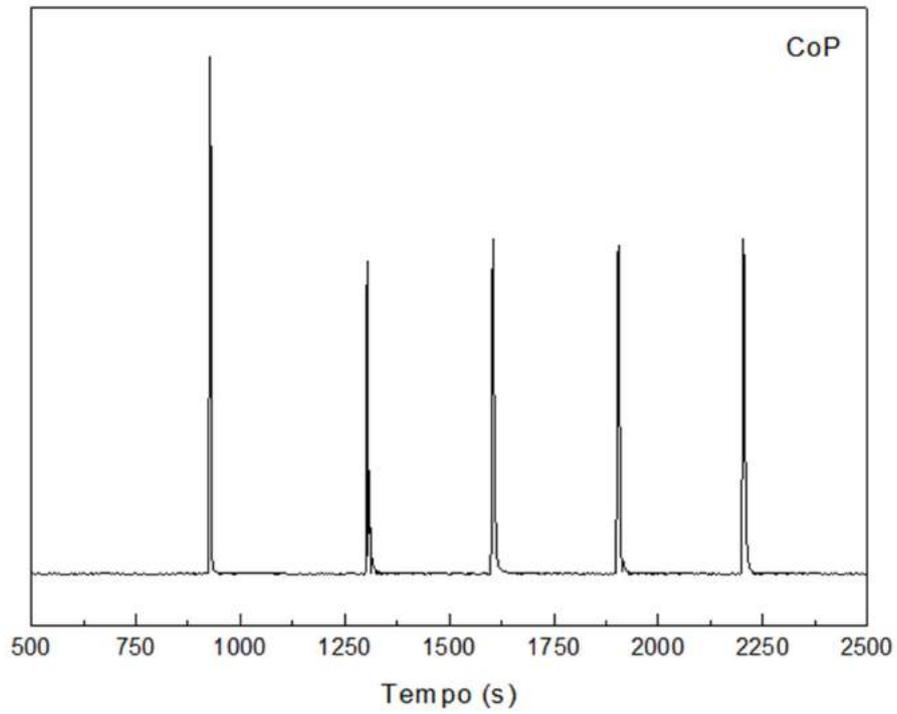


Figura A.1 – Pulsos de quimissorção do CO no CoP.

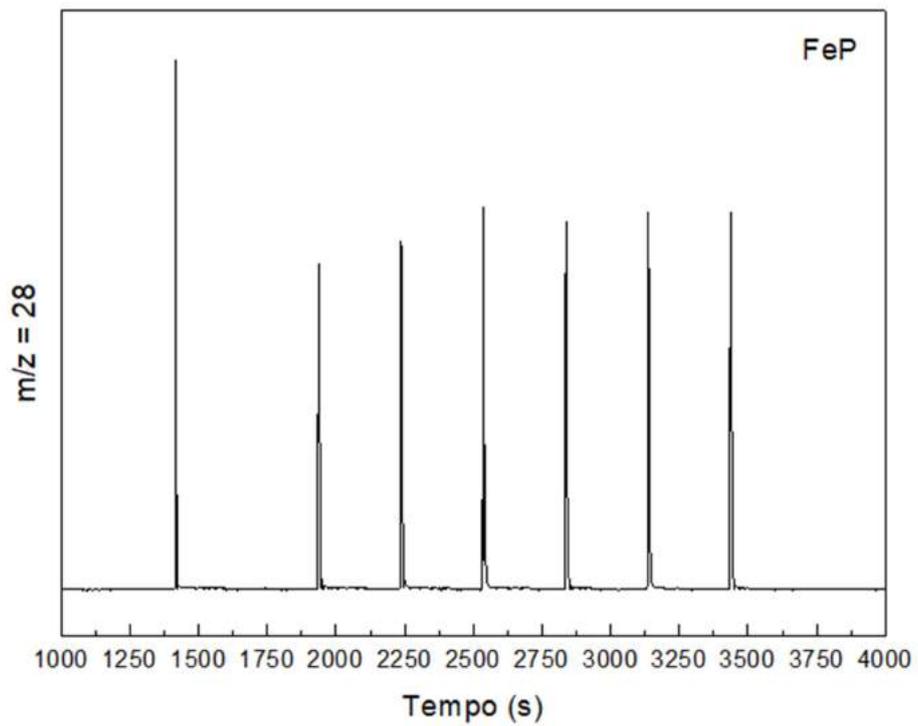


Figura A.2 – Pulsos de quimissorção do CO no FeP.

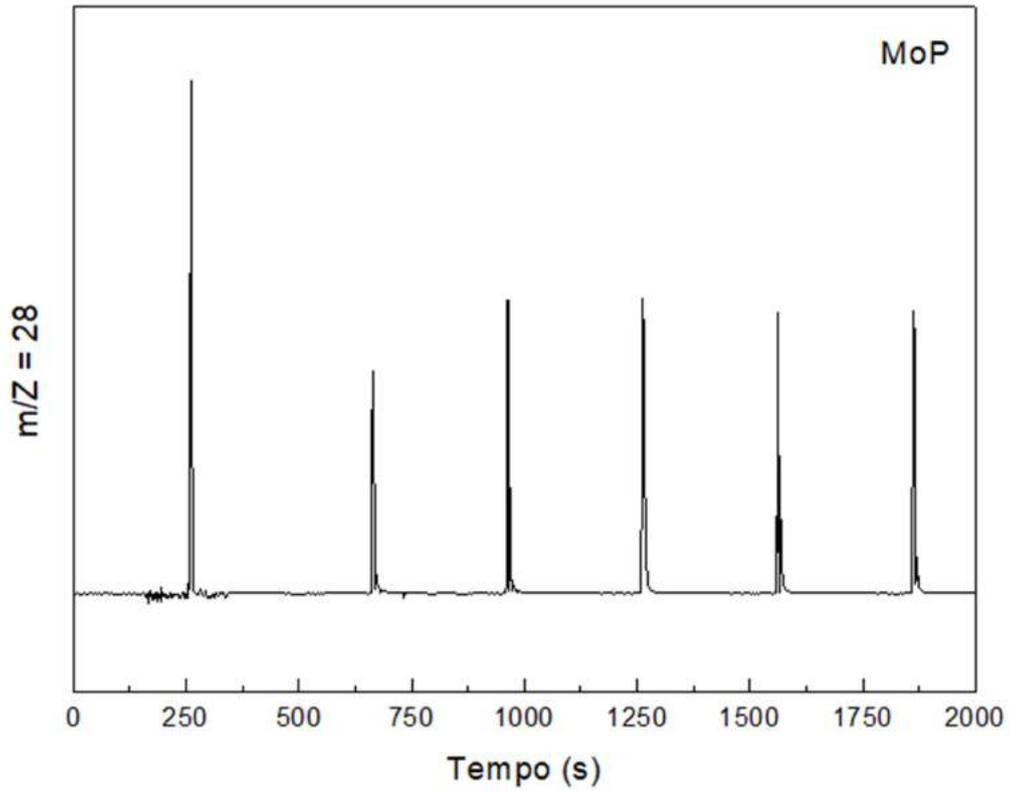


Figura A.3 – Pulsos de quimissorção do CO no MoP.

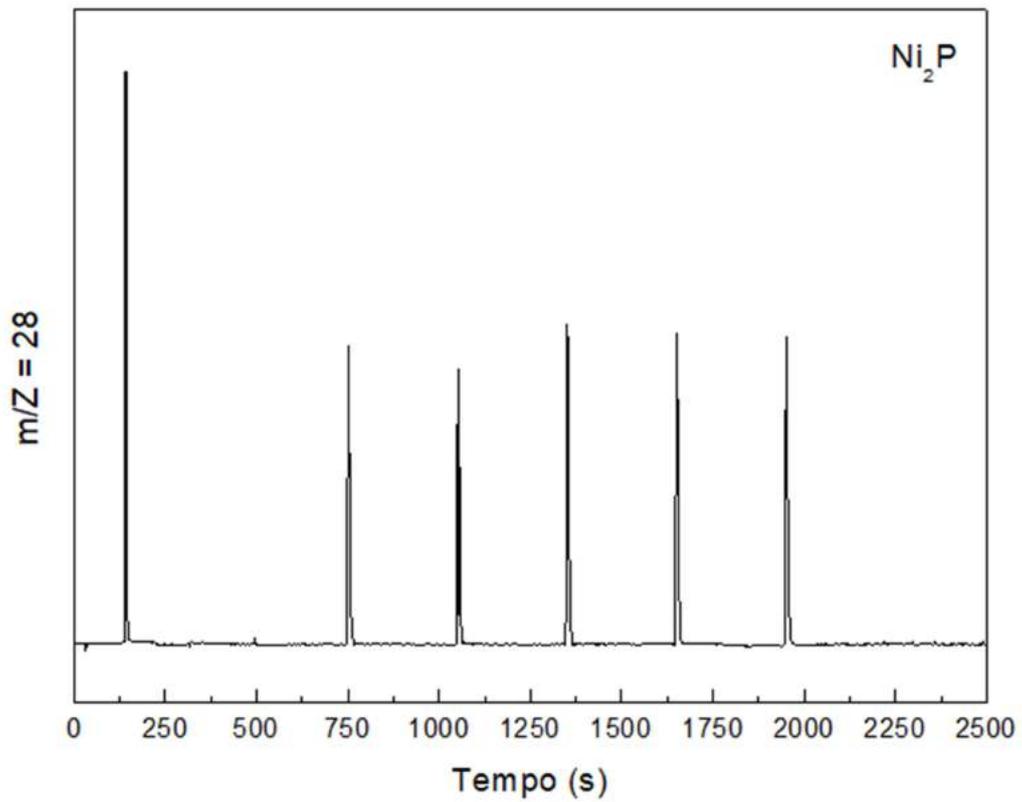


Figura A.4 – Pulsos de quimissorção do CO no Ni<sub>2</sub>P.

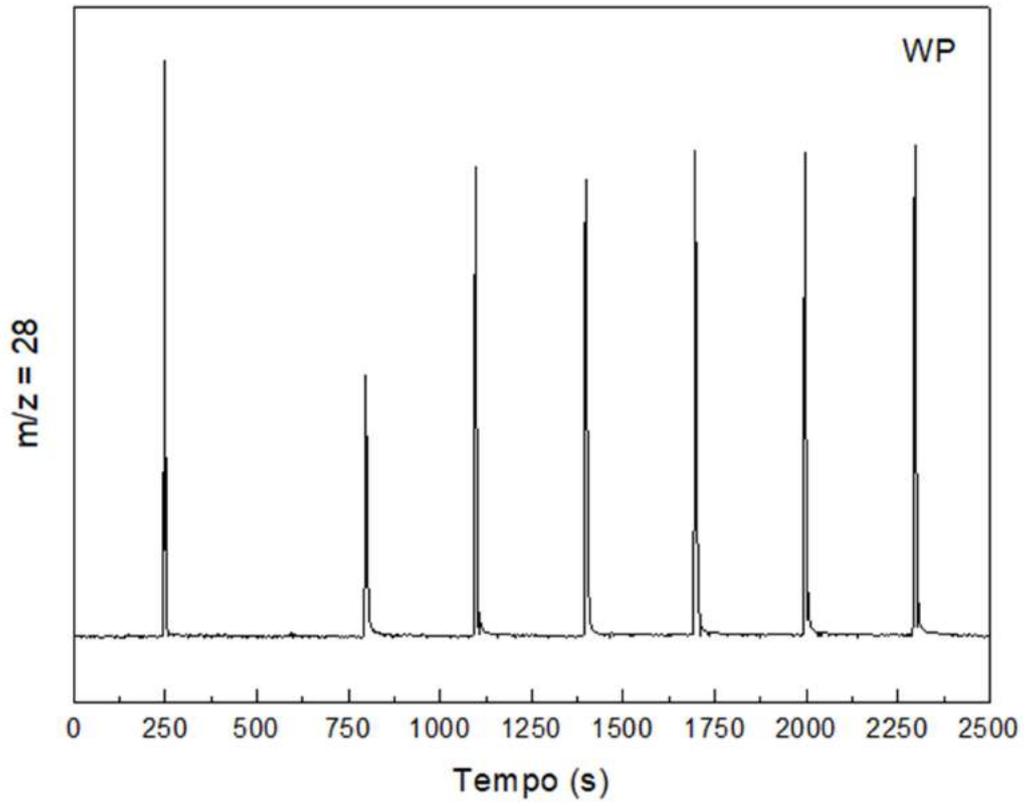


Figura A.5 – Pulsos de quimissorção do CO no WP.