

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Instituto de Ciências Exatas
Programa de Pós-Graduação em Química

Yuri Gontijo Rosa

CONVERSÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS EM BIO-HIDROCARBONETOS

Belo Horizonte
2025

Yuri Gontijo Rosa

CONVERSÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS EM BIO-HIDROCARBONETOS

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Química.

Orientador(a): Prof^a Vânia Márcia Duarte Pasa

Colaborador (Coorientador): Dr. Henrique dos Santos Oliveira

Belo Horizonte

2025

Ficha Catalográfica

R788c
2025
T
Rosa, Yuri Gontijo.
Conversão de compostos fenólicos em bio-hidrocarbonetos [manuscrito] / Yuri Gontijo Rosa. 2025.
189 f. : il., gráfs., tabs.

Orientadora: Vânia Márcia Duarte Pasa.
Coorientador: Henrique dos Santos Oliveira.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais – Departamento de Química.
Bibliografia: f. 159-170.
Apêndices: f. 171-189.

1. Físico-química – Teses. 2. Fenóis – Teses. 3. Compostos de nióbio – Teses. 4. Biocombustíveis – Teses. 5. Hidrocarbonetos – Teses. 6. Catalisadores – Teses. 7. Aviões – Combustíveis – Teses. I. Pasa, Vânia Márcia Duarte, Orientadora. II. Oliveira, Henrique dos Santos, Coorientador. III. Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS



"Conversão de Compostos Fenólicos Em Biohidrocarbonetos"

Yuri Gontijo Rosa

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Profa. Vânia Márcia Duarte Pasa - Orientadora
UFMG

Profa. Patrícia Alejandra Robles -Azocar
UFMG

Prof. Marcelo Machado Viana
UFMG

Prof. Marcos Juliano Prauchner
UNB

Profa. Gisele Cristina Rabelo Silva
UFSJ

Belo Horizonte, 16 de outubro de 2025.



Documento assinado eletronicamente por **Gisele Cristina Rabelo Silva, Usuária Externa**, em 17/10/2025, às 12:32, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Marcos Juliano Prauchner, Usuário Externo**, em 17/10/2025, às 16:01, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Vania Marcia Duarte Pasa, Professora do Magistério Superior**, em 24/11/2025, às 09:11, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Marcelo Machado Viana, Professor do Magistério Superior**, em 25/11/2025, às 09:19, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Patricia Alejandra Robles Azocar, Professora do Magistério Superior**, em 01/12/2025, às 11:34, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **4643626** e o código CRC **01B18130**.

Dedico esta tese de doutorado a pessoa que mais me ajudou e me ensinou neste mundo, a minha falecida mãezinha Regina Gontijo Miranda Rosa

AGRADECIMENTOS

Durante este doutorado, aprendi que sozinhos nada conseguimos realizar e, por isso, agradeço imensamente a cada pessoa que passou pela minha vida, em especial àquelas que contribuíram de forma significativa para esta jornada.

Em primeiro lugar, agradeço a Deus por sempre me ajudar e estar comigo, por ter-me dado forças, sabedoria, inteligência, paciência e, sobretudo, por colocar, no momento certo, as pessoas certas em meu caminho. Como minha mãe sempre dizia: “sem Deus nada somos”. Nesse mesmo parágrafo, estendo meu agradecimento à minha mãe, que hoje está mais próxima de Deus, por tudo o que fez por mim, por tudo o que me ensinou e por ter sido, durante toda a minha vida, a pessoa em quem sempre pude confiar em qualquer circunstância. Mãe, você me ensinou a ter fé e paciência, e a acreditar que tudo acontece no tempo e da forma certa, mesmo não compreendendo no momento. Agradeço profundamente por seus ensinamentos e por sua paciência, que era a sua principal característica, pois somente a partir deles foi possível chegar até aqui. Muito obrigado, do fundo do meu coração, mãezinha.

Agradeço a Deus por minha família: meu pai Vicente, meu irmão Lucas e, especialmente, minha namorada Lilian. Sem você, Lilian, eu não teria feito sequer a metade do que realizei, e sou imensamente grato por sua ajuda e por estar sempre comigo. Não poderia deixar de mencionar minha cadelinha Jadinha, que partiu logo após minha mãe, mas que foi essencial nesta caminhada difícil que foi o doutorado. Só Deus sabe o quanto tudo isso foi árduo. Agradeço ainda à minha avó Maria e aos meus tios Marli, Geraldo e Antônia por todo o carinho e apoio.

Expresso minha gratidão aos meus orientadores, professora Vânia Pasa e professor Henrique Oliveira, por compartilharem comigo seus conhecimentos e experiências, ensinando-me não apenas no âmbito técnico, mas também no pessoal. Com vocês aprendi a enxergar o mundo sob novas perspectivas, e por isso estou profundamente grato.

Agradeço também aos amigos Henrique e Pedro por todas as conversas, conselhos e almoços no Jardim de Minas, que tanto contribuíram nesta longa jornada. Gostaria de expressar minha gratidão por ter trabalhado com excelentes pessoas, como o Victor, a Mayra e a Ludmila, que me ajudaram muito durante este doutorado, bem como aos companheiros de laboratório Kelly, Leonardo, Denner, Ítalo, Natália, Stefania e Sofia, pelos momentos de descontração e alegria. Um agradecimento especial ao Samuel, à Franciyellen e ao professor Luiz Carlos, cuja ajuda inestimável, neste final de doutorado, foi essencial para a conclusão desta tese.

Expresso também minha gratidão à Lilian (novamente), à Poliana, Virginia, Yara, Pedro, Júlio, Soninha, Carol e Danniel, do Laboratório de Ensaaios de Combustíveis, pela constante disponibilidade e pelo aprendizado compartilhado. Agradeço à Ana, do LCPnano, pela dedicação e apoio fundamentais na conclusão das caracterizações e sou igualmente grato ao professor Wagner Mussel por sua disponibilidade, ajuda e generosidade em compartilhar parte de seu conhecimento comigo.

Por fim, agradeço a todas as demais pessoas que, de alguma forma, foram fundamentais para a realização desta tese de doutorado.

Agradeço o apoio financeiro cedido pelo Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – PRH-ANP por ter financiado esta pesquisa.

RESUMO

Neste trabalho, foram desenvolvidos e avaliados três catalisadores de Pd, Ru e Ni impregnados em NbOPO₄ para a conversão de compostos fenólicos provenientes do bio-óleo da pirólise da madeira do eucalipto e do líquido da casca da castanha-de-caju (LCC) em hidrocarbonetos. Os catalisadores foram caracterizados por diversas técnicas (XPS, MET, espectroscopia Raman, TPR-H₂ e DRX) e testados em reações de hidredesoxigenação na ausência de solventes. Foram observados a formação de grandes nanocristais de RuO₂ no catalisador Ru/NbOPO₄, com morfologias semelhantes a nanobastões, nanoagulhas e nanoestrelas, que podem ter influenciado na alta atividade de hidrogenação. Por sua vez, o catalisador NiPNb demonstrou excelente dispersão metálica, o que resultou em uma alta atividade de transalquilação. Os testes catalíticos desta tese demonstraram o alto desempenho dos catalisadores desenvolvidos, atingindo conversão completa dos compostos fenólicos do LCC e do bio-óleo em hidrocarbonetos. Observou-se que o controle das condições reacionais, do conteúdo de Ru e da massa dos catalisadores permitiu direcionar a composição dos produtos, favorecendo seletivamente a formação de alquilfenóis ou cicloalcanos. O ajuste do conteúdo de Ru no catalisador mostrou-se fundamental para prevenir e controlar a formação de coque e a lixiviação do metal. A combinação do catalisador Ru/NbOPO₄ com zeólita H β revelou-se eficiente em processos tandem de hidredesoxigenação, isomerização e craqueamento, promovendo a produção de hidrocarbonetos lineares, ramificados, cicloalcanos e alcenos adequados para uso como combustível sustentável de aviação (SAF). Pela primeira vez, foi relatada a obtenção de uma fração de SAF a partir do LCC, com propriedades físico-químicas similares às do querosene de aviação fóssil. Além de introduzir os catalisadores inéditos e apresentar resultados expressivos, esta tese evidencia o potencial dos processos propostos para a descarbonização industrial, contribuindo de forma significativa para a transição energética e a valorização de resíduos fenólicos (lignocelulósicos), bem como para a sua integração na matriz energética global.

Palavras-chave: Biocombustíveis avançados; Biorefinaria; Combustíveis sustentáveis de aviação; Biomassa residual; Bioquerosene;

ABSTRACT

In this work, three Pd, Ru, and Ni catalysts impregnated in NbOPO₄ were developed and evaluated for the conversion of phenolic compounds from eucalyptus wood pyrolysis bio-oil and cashew nut shell liquid (CNSL) into hydrocarbons. The catalysts were characterized by various techniques (XPS, TEM, Raman spectroscopy, H₂-TPR, and XRD) and tested in hydrodeoxygenation reactions in the solvent-free approach. The formation of large RuO₂ nanocrystals was observed in the Ru/NbOPO₄ catalyst, with morphologies similar to nanorods, nanoneedles, and nanostars, which may have influenced the high hydrogenation activity. In turn, the NiPNb catalyst demonstrated excellent metal dispersion, which resulted in high transalkylation activity. The catalytic tests in this thesis demonstrated the high performance of the developed catalysts, achieving complete conversion of phenolic compounds from CNSL and bio-oil into hydrocarbons. It was observed that controlling the reaction conditions, Ru loading, and catalyst mass allowed the composition of the products to be directed, selectively favoring the formation of alkylphenols or cycloalkanes. Adjusting the Ru loading in the catalyst proved to be essential for preventing and controlling coke formation and metal leaching. The combination of the Ru/NbOPO₄ catalyst with H β zeolite proved to be efficient in tandem hydrodeoxygenation, isomerization, and cracking processes, promoting the production of linear and branched hydrocarbons, cycloalkanes, and alkenes suitable for use as sustainable aviation fuels (SAF). For the first time, the production of a SAF fraction from CNSL with physicochemical properties like those of fossil aviation kerosene has been reported. In addition to introducing novel catalysts and presenting significant results, this thesis highlights the potential of the proposed processes for industrial decarbonization, contributing significantly to the energy transition and the valorization of phenolic waste (lignocellulosic biomass), as well as to its integration into the global energy matrix.

Keywords: Drop-in biofuels; Biorefinery. Sustainable aviation fuels. Residual biomass. Biojet fuel.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema representativo da despolimerização da lignina em compostos fenólicos. Elaborado pelo autor.....	29
Figura 2. Proposta de mecanismo para a hidrodesoxigenação de compostos fenólicos em hidrocarbonetos. HG – Hidrogenólise; HYD – Hidrogenação; DE – Desidratação; +H – Protonação. Elaborado pelo autor.....	30
Figura 3. Taxa das reações de hidrodesoxigenação do fenol em função de catalisadores de Pd impregnado em diferentes suportes e da razão entre produtos desoxigenados/oxigenados em função de diferentes metais impregnados sobre os suportes de SiO ₂ , ZrO ₂ e Nb ₂ O ₅ . Condições reacionais: 300 °C e 1 atm de H ₂ . Os valores foram retirados dos trabalhos na literatura [19,20,22,28,29,34,35]. Elaborado pelo autor.....	32
Figura 4. (a) Gráficos de energia para clivagem da ligação C–O e adsorção do fenol em função de diferentes suportes e gráficos de rendimento em função do tempo de reação nas reações de hidrodesoxigenação do fenol na presença dos catalisadores de (b) Ru/NbOPO ₄ , (c) Ru/Al ₂ O ₃ , (d) Ru/TiO ₂ e (e) Ru/C. Figura adaptada da literatura [18,30]. Adaptado pelo autor.....	35
Figura 5. Proposta de mecanismo para a isomerização e craqueamento dos cicloalcanos. Elaborado pelo autor.....	43
Figura 6. Esquema de preparo e caracterização dos catalisadores usados nas reações de desoxigenação do bio-óleo e do líquido da casca da castanha-de-caju.....	46
Figura 7. Esquema das reações realizadas nos testes catalíticos de desoxigenação do bio-óleo e do líquido da casca da castanha-de-caju.....	51
Figura 8. Esquema representativo da caracterização das matérias-primas e dos produtos gerados nas reações de desoxigenação e isomerização do bio-óleo e do líquido da casca da castanha-de-caju.....	53
Figura 9. (a) Padrões de DRX, (b) isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ do catalisador 4,8%Pd e do NbOPO ₄ , (c) perfil de redução por TPR-H ₂ e o (d) espectro de FTIR com quimissorção de piridina e dessorção a 100 °C do catalisador 4,8%Pd.	67
Figura 10. Espectros de alta resolução das regiões de (a) Pd 3d, (b) Nb 3d, (c) O 1s e (d) P 2p do catalisador 4,8%Pd.	69

Figura 11. Micrografias de MET em (a) campo claro, (b) campo escuro, (c) alta resolução e a (d) distribuição do diâmetro médio das partículas de PdO no catalisador 4,8%Pd. O <i>inset</i> em b mostra o padrão de difração de elétrons (DEAS) correspondente, indicando a natureza cristalina das nanopartículas de PdO.....	71
Figura 12. Micrografias de MET dos catalisadores: (a) 0,5%Ru, (b) 1,4%Ru, (c) 2,4%Ru, (d) 4,6%Ru e (e) 5,6%Ru e (f) DEAS do catalisador 5,6%Ru.	72
Figura 13. Imagens de HR-MET dos catalisadores (a, b) 0,5%Ru, (c, d) 1,4%Ru, (e, f) 2,4%Ru, (g, h) 4,6%Ru e (i, j, k, l) 5,6%Ru.....	74
Figura 14. DEAS dos catalisadores (a) 0,5%Ru, (b) 1,4%Ru, (c) 2,4%Ru e (d) 4,6%Ru.	75
Figura 15. (a) Padrões de DRX, (b) isotermas de N ₂ , (c) espectros Raman, (d) perfis de TPR-H ₂ , (e) espectros de FTIR com quimissorção de piridina e (f) curvas TG em fluxo de O ₂ dos catalisadores de Ru/NbOPO ₄ com diferentes conteúdos de Ru.	77
Figura 16. (a) Padrões de DRX do suporte de NbOPO ₄ e do catalisador NiPNb e os espectros de XPS de alta resolução do (b) Ni 2p e do (c) P 2p.	80
Figura 17. Imagens de (a) MET, (b) campo claro, (c) campo escuro e (d) HR-MET do NiPNb.	82
Figura 18. Imagem e cromatograma de CG-DIC do bio-óleo de eucaliptos destilado.....	83
Figura 19. Produto de repolimerização do bio-óleo de eucaliptos destilado na presença do suporte de NbOPO ₄	85
Figura 20. Efeito da (a) temperatura, (b) pressão de H ₂ e do (c) catalisador no rendimento dos produtos e as (d) taxas das reações de hidrogenação (HYD), desoxigenação direta (DDO) e transalquilação (ALK) em cada condição reacional avaliada. Condições reacionais: 10,0 g de bio-óleo, 1,0 g de catalisador, 350 °C, 4 MPa de H ₂ por 4 h e agitação de 400 rpm.	87
Figura 21. Efeito do conteúdo de Ru no (a) rendimento, nas (b) taxas de reação e na (c) distribuição do número de carbonos, bem como o efeito da (d) massa do catalisador 5,6%Ru no rendimento dos produtos de HDO do bio-óleo. Condições reacionais: 350 °C, 4 MPa de H ₂ , 400 rpm por 4 horas, utilizando 10,0 g de bio-óleo e 1,0 g de catalisador para avaliação do efeito do (a, b, c) conteúdo de Ru.....	92

Figura 22. Gráfico de rendimento de balanço de carbono em função da seletividade por hidrocarbonetos e diagrama de Van Krevelen com as razões atômicas entre H/C e O/C do bio-óleo, produtos de HDO e compostos modelo.....	95
Figura 23. (a) Cromatograma de CG-DIC, com a foto do produto líquido obtido, representando os principais constituintes e o (b) espectro de FTIR do produto de completa HDO do bio-óleo na presença do catalisador 5,6%Ru. Condições reacionais: 350 °C, 4 MPa de H ₂ , 400 rpm por durante 4 horas, usando 10,0 g de bio-óleo e 2,5 g de catalisador.	97
Figura 24. Vias da desoxigenação do 2,6-dimetoxifenol sobre os catalisadores de Pd/NbOPO ₄ e Ru/NbOPO ₄	98
Figura 25. Reações de reuso do catalisador 4,8%Pd, com 3 usos consecutivos sem regeneração e 2 empregando a regeneração previa a 550 °C por 3 horas, e curvas TG e DTG do catalisador novo, usado 1 e 3 vezes nas reações de HDO do bio-óleo. Condições reacionais: 350 °C, 4 MPa de H ₂ , 400 rpm por 4 horas, usando 10,0 g de bio-óleo e 2,0 g do catalisador.	103
Figura 26. Curvas (a) TG e (b) DTG do catalisador 5,6%Ru novo e usado na reação para completa HDO do bio-óleo. Condições reacionais: 350 °C, 4 MPa de H ₂ , 400 rpm por 4 horas, usando 2,5 g do catalisador.....	106
Figura 27. (a, b, c) Micrografias de MET, imagens de (d, e) HR-MET e (f) DEAS do catalisador 5,6%Ru após a reação de completa HDO do bio-óleo.	107
Figura 28. (a) Padrões de DRX, (b) espectros Raman e (c) espectros de alta resolução de XPS do Ru 3p obtidos na análise do catalisador 5,6%Ru antes e após a reação de completa HDO do bio-óleo.....	108
Figura 29. Espectros de alta resolução de XPS do (a) Ru 3p, (b) Nb 3d, (c) O 1s e (d) P 2p dos catalisadores com conteúdo de Ru entre 1,4% e 4,6% em massa.	114
Figura 30. (a) Foto e (b) cromatograma de CG-EM do líquido da casca da castanha-de-caju com as frações molares dos principais constituintes usados nas reações de hidrodessoxigenação na presença dos catalisadores de Ru/NbOPO ₄	116
Figura 31. (a) Fotografia do LCC e dos produtos de HDO obtidos na presença dos catalisadores de (b) NbOPO ₄ , (c) 1,4%Ru, (d) 2,4%Ru e (e) 4,6%Ru; (f) espectros de FTIR e (g) curvas TG/DTG do LCC e dos produtos de HDO; (h) conversão e rendimento em função do teor de Ru; e (i) diagrama de Van Krevelen do LCC, dos produtos de HDO e dos compostos modelo.	

Condições reacionais: 350 °C, 5 MPa de H ₂ , 400 rpm, 4 h, utilizando 10,0 g de LCC e 1,0 g de catalisador.....	118
Figura 32. Efeitos do (a) conteúdo de Ru nas reações de HDO usando aproximadamente 40 mg ± 5 mg de Ru por reação e do (b) efeito da massa de Ru no rendimento de hidrocarbonetos. Condições reacionais: 350 °C, 5 MPa de H ₂ , 400 rpm por 4 horas.....	121
Figura 33. Caminhos reacionais para hidredesoxigenação do LCC e isomerização dos hidrocarbonetos cicloalcanos obtidos.....	123
Figura 34. Cromatograma de CG-EM, espectros de FTIR, curvas TG/DTG, curvas de SimDis e curvas de aquecimento obtidas por DSC dos produtos das reações de completa HDO na presença dos catalisadores de 1,4%Ru e 4,6%Ru. Condições reacionais: 350 °C, 5 MPa de H ₂ , 400 rpm por 4 horas, usando 10,0 g de LCC e 2,5 g dos catalisadores.....	125
Figura 35. Curvas TG/DTG dos catalisadores (a) 1,4%Ru e (b) 4,6%Ru antes e após o uso na reação de HDO do LCC, usando 2,5 g de catalisador.	128
Figura 36. (a) Composição do produto gasoso analisado por CG-DIC e (b) balanço de massa e de carbono nas reações de completa HDO na presença de 25% em massa dos catalisadores 1,4%Ru e 4,6%Ru.	130
Figura 37. Imagens de (a, b) MET, (c) HR-MET, (d) padrões de DRX, (e) espectro Raman e (f) espectro de alta resolução de XPS do Ru 3p no catalisador 4,6%Ru usado na reação de HDO do LCC usando 25% em massa do catalisador.....	132
Figura 38. Padrões de (a) DRX, (b) isotermas de N ₂ , (c) perfis de TPR-H ₂ e (d) espectro de FTIR com piridina quimissorvida nos sítios ácidos dos catalisadores usados nas reações para produção de SAF.	138
Figura 39. Micrografias de MET de (a) campo claro, (b, e) campo escuro e (c, d, f) alta resolução do catalisador 5,0%Ru.....	140
Figura 40. (a) Gráficos de rendimento e (b) curvas de distribuição do número de carbonos em função do catalisador secundário, (c) curvas de rendimento e de (d) distribuição do número de carbonos em função do tempo de reação. Condições reacionais: 350 °C, 4 MPa de H ₂ e 400 rpm, utilizando-se 10,0 g de LCC e 1,7 g do catalisador 5,0%Ru e 1,0 g dos catalisadores secundários (se houver).....	141
Figura 41. Foto do produto catalisador na ausência de catalisadores hidrogenantes e os dos produtos obtidos nas reações entre 2 e 5 horas.....	145

Figura 42. Caminhos reacionais para HDO, isomerização e craqueamento dos compostos presentes no LCC e nos produtos das reações na presença do catalisador Ru/NbOPO ₄ (5,0%Ru) e da zeólita H β	146
Figura 43. Curvas de destilação real (cor laranja, tracejado) e simuladas (cor roxa, continua) do querosene de aviação fóssil e dos produtos obtidos no processo Tandem de HDO e isomerização do LCC. Condições reacionais: 350 °C, 4 MPa de H ₂ e agitação de 400 rpm, usando 10,0 g de LCC, 1,7 g de 5,0%Ru e 1,0 g da zeólita H β	149
Figura 44. (a) Cromatograma obtido por CG-DIC; (b) curvas de destilação real (ASTM D86) e simulada (SimDis); e (c, d) composições em massa e propriedades físico-químicas, reais e calculadas, do (c) querosene de aviação fóssil (QAV) e da (d) fração de combustível sustentável de aviação (SAF) obtida a partir do LCC.	150
Figura 45. Curvas TG e DTG obtidas da análise da mistura de catalisadores 5,0%Ru e H β antes e após o processo Tandem de HDO e isomerização do LCC.	153

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades dos combustíveis fósseis conforme as resoluções da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).	38
Tabela 2. Revisão da literatura sobre trabalhos de hidrodesoxigenação de bio-óleos reais.....	65
Tabela 3. Conteúdo dos metais e propriedades superficiais dos catalisadores usados.....	66
Tabela 4. Condições reacionais e performance catalítica do catalisador de 4,8%Pd nas reações de desoxigenação do bio-óleo.....	84
Tabela 5. Massa dos catalisadores usados nas reações do efeito do conteúdo e da massa do catalisador 5,6%Ru.....	90
Tabela 6. Trabalhos da literatura que reportam o melhoramento do LCC.	113

LISTA DE ABREVIATURAS

+H	–	Protonação
ALK	–	Transalquilação
ATJ	–	do inglês, <i>Alcohol-to-Jet</i>
BE	–	do inglês, <i>Binding energy</i>
DSC	–	do inglês, <i>Differential Scanning Calorimetry</i>
CG-DIC	–	Cromatografia gasosa com detector de ionização por chama
CG-EM	–	Cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas
CI	–	Índice de cetano
DBJH	–	Diâmetro de poro
DDO	–	Desoxigenação direta
DE	–	Desidratação
DEAS	–	Difração de elétrons de área selecionada
DEH	–	Desidroxilação
DME	–	Desmetilação
DMO	–	Desmetoxilação
DRX	–	Difração de raios-X
DTG	–	Derivada da termogravimétrica
FRX	–	Fluorescência de raios-X
FTIR	–	Espectroscopia na região do infravermelho médio com transformada de Fourier
GEE	–	Gases de Efeito Estufa
H	–	Hidreto
H/C	–	Hidrogênio por carbono
H ⁺	–	Ácido de Brønsted
HDO	–	Hidrodessoxigenação
HEFA	–	do inglês, <i>Hydroprocessed Esters and Fatty Acids</i>
HG	–	Hidrogenólise
HR-MET	–	Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução
HYD	–	Hidrogenação
H β	–	HBeta
ICP-OES	–	Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado
L	–	Ácido de Lewis

LCC	–	Líquido da casca da castanha-de-caju
MET	–	Microscopia eletrônica de transmissão
MM	–	Massa molar
O/C	–	Oxigênio por carbono
OM	–	Ligação Oxigênio-Metal
O _{rede}	–	Oxigênio de rede
O _v	–	Vacâncias de oxigênio
PC	–	Ponto de congelamento
PCI	–	Poder calorífico inferior
PCS	–	Poder calorífico superior
PF	–	Ponto de fulgor
SAF	–	do ingles, <i>Sustainable Aviation Fuel</i>
S _{BET}	–	Área superficial específica
SG	–	do ingles, <i>Specific gravity</i>
SimDis	–	Destilação simulada
TCD	–	Detector de condutividade térmica
TG	–	Termogravimétrica
TPR-H ₂	–	Temperatura-programada de redução em hidrogênio
T _{WABP}	–	do ingles, <i>Weighted Average Boiling Point</i>
V _p	–	Volume de poro
XPS	–	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	22
1.1	Objetivos gerais	26
1.1.1	Objetivos específicos.....	26
1.2	Relevância do trabalho	27
1.3	Revisão bibliográfica.....	28
1.3.1	Conversão dos compostos fenólicos.....	28
1.3.2	Produção de biocombustíveis avançados	38
2	PARTE EXPERIMENTAL	45
2.1	Materiais	45
2.2	Preparo dos catalisadores.....	45
2.2.1	Suporte de NbOPO ₄ e da zeólita H β	45
2.2.2	Catalisador Pd/NbOPO ₄	46
2.2.3	Catalisador Ru/NbOPO ₄	46
2.2.4	Catalisador NiPNb.....	47
2.3	Técnicas para caracterização dos catalisadores	47
2.3.1	Difração de raios X.....	47
2.3.2	Microscopia eletrônica de transmissão.....	48
2.3.3	Espectroscopia Raman.....	48
2.3.4	Espectroscopia de fluorescência de raios X	48
2.3.5	Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado	49
2.3.6	Temperatura-programada de redução em H ₂	49
2.3.7	Isotermas de adsorção-dessorção em N ₂	49
2.3.8	Espectroscopia na região do infravermelho com quimissorção de piridina	50
2.3.9	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X	50
2.3.10	Análise termogravimétrica	50
2.4	Reações de desoxigenação do bio-óleo e do LCC.....	51
2.5	Técnicas para caracterização das matérias-primas e produtos	52
2.5.1	Espectroscopia na região do infravermelho médio com transformada de Fourier ..	52
2.5.2	Cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas	53
2.5.3	Cromatografia gasosa com detector de ionização de chama	54
2.5.4	Análise termogravimétrica	54
2.5.5	Destilação simulada.....	55

2.5.6	Calorimetria explanatória diferencial	55
2.6	Equações para cálculos de parâmetros reacionais e propriedades.....	55
2.6.1	Balanço de massa.....	55
2.6.2	Cálculo para formação de coque leve e pesado	56
2.6.3	Conversão, seletividade, rendimento e taxas das reações	56
2.6.4	Teores de hidrogênio, carbono e oxigênio e suas razões molares.....	57
2.6.5	Cálculo de poder calorífico superior e inferior.....	58
2.6.6	Cálculo de densidade a 15 °C.....	58
2.6.7	Cálculo do teor de hidrogênio	59
2.6.8	Cálculo do ponto de fulgor	59
2.6.9	Cálculo do índice de cetano.....	59
2.6.10	Cálculo de ponto de congelamento.....	60
3	DESOXIGENAÇÃO DO BIO-ÓLEO DE EUCALIPTOS DESTILADO	61
3.1	Introdução.....	61
3.2	Caracterização dos catalisadores	66
3.2.1	Paládio impregnado em fosfato de nióbio	67
3.2.2	Rutênio impregnado em fosfato de nióbio	71
3.2.3	Níquel impregnado em fosfato de nióbio	79
3.3	Caracterização do bio-óleo	82
3.4	Reações de hidrodesoxigenação (HDO).....	84
3.4.1	Efeito das condições reacionais.....	86
3.4.2	Efeito do conteúdo de Ru e da massa do catalisador 5,6%Ru.....	90
3.4.3	Caracterização do produto de completa HDO	96
3.4.4	Caminhos reacionais de HDO	98
3.5	Reuso, balanço de massa e caracterizações pós-reação.....	102
3.5.1	Formação de coque e lixiviação dos metais	102
3.5.2	Balanço de massa e carbono na reação de completa HDO.....	106
3.5.3	Caracterização do catalisador 5,6%Ru pós-reação.....	106
3.6	Conclusões do capítulo.....	110
4	HIDRODESOXIGENAÇÃO DO LÍQUIDO DA CASCA DA CASTANHA-DE-CAJU.....	112
4.1	Introdução.....	112
4.2	Caracterização dos catalisadores de Ru/NbOPO ₄	114
4.3	Caracterização do líquido da casca da castanha-de-caju (LCC).....	116

4.4	Reações de hidrodesoxigenação (HDO).....	117
4.4.1	Caminhos reacionais para HDO do LCC	122
4.4.2	Caracterização dos produtos de completa HDO do LCC	124
4.5	Caracterizações do catalisador pós-reação e balanço de massa.....	128
4.5.1	Formação de coque.....	128
4.5.2	Balanço de massa e de carbono	129
4.5.3	Caracterização do catalisador 4,6%Ru pós-reação.....	131
4.6	Conclusões do capítulo.....	134
5	PRODUÇÃO DE COMBUSTÍVEIS SUSTENTÁVEIS DE AVIAÇÃO A PARTIR DO LÍQUIDO DA CASCA DA CASTANHA-DE-CAJU	135
5.1	Introdução.....	135
5.2	Caracterização dos catalisadores	137
5.3	Processo tandem de hidrodesoxigenação e isomerização.....	140
5.3.1	Caminhos reacionais para isomerização.....	145
5.4	Caracterização do SAF de LCC.....	148
5.5	Desativação dos catalisadores e balanço de massa.....	153
5.5.1	Formação de coque e lixiviação do Ru.....	153
5.5.2	Balanço de massa, carbono e rendimento de SAF.....	155
5.6	Conclusões do capítulo.....	155
6	CONCLUSÕES GERAIS	157
	REFERÊNCIAS.....	159
	APÊNDICE A	171
	Resultados complementares	171
	Reações com o bio-óleo.....	171
	Reações com o LCC na presença do NbOPO ₄ (sem metal)	174
	Produção acadêmica durante o doutorado	175
	Artigo publicado.....	175
	Artigos submetidos ou a serem submetidos	175
	Deposito de patente enviada para o INPI	176
	Prêmios e entrevistas	178
	Criação da startup NSGreen Fuels (edital NAVE)	182
	Trabalhos enviados para congressos.....	183
	Coorientação de alunos de iniciação científica.....	188

Informações adicionais sobre o autor	189
--	-----

1 INTRODUÇÃO

A crescente demanda energética e o aumento do consumo de combustíveis derivados do petróleo têm sido frequentemente apontados como fatores que promovem a intensificação das mudanças climáticas. Entre 2017 e 2019, o consumo de combustíveis fósseis pela aviação aumentou de 300 Mt para 350 Mt, o que resultou em uma elevação das emissões de CO₂ de 859 Mt para 1.090 Mt [1,2]. Considerando o crescimento projetado na demanda por combustíveis aeronáuticos, estima-se que as emissões do setor possam aumentar em até 300% até 2050, em relação aos níveis de 2005 [3]. Atualmente, a aviação é responsável por cerca de 2 a 3% das emissões globais de CO₂, configurando-se como um dos segmentos de transporte mais desafiadores em termos de descarbonização [4]. Diante desse cenário, a substituição parcial dos combustíveis fósseis por fontes renováveis tornou-se imprescindível para alcançar a mitigação dos impactos climáticos. E uma das alternativas mais promissoras é a produção de biocombustíveis a partir dos derivados de biomassa [5]. Atualmente, a transição energética para fontes renováveis configura-se como um desafio global, com investimentos significativos sendo direcionados à descarbonização dos setores industriais.

Com o intuito de minimizar o uso dos combustíveis fósseis, programas como o RenovaBio e a recente Lei do Combustível do Futuro têm sido implementadas para incentivar a produção, a integração e o uso dos biocombustíveis na matriz energética brasileira. Esses programas têm visado o cumprimento das metas de descarbonização industrial ao incentivar a redução das emissões de GEE, a partir do uso de biocombustíveis. Historicamente, a implementação de políticas públicas no Brasil tem promovido, com êxito, a integração do etanol e do biodiesel à matriz energética brasileira. Essa trajetória consolidou o Brasil como um dos principais produtores e consumidores de biocombustíveis do mundo, conferindo-lhe uma expertise reconhecida internacionalmente.

Atualmente, o biodiesel representa a principal alternativa renovável ao diesel fóssil no Brasil, sendo comercializado em misturas de até 15%. Entretanto, o aumento do teor de biodiesel nas misturas tem revelado limitações quanto a qualidade do produto, como a precipitação de sólidos resinosos (gomas). Outros problemas, como a hidrólise do biodiesel, sua solidificação e o entupimento de filtros, podem comprometer o desempenho dos motores e acarretar aumento nos custos de manutenção dos veículos que utilizam essas misturas. Ademais, é fundamental destacar que esses biocombustíveis apresentam átomos de oxigênio em sua

estrutura química, o que favorece a interação com moléculas de água, promovendo a proliferação de microrganismos e, conseqüentemente, a formação de compostos oriundos da oxidação.

Os biocombustíveis avançados têm emergido como uma alternativa promissora aos biocombustíveis oxigenados, apresentando composição química semelhante à de seus análogos fósseis. Por serem constituídos exclusivamente por hidrocarbonetos, esses biocombustíveis são totalmente compatíveis com os motores e turbinas existentes, bem como com a infraestrutura de transporte e armazenamento e ainda evitam os problemas descritos anteriormente. Essa similaridade estrutural permite a formação de blends com os combustíveis fósseis, em quaisquer proporções, sem comprometer o desempenho dos sistemas de combustão. Esses fatores posicionam os biocombustíveis avançados como uma alternativa estratégica para viabilizar a transição energética e promover a descarbonização do setor de transportes, com destaque para o segmento da aviação.

Entre os biocombustíveis atualmente disponíveis, os combustíveis sustentáveis de aviação (SAFs, do inglês *Sustainable Aviation Fuels*) destacam-se atualmente como as únicas alternativas renováveis ao querosene de aviação fóssil. Esse aspecto é particularmente relevante, uma vez que o setor aeronáutico opera sob padrões extremamente rigorosos, estabelecidos por órgãos reguladores internacionais. Em razão dessas exigências, a composição dos SAFs (que pode variar a depender da matéria-prima e do processo usado) deve ser rigorosamente controlada, a fim de evitar falhas operacionais durante seu uso. No caso do diesel fóssil, observa-se uma maior flexibilidade quanto à incorporação do biodiesel ou o denominado diesel verde. No entanto, a utilização de teores elevados de biodiesel (acima de 15%) pode acarretar problemas técnicos mais severos. Por outro lado, o diesel verde apresenta alta compatibilidade com seu equivalente fóssil, sem prejuízo ao desempenho dos sistemas motores.

Apesar da implementação das políticas públicas e do reconhecimento internacional do Brasil como referência no setor energético, o país ainda não comercializa SAFs ou diesel verde, o que já acontece em diversos países. Esse atraso pode ser atribuído ao desenvolvimento tardio de um marco regulatório específico, bem como à necessidade de investimentos em tecnologias mais complexas voltadas à produção de biocombustíveis avançados. Outro fator relevante é a escassez de matérias-primas disponíveis em escala suficiente para atender toda à demanda [5]. Os principais desafios associados à produção desses biocombustíveis concentram-se na disponibilidade e no custo das matérias-primas, sendo preferíveis aquelas que não entrem em competição com a indústria alimentícia. Além disso, aspectos como o custo dos catalisadores

(importados), o consumo de gás hidrogênio (H_2), a eficiência de conversão, o rendimento do processo e o valor agregado dos coprodutos são fatores cruciais a serem considerados.

O Brasil, por sua ampla extensão territorial e elevada biodiversidade, apresenta uma grande variedade de matérias-primas residuais passíveis de aproveitamento para a produção de SAFs e diesel verde. Atualmente, a principal matéria-prima utilizada na produção dos biocombustíveis avançados nas biorrefinarias são os óleos vegetais, processados majoritariamente por meio da rota HEFA (do inglês, *Hydroprocessed Esters and Fatty Acids*). O etanol é outra matéria-prima usada para a produção de SAF por meio da rota ATJ (do inglês, *Alcohol-to-Jet*) [6]. Diante do aumento do teor de biodiesel nas misturas com o diesel fóssil e do etanol nas blends com a gasolina, as principais matérias-primas utilizadas na produção dos SAFs, como óleos vegetais e etanol, tendem a se tornar ainda mais limitadas, o que pode impactar em seus preços e restringir o uso desse biocombustível em larga escala. Neste contexto, a diversificação da matriz energética torna-se uma estratégia necessária, além de representar uma alternativa eficaz para ampliar a oferta de biocombustíveis e mitigar as flutuações em seus preços.

O bio-óleo da pirólise da madeira do eucalipto (bio-óleo) e o líquido da casca de castanha-de-caju (LCC) surgem como recursos promissores para a produção dos hidrocarbonetos que podem ser usados como biocombustíveis avançados. Ambas as matérias-primas apresentam desafios tecnológicos significativos para sua conversão em hidrocarbonetos, sobretudo por serem constituídas majoritariamente por compostos fenólicos. Embora o bio-óleo seja amplamente conhecido, o nível de maturidade tecnológica para seu *upgrading* ainda é relativamente baixo [7]. No caso do LCC, esse nível é ainda inferior, em razão de seu limitado histórico de investigação científica, especialmente no contexto da produção de biocombustíveis.

Além disso, ambas as matérias-primas apresentam outro desafio potencial, possivelmente o mais relevante, relacionado à elevada tendência à polimerização, no caso do bio-óleo, e à oligomerização, no caso do LCC. Mesmo sob aquecimento em temperaturas relativamente baixas, essas matérias-primas tornam-se suscetíveis a tais processos. Em ambos os casos, a aplicação direta dessas matérias-primas como biocombustíveis pode resultar na formação de produtos altamente viscosos, ou até mesmo sólidos, comprometendo, assim, o desempenho esperado. Ademais, essas matérias-primas ainda apresentam um elevado teor de oxigênio, o que reduz a eficiência energética em sua queima, especialmente quando comparadas aos biocombustíveis avançados.

O hidrotratamento de matérias-primas fenólicas por meio de reações de hidrodesoxigenação (HDO) configura-se como uma estratégia promissora para aplicações

energéticas sustentáveis. Essa abordagem permite mitigar a repolimerização dos compostos fenólicos, um fenômeno particularmente crítico nessas matérias-primas, sobretudo em processos conduzidos na ausência de solventes, que representa um dos principais desafios na valorização de bio-óleos. Para superar essas limitações, faz-se necessária a utilização de catalisadores bifuncionais, capazes de promover simultaneamente as reações de hidrogenação e desoxigenação, combinando metais com atividade hidrogenante e suportes com propriedades ácidas. Nesta vertente, o suporte de NbOPO_4 pode favorecer a adsorção compostos fenólicos e ainda favorecer sua desoxigenação por meio da clivagem da ligação C–O. Por sua vez, os metais hidrogenantes Pd, Ru e Ni podem promover as reações hidrogenação dos compostos fenólicos, inibindo as reações de polimerização e reduzindo a energia necessária para quebra da ligação C–O, ao saturar o anel aromático. A combinação entre os suportes de nióbio com esses metais hidrogenantes exercem influência direta sobre a distribuição dos produtos, possibilitando que o hidrotratamento ocorra mais rápido que as reações de repolimerização do bio-óleo e do LCC.

No entanto, apenas a HDO dos compostos fenólicos em hidrocarbonetos cíclicos não é suficiente para a produção de biocombustíveis, apresentando composições e propriedades inadequadas para aplicação direta. Para resolver essas limitações, as reações de isomerização e craqueamento podem ser empregadas como estratégia para ajustar a estrutura molecular dos cicloalcanos, de modo a atender aos critérios rigorosos estabelecidos pelas agências reguladoras, como a ASTM International e a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), aos biocombustíveis. Por meio dessas reações, na presença de catalisadores ácidos, como zeólitas ou óxidos de metais de transição, é possível converter os hidrocarbonetos cíclicos em estruturas ramificadas ou lineares. Esse processo é, portanto, de extrema importância para a produção de combustíveis sustentáveis de aviação que atendam as propriedades físico-químicas necessárias para sua aplicação no setor de aviação.

Neste trabalho, duas matérias-primas renováveis, o bio-óleo e o LCC, foram usadas na produção de hidrocarbonetos por meio das reações de HDO, utilizando catalisadores à base de NbOPO_4 impregnados com Pd, Ru ou Ni. Os resultados mostraram conversão completa dos compostos fenólicos, com altos rendimentos em hidrocarbonetos. De forma inédita, este estudo relata a obtenção de SAF a partir do LCC, ao combinar o catalisador de Ru/ NbOPO_4 com a zeólita H β , bem como o desenvolvimento de nanocristais de RuO_2 , em formato de nanobastões, nanoagulhas e nanoestrelas. Além disso, os processos desenvolvidos dispensaram a etapa de ativação prévia do catalisador e adotaram uma abordagem na ausência de solventes, contribuindo para a redução do impacto ambiental e dos custos operacionais. A composição complexa e variável dessas matérias-primas, ricas em compostos fenólicos, ainda impõe

desafios consideráveis em sua desoxigenação e, portanto, ainda são poucos os trabalhos desenvolvidos no contexto desta tese. Nessa perspectiva, o atual trabalho demonstrou o desenvolvimento de catalisadores inéditos e eficientes para a produção de hidrocarbonetos a partir de compostos fenólicos, sem que as reações de repolimerização ocorram, gerando produtos que exibem grande potencial para uso como biocombustíveis, solventes verdes e produtos de alto valor agregado.

1.1 Objetivos gerais

Este trabalho teve como objetivo desenvolver catalisadores e processos voltados à remoção eficiente do oxigênio presente nos compostos fenólicos, constituintes de matérias-primas residuais, como o líquido da casca da castanha-de-caju e o bio-óleo da pirólise da madeira do eucalipto, por meio das reações de hidrodessoxigenação. Além disso, busca promover a isomerização dos hidrocarbonetos obtidos, com o intuito de gerar frações compatíveis para uso como combustíveis sustentáveis de aviação.

1.1.1 Objetivos específicos

- I. Produzir e caracterizar catalisadores de fosfato de nióbio contendo os metais hidrogenantes Ru, Pd ou Ni, com conteúdo metálico variando entre 0% e 10% em massa;
- II. Avaliar o efeito das condições reacionais nas reações de desoxigenação do bio-óleo usando o catalisador Pd/NbOPO₄;
- III. Comparar o efeito do metal (Pd, Ru e Ni), do conteúdo de Ru e da massa de catalisador usada nas reações de desoxigenação do bio-óleo e do LCC;
- IV. Avaliar as composições dos produtos obtidos usando a zeólita H β como catalisador complementar em um processo tandem de hidrodessoxigenação, isomerização e craqueamento do LCC para produção do combustível sustentável de aviação.

1.2 Relevância do trabalho

Os temas abordados nesta tese possuem elevada relevância global, sobretudo no atual contexto internacional de descarbonização, em especial do setor de transportes aéreo. A crescente necessidade da substituição parcial dos derivados fósseis por fontes renováveis, aliada ao desenvolvimento de tecnologias sustentáveis, tem impulsionado significativamente a pesquisa no campo dos biocombustíveis.

Diante da ampla disponibilidade de biomassas residuais passíveis de conversão em bio-óleo, o desenvolvimento de rotas tecnológicas eficientes para a transformação dessas matérias-primas fenólicas assume grande importância industrial. As notórias limitações associadas ao *upgrading* das propriedades físico-químicas dos bio-óleos tornam esta investigação ainda mais relevante, ao propor abordagens inovadoras para a valorização de resíduos lignocelulósicos.

Os processos propostos nesta tese apresentam elevado potencial de aplicação em setores industriais geradores de grandes volumes de resíduos lignocelulósicos, como as indústrias de papel e celulose e o setor siderúrgico. Por se tratar de segmentos produtivos consolidados, as tecnologias aqui desenvolvidas podem não apenas contribuir para a descarbonização industrial, mas também agregam valor aos processos atualmente usados, promovendo ganhos econômicos e ambientais.

Além disso, a utilização de matérias-primas residuais oferece muitas vantagens, como o menor custo e a ampla disponibilidade, o que pode contribuir para mitigar a escassez de insumos e viabilizar a produção de biocombustíveis a preços competitivos, frente aos seus análogos fósseis. Importa destacar que os processos desenvolvidos também podem ser aplicados à obtenção de compostos fenólicos, os quais podem servir como precursores de polímeros ou aditivos antioxidantes, fomentando uma economia circular, geração de renda e desenvolvimento econômico e tecnológico em diversas regiões do Brasil. Esta tese contribui para a expansão da fronteira do conhecimento, considerando a escassez de estudos na literatura sobre a conversão de matérias-primas fenólicas residuais em hidrocarbonetos, especialmente sob condições na ausência de solventes. Para o desenvolvimento de uma rota tecnológica inédita para a produção de combustível sustentável de aviação a partir do LCC. E ainda relata o desenvolvimento inédito de dois catalisadores: um com características morfológicas não descritas anteriormente na literatura científica, e outro atualmente em processo de patenteamento, com aplicação prevista em escala piloto, reforçando mais sua relevância

acadêmica e industrial. Cabe ainda ressaltar que parte destes resultados foram divulgados em rede nacional, por meio da reportagem veiculada no Jornal Nacional da TV Globo, o que evidência, de forma expressiva, a relevância científica e social do trabalho desenvolvido. Estes resultados ainda resultaram na criação de uma startup, que participou do edital NAVE e foi selecionada entre 256 outras startups. Todos esses avanços demonstram a qualidade dos trabalhos desenvolvidos durante o período do doutorado, que foi complementarmente apresentado na sessão 0.

Por fim, este trabalho também se destaca pela preparação e aplicação de catalisadores à base de nióbio, um recurso mineral estratégico e abundantemente disponível no Brasil, e especialmente pelo desenvolvimento inédito de nanoestruturas em forma de estrelas de RuO_2 , com ênfase nas reações de hidredesoxigenação. Assim, a pesquisa contribui diretamente para o avanço de novas rotas tecnológicas voltadas à produção de biocombustíveis a partir de compostos fenólicos, utilizando recursos minerais nacionais e promovendo impactos positivos nas esferas científica, econômica, social e ambiental.

1.3 Revisão bibliográfica

1.3.1 Conversão dos compostos fenólicos

A despolimerização da lignina pode gerar uma ampla variedade de compostos fenólicos (Figura 1), incluindo siringóis, guaiacóis, cresóis, anisóis e fenóis, entre outros [8]. Esses compostos apresentam estruturas semelhantes, diferenciando-se, principalmente, pelo número de grupos metoxila ($-\text{OCH}_3$) ligados nas posições 2 e 6 do anel aromático, bem como pela presença de grupos alquila, como metila ($-\text{CH}_3$), etila ($-\text{C}_2\text{H}_5$) e propila ($-\text{C}_3\text{H}_7$) conectados na posição 4 [8]. As ligações $\text{C}_{\text{arom}}-\text{OCH}_3$, com baixa entalpia de dissociação (<360 kJ/mol), podem ser quebradas por meio das reações de desmetoxilação (DMO), favorecendo a formação de metanol (CH_3OH) e fenóis [9]. O CH_3OH gerado pode, por sua vez, participar das reações de transalquilação, originando alquilfenóis, ou ser convertido em metano (CH_4) e água (H_2O), dependendo das condições reacionais adotadas [10–12]. De forma análoga, a ligação $\text{C}_{\text{arom}}\text{O}-\text{CH}_3$ pode ser rompida para a remoção do grupo $-\text{CH}_3$ da metoxila por meio das reações de

desmetilação (DME), resultando na formação de CH_4 e de compostos denominados di-hidroxiarenos, que são benzenos com dois grupos hidroxila ($-\text{OH}$) ligados ao anel aromático (dióis aromáticos) [13]. Esses di-hidroxiarenos podem ser, então, parcialmente desoxigenados por meio das reações de desidroxilação (DEH), formando fenóis e H_2O [12,14].

A presença de anéis aromáticos e das metoxilas tornam os compostos fenólicos altamente reativos e, sob condições ácidas e/ou com o aumento da temperatura, as reações de polimerização são favorecidas, resultando na formação de produtos sólidos de elevada massa molar [15]. O hidrotratamento desses compostos fenólicos representa uma alternativa eficaz para evitar tais reações, impedindo a formação de sólidos e, simultaneamente, elevando o poder calorífico desses produtos.

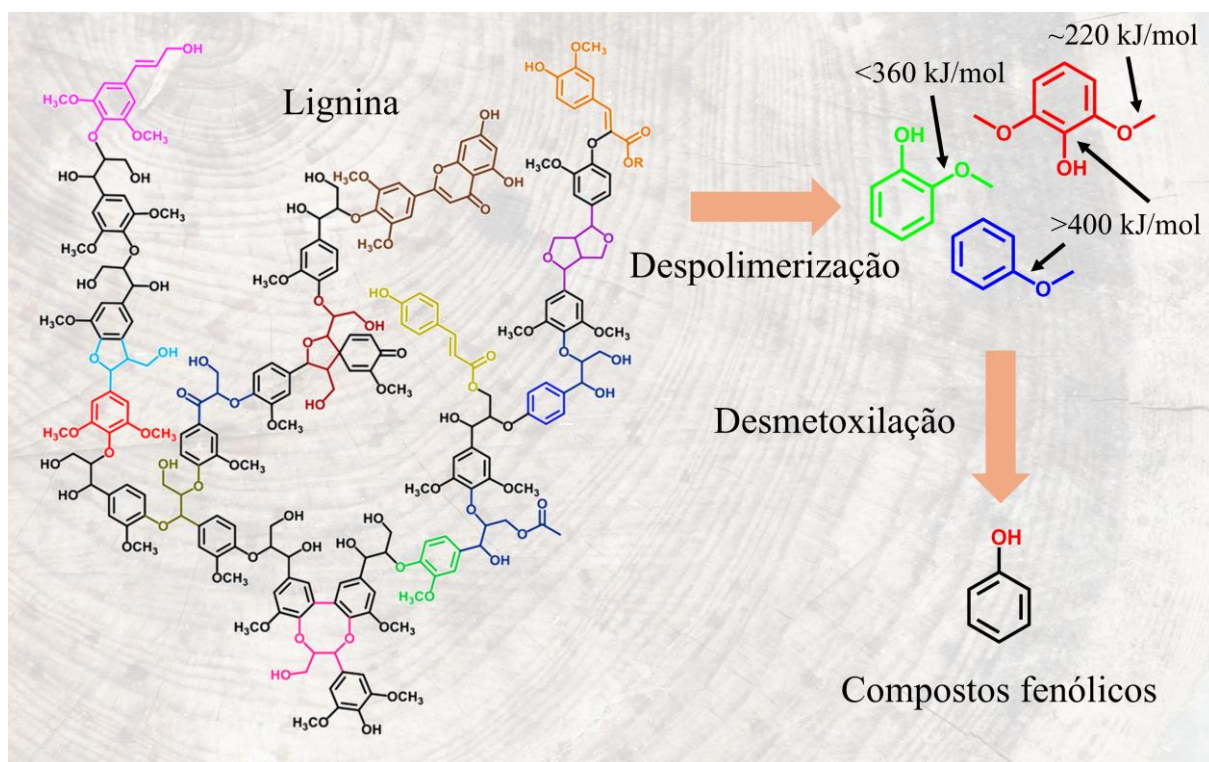


Figura 1. Esquema representativo da despolimerização da lignina em compostos fenólicos. Elaborado pelo autor.

1.3.1.1 Hidrodesoxigenação (HDO)

Para que a desoxigenação dos compostos fenólicos ocorra, tem-se a necessidade de promover as reações de HDO na presença de catalisadores capazes de ativar o hidrogênio e sequencialmente provocar a ruptura das ligações $\text{C}_{\text{sp}^3}-\text{O}$ formadas. Essas reações desempenham importantes papéis ao promoverem a redução da barreira energética associada à quebra da

ligação C_{sp^2} -O nos compostos fenólicos, tornando-a mais acessível [3,10,16]. Nessas reações, a remoção do oxigênio pode ocorrer por vias diretas ou indiretas, conforme ilustrado na Figura 2, resultando, respectivamente, na formação de hidrocarbonetos saturados ou aromáticos, como produtos da desoxigenação.

Quando as reações de hidrodessoxigenação (HDO) ocorrem de forma indireta, ou seja, inicialmente por meio da hidrogenação do anel aromático, seguida pela desidratação do álcool e posterior hidrogenação da olefina formada, os cicloalcanos são obtidos como produtos principais [17,18]. Essa rota, geralmente descrita como hidrogenação sequencial, é favorecida por metais com elevada atividade de hidrogenação combinados com suportes que apresentam baixa afinidade pelo oxigênio [19,20]. A depender da temperatura reacional e da acidez do catalisador, as etapas subsequentes de desoxigenação podem não ocorrer, levando predominantemente à formação de álcoois ou cetonas [21]. De modo semelhante, uma via alternativa envolvendo a tautomerização seguida da hidrogenação do intermediário ceto-enólico pode resultar na formação de álcoois, de maneira análoga à rota de hidrogenação sequencial [20,21]. Nesse segundo caso, as reações de tautomerização são favorecidas por catalisadores com alta afinidade pelo oxigênio, o que contribui para elevados rendimentos de hidrocarbonetos ao final do processo [16,20,22]. Complementarmente, os álcoois formados podem ser submetidos às reações de hidrogenólise, resultando na formação direta do cicloalcano correspondente, sem formação da olefina [10,23,24].

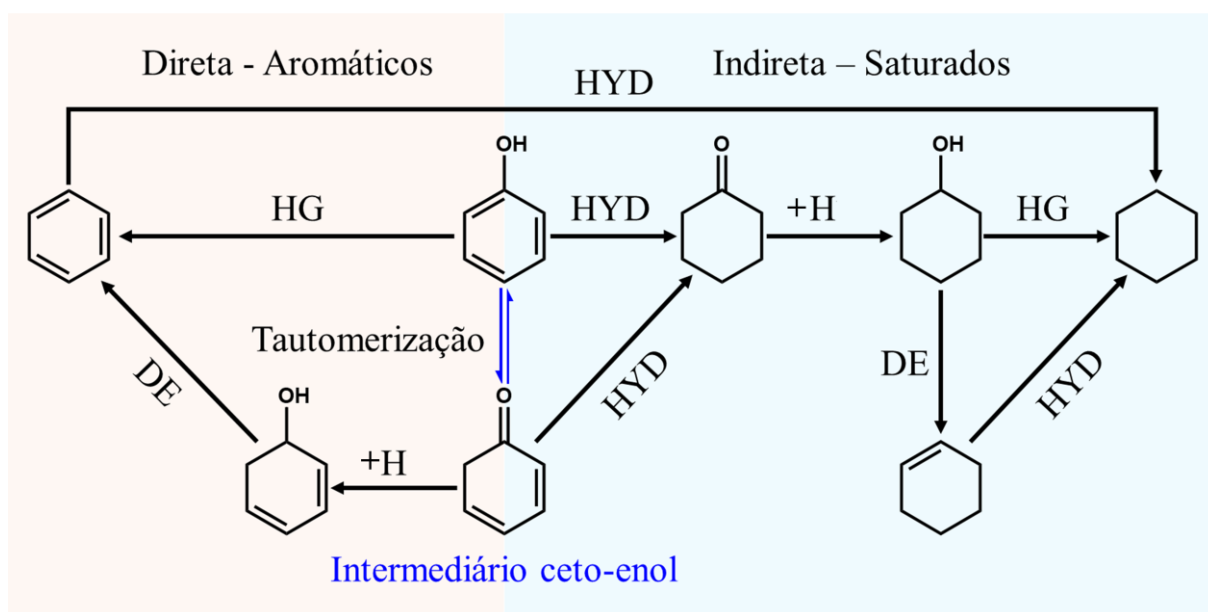


Figura 2. Proposta de mecanismo para a hidrodessoxigenação de compostos fenólicos em hidrocarbonetos. HG – Hidrogenólise; HYD – Hidrogenação; DE – Desidratação; +H – Protonação. Elaborado pelo autor.

Por outro lado, as reações de HDO também podem ocorrer de forma direta, por meio de duas rotas distintas. A primeira, denominada desoxigenação direta, ocorre quando o fenol é submetido a uma etapa de hidrogenólise direta, resultando na formação de hidrocarbonetos aromáticos [25]. Essa via, chamada de desoxigenação direta (DDO) é preferencialmente favorecida na presença dos catalisadores contendo pequenas partículas metálicas, de elementos capazes de promover eficientemente as reações de hidrogenólise, como é o caso dos metais Os, Ru, Rh, Ir e Ni [19,26,27]. A segunda rota indireta ocorre a partir da formação do intermediário ceto-enólico, via tautomerização, seguida pela redução da cetona ao álcool e sua posterior desidratação ao hidrocarboneto aromático correspondente [28].

De modo geral, as reações voltadas à obtenção de compostos aromáticos são favorecidas em condições de altas temperaturas ($>280\text{ }^{\circ}\text{C}$), que promovem a dissociação da ligação $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-OH}$ ($\Delta H > +410\text{ kJ/mol}$), e sob pressões reduzidas de gás hidrogênio (H_2), as quais afetam o equilíbrio termodinâmico entre os hidrocarbonetos aromáticos e saturados [10,16,18]. Por outro lado, a formação dos hidrocarbonetos saturados é favorecida em condições de altas pressões de H_2 ($>1\text{ MPa}$) e temperaturas mais baixas ($<300\text{ }^{\circ}\text{C}$) [18], o que impulsiona as reações exotérmicas de hidrogenação e cria um ambiente rico em espécies de hidretos (H). Os caminhos reacionais propostos para as reações de HDO também podem variar em função das propriedades dos catalisadores usados, especialmente das características associadas ao sistema metal/suporte [18,29]. Entre essas propriedades destacam-se a atividade catalítica para as reações de hidrogenação ou hidrogenólise [10], oxofilicidade [30,31] e até mesmo o tamanho das partículas metálicas presentes na superfície dos catalisadores [25]. Ressalta-se que as reações de desoxigenação do bio-óleo podem ocorrer na ausência de hidrogenação, no entanto são necessárias temperaturas extremamente altas ($>400\text{ }^{\circ}\text{C}$) durante um curto período de residência, mas resultam na formação de altos teores de coque, como no caso do processo de craqueamento catalítico [32,33].

1.3.1.2 Design dos catalisadores

Nas reações de HDO dos compostos fenólicos, a escolha dos catalisadores pode ser bastante importante para promover diversas etapas do processo, incluindo a quimissorção do substrato, a ativação do hidrogênio, as reações de hidrogenação e hidrogenólise, entre outras. A depender do suporte e do metal a serem usados, pode-se otimizar as taxas das reações de

HDO e ainda alternar entre produtos oxigenados ou desoxigenados, conforme foi ilustrado na Figura 3. Por este motivo, o controle da composição e da estrutura superficial dos sítios ativos é essencial para promover e aprimorar a eficiência dos processos de hidrotratamento desenvolvidos.

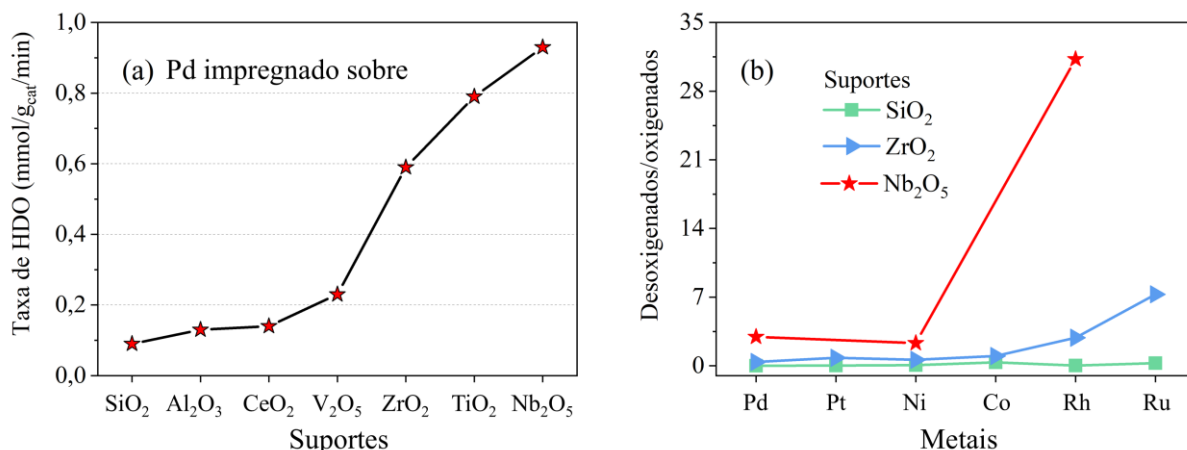


Figura 3. Taxa das reações de hidrodessoxigenação do fenol em função de catalisadores de Pd impregnado em diferentes suportes e da razão entre produtos desoxigenados/oxigenados em função de diferentes metais impregnados sobre os suportes de SiO₂, ZrO₂ e Nb₂O₅. Condições reacionais: 300 °C e 1 atm de H₂. Os valores foram retirados dos trabalhos na literatura [19,20,22,28,29,34,35]. Elaborado pelo autor.

1.3.1.2.1 Sítios metálicos

Entre as propriedades de um catalisador que será usado nas reações de HDO dos compostos fenólicos, destaca-se, principalmente, sua capacidade de promover as reações de hidrogenação. Esses catalisadores devem ser aptos promover a adsorção das moléculas de H₂ em sua superfície e sua dissociação em hidretos, os quais são as espécies ativas nas etapas subsequentes de HDO. Cada metal apresenta características específicas que os tornam únicos. A Pt, por exemplo, após promover eficientemente as etapas de adsorção e dissociação do H₂ [36], permite que as espécies de H formadas permaneçam "dissolvidas" entre as vacâncias cristalográficas das camadas superficiais do metal. Esse fenômeno ocorre devido à elevada entalpia de ligação entre Pt–H [24]. Essa característica confere à Pt uma elevada atividade de hidrogenação, sendo particularmente eficaz nas reações de hidrogenação sequencial dos compostos fenólicos [19,37]. Contudo, em virtude de suas propriedades eletrônicas, a Pt pode repelir átomos de oxigênio, o que compromete a eficiência das etapas de desoxigenação [37].

Por outro lado, os metais Pd e Ru apresentam baixa entalpia de ligação entre metal-H [24], especialmente quando comparados à Pt, sendo, portanto, mais propensos à formação dessas ligações. Como consequência, há uma menor disponibilidade de H durante as reações, o que resulta em uma atividade de hidrogenação reduzida [19]. Em contrapartida, o Pd possui a capacidade de promover a dissociação do hidrogênio da hidroxila do fenol, favorecendo uma maior disponibilidade dos pares de elétrons do oxigênio, o que favorece a sua adsorção em suportes com alta afinidade por oxigênio, até gerando espécies de fenóxidos [10,30]. Essa característica pode ser explorada para promover o aumento da atividade de desoxigenação de compostos fenólicos [20], especialmente quando o Pd é suportado em materiais que facilitam eficientemente a clivagem da ligação C-O [30].

No caso do Ru, além de apresentar atividade catalítica de hidrogenação, esse metal também é capaz de favorecer as reações de hidrogenólise, promovendo a clivagem das ligações C-C e C-O, com posterior formação de novas ligações C-H e O-H [27]. Tais reações de hidrogenólise não são favorecidas na presença dos metais Pt e Pd, devido às suas configurações eletrônicas, que resultam em elevadas barreiras energéticas para esse tipo de reação. Nestas reações, as partículas menores de Ru tendem a apresentar barreiras energéticas mais baixas para as reações de hidrogenólise, enquanto partículas maiores favorecem predominantemente as reações de hidrogenação [25]. Desta forma, o controle do tamanho das partículas de Ru permite modular o favorecimento entre as reações de hidrogenação e hidrogenólise. De modo geral, catalisadores contendo Ru demonstram elevada eficiência em processos de desoxigenação, sendo capazes de promover a conversão dos compostos fenólicos em hidrocarbonetos aromáticos ou saturados [19,25,30]. Outros metais, como o Ni, de menor custo em comparação aos metais nobres, também pode favorecer tanto reações de hidrogenação quanto de hidrogenólise, embora em uma menor extensão. [27]. Dessa forma, as propriedades catalíticas do Ni podem ser consideradas intermediárias em relação aos metais nobres anteriormente discutidos, ainda assim apresentando desempenho satisfatório nas reações de desoxigenação de compostos fenólicos [38].

1.3.1.2.2 Suportes

A escolha dos suportes a serem utilizados constitui outro fator fundamental no desenvolvimento de catalisadores, uma vez que esses materiais podem influenciar diretamente

no caminho reacional das reações de HDO dos compostos fenólicos [18]. Ao alterar esses suportes, é possível controlar fatores como: afinidade pelo oxigênio [31], redução da barreira energética para dissociação da ligação C–O [30] e a acidez [17,39], todas essas características impactam diretamente na seletividade dos compostos obtidos (Figura 3b).

A oxofilicidade é um dos conceitos que exercem maior influência sobre as reações de HDO dos compostos fenólicos. Em termos gerais, a oxofilicidade descreve a tendência dos sítios metálicos de formar ligações com o oxigênio, resultando na formação de óxidos [10]. Esse conceito correlaciona-se fortemente com o potencial de ionização dos elétrons presentes nessas espécies, com a carga nuclear efetiva e, de forma inversa, com a eletronegatividade dos metais envolvidos. Entretanto, é necessário cautela ao interpretar esse conceito para evitar confundi-lo com a carga dos cátions metálicos presentes no suporte catalítico [31]. Em outras palavras, a oxofilicidade pode ser avaliada considerando-se a diferença de eletronegatividade entre as espécies envolvidas na deslocalização eletrônica entre o metal e o oxigênio do substrato [31]. Nos catalisadores submetidos a condições redutoras, os metais podem ser reduzidos, levando à formação de espécies deficientes em elétrons denominadas vacâncias de oxigênio, tais como Ti^{2+} , Zr^{2+} e Nb^{5+} . Essas espécies tendem a adsorver o substrato pela interação com o átomo de oxigênio, estabelecendo ligações tão fortes que podem ser consideradas covalentes [10,11]. Contudo, dependendo dos grupos funcionais ligados aos núcleos fenólicos, a disponibilidade dos elétrons presentes nos átomos de oxigênio pode ser reduzida, prejudicando a eficiência da adsorção e, conseqüentemente, o rendimento na formação dos produtos desejados nas reações de HDO [20].

Outra importante consideração que deve ser levada em conta diz respeito à diferença entre a oxofilicidade [31] e a redução da barreira energética para a clivagem das ligações C–O [30]. Alguns suportes exibem alta afinidade pela adsorção de compostos oxigenados, como é o caso da ZrO_2 (Figura 4a), que apresenta elevada energia de adsorção do fenol pelo oxigênio ($E_{ads} = -1,68$ eV). No entanto, Shao *et al.* (2017) relataram uma baixa redução da energia necessária para a quebra da ligação C–O do fenol ($\Delta E_{dis} = 0,58$ eV), na presença deste suporte [30], resultando em rendimentos inferiores quando comparado ao suporte de Nb_2O_5 (Figura 3b). Essa diferença de atividade pode ser relacionada a uma redução mais significativa na barreira energética para a quebra da ligação C–O, correspondendo a uma variação de 1,35 eV em comparação à ligação no fenol puro (Figura 4a). Essa maior redução da barreira energética promove diretamente o aumento do rendimento de hidrocarbonetos quando usados catalisadores de nióbio [20], e sobretudo quando comparados ao suporte de ZrO_2 . Essas

observações indicam que as propriedades de adsorção e de redução da barreira energética para clivagem da ligação C–O exercem efeitos distintos nas reações de HDO.

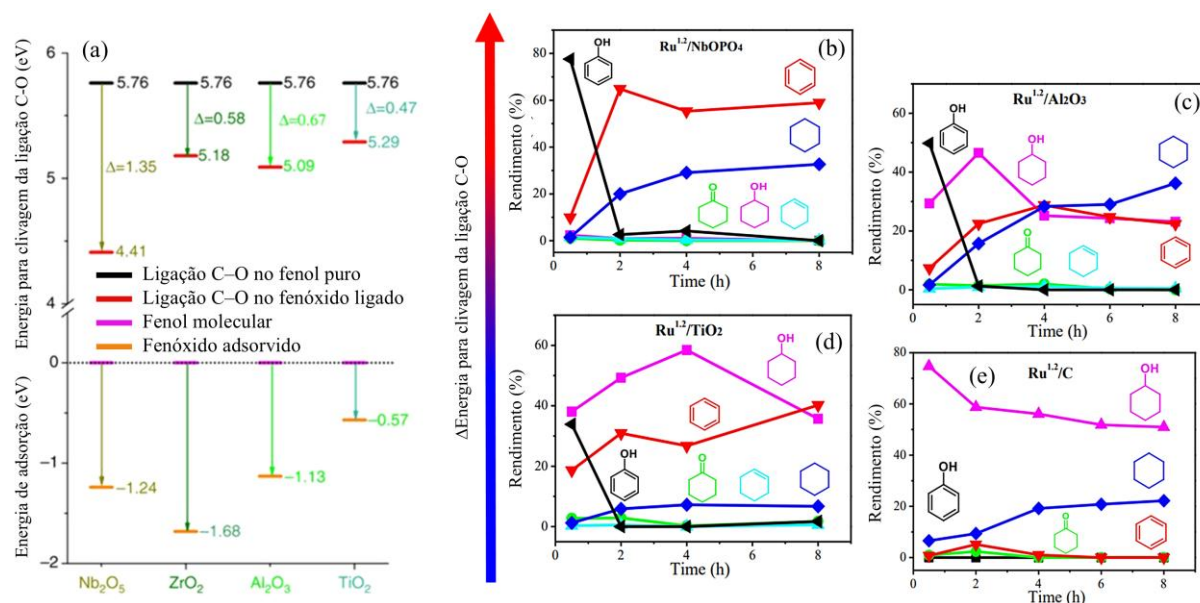


Figura 4. (a) Gráficos de energia para clivagem da ligação C–O e adsorção do fenol em função de diferentes suportes e gráficos de rendimento em função do tempo de reação nas reações de hidrodesoxigenação do fenol na presença dos catalisadores de (b) Ru/NbOPO₄, (c) Ru/Al₂O₃, (d) Ru/TiO₂ e (e) Ru/C. Figura adaptada da literatura [18,30]. Adaptado pelo autor.

Em razão dessas propriedades, os catalisadores contendo o mesmo metal e o mesmo tamanho das partículas metálicas podem apresentar caminhos reacionais e seletividades distintas (Figura 4b-e), apenas pela alteração do suporte utilizado [18,20,30]. De maneira geral, observa-se que catalisadores mais neutros, com uma baixa afinidade por oxigênio e baixa acidez, como os suportes à base de carbono (Figura 4e), apresentam uma seletividade preferencial por compostos saturados, que ainda podem até conter oxigênio, como álcoois, cetonas e cicloalcanos [18]. Essa seletividade pode ser atribuída à via indireta de hidrogenação sequencial, favorecida pela adsorção paralela dos compostos fenólicos sobre a superfície das partículas metálicas, promovendo assim as reações de hidrogenação do anel aromático [37]. Devido à baixa acidez desses suportes, as etapas de desidratação podem não ocorrer, permanecendo como compostos oxigenados [39]. Por outro lado, em catalisadores com alta atividade de desoxigenação, como no caso do NbOPO₄ (Figura 4b), as reações de HDO podem ser favorecidas pelos mecanismos de tautomerização ou desoxigenação direta [18]. Ambos os mecanismos são estimulados pela presença de suportes que facilitam a adsorção dos compostos fenólicos por meio do átomo de oxigênio, promovendo as etapas necessárias para a clivagem da ligação C–O, gerando assim compostos aromáticos ou saturados [18]. A seletividade entre

esses hidrocarbonetos pode ainda ser controlada variando-se o tamanho das partículas metálicas [25] e das condições de pressão de H₂ e da temperatura usada nas reações [10,37].

1.3.1.3 Catalisadores de Pd e Ru impregnados em fosfato de nióbio

Os catalisadores à base de nióbio apresentam eficiência notável na desoxigenação de compostos fenólicos [11,28,30,40,41]. Essa elevada atividade pode ser atribuída às propriedades singulares de seus sítios ativos [42], formados a partir dos octaedros distorcidos de NbO₆ [42], caracterizados por uma alta oxofilicidade [28]. Esses sítios facilitam a adsorção eficiente dos compostos oxigenados e promovem uma redução significativa da barreira energética necessária para a clivagem das ligações C–O [11,43,44]. Outra característica relevante dos sítios Nb⁵⁺ é a capacidade de favorecer a adsorção planar dos compostos aromáticos por meio da interação entre os elétrons do anel aromático e os sítios ácidos de Lewis [42,45]. Essa forte interação pode ativar o anel aromático por meio da protonação das ligações duplas, tornando-as suscetíveis às reações subsequentes de hidrogenação e transalquilação [46]. Além disso, os grupos NbO₆ com baixa distorção e os grupos NbO₇ e NbO₈, caracterizados por curtas ligações Nb–O, conferem uma acidez elevada do tipo Brønsted aos catalisadores [42]. Essa acidez favorece diversas reações, como a desidratação de álcoois e o acoplamento de grupos CH₃ por meio das reações alquilação dos compostos aromáticos [42,47]. Essas propriedades destacam os catalisadores de nióbio como materiais versáteis e bastante promissores para os processos de conversão de biomassa, especialmente fenólicas.

Na literatura, podem ser encontrados diversos trabalhos que utilizam os catalisadores de Pd/NbOPO₄ e Ru/NbOPO₄. Contudo, esses estudos diferem dos apresentados nesta tese, especialmente em relação às aplicações, ao uso de solventes e aos métodos de preparação dos catalisadores empregados. Ao analisar trabalhos que utilizam o catalisador Pd/NbOPO₄, observa-se que a maioria relata processos de despolimerização da biomassa lignocelulósica, resultando na formação de monômeros fenólicos e, em um único caso, hidrocarbonetos [11,48–50]. Por outro lado, apenas um trabalho relatou o processo de *upgrading* do bio-óleo, utilizando esse catalisador, obtendo-se compostos predominantemente oxigenados [51]. Em todos esses estudos, as reações foram realizadas em condições que exigem o uso de solventes, o que eleva os custos dos processos. Por sua vez, Teles *et al.* (2018) reportou o processo de HDO dos compostos fenólicos modelos com alta seletividade para hidrocarbonetos. Entretanto, quando

esses autores testaram seu processo no *upgrading* do bio-óleo, os produtos obtidos foram majoritariamente compostos oxigenados, demonstrando a complexidade envolvida na conversão dessa matéria-prima [28]. Como resultado, foi publicado um artigo pelo autor denominado como “*Solvent-free upgrading of eucalyptus bio-oil over Pd/NbOPO₄ for biofuel production*” na revista *Fuel*, com fator de impacto de 7,5 [52].

Por outro lado, os catalisadores de Ru/NbOPO₄ relatados nos trabalhos da literatura têm sido aplicados em diversas áreas, incluindo desde a despolimerização da biomassa lignocelulósica [11,53] e de resíduos plásticos [54], até a hidredesoxigenação de compostos fenólicos e bio-óleo [55]. Entretanto, nesses estudos, os catalisadores foram sintetizados por métodos diferentes do empregado nesta tese, especificamente precipitação por deposição [56] e impregnação incipiente [53–55,57–59], ambos seguidos pela redução do Ru em atmosfera de H₂, resultando na formação de pequenas nanopartículas de Ru⁰. Esses catalisadores demonstraram eficácia nas reações de hidrogenólise das ligações C–O e C–C de diferentes substratos, podendo também hidrogenar compostos aromáticos a cicloalcanos [53–55]. Contudo, as barreiras energéticas das reações de hidrogenação e hidrogenólise podem variar conforme o tamanho das nanopartículas de Ru [25,60]. Partículas menores tendem a favorecer a clivagem direta da ligação C–O, devido ao maior número de defeitos superficiais e à menor concentração das espécies de H disponíveis na superfície do catalisador, resultando em uma maior atividade para desoxigenação direta e uma menor barreira energética para a hidrogenólise [46,60]. Em contrapartida, as partículas maiores, com superfícies metálicas mais extensas e menos interfaces metal-suporte, favorecem as reações de hidrogenação, que neste caso, possuem uma barreira energética mais baixa em comparação às reações de hidrogenólise [25]. Dessa forma, o controle do tamanho das partículas de Ru pode ser crucial para otimizar o rendimento de hidrocarbonetos saturados nos processos de HDO. A combinação entre a atividade de hidrogenação das grandes partículas de Ru e a alta eficiência de desoxigenação proporcionada pelo suporte de NbOPO₄ pode favorecer a completa HDO dos compostos fenólicos, produzindo principalmente hidrocarbonetos saturados.

1.3.2 Produção de biocombustíveis avançados

Os biocombustíveis avançados são hidrocarbonetos com propriedades semelhantes às dos combustíveis fósseis derivados do petróleo, como gasolina, diesel e querosene de aviação e podem ser produzidos a partir do hidrotreatamento de diversas biomassas. No entanto, somente a HDO isolada das matérias-primas fenólicas não é suficiente para produzir os compostos desejados para aplicações como biocombustíveis, em razão do tamanho da cadeia dos compostos produzidos e até das propriedades destes produtos. Neste sentido, são necessárias etapas subsequentes de isomerização e craqueamento para converter os hidrocarbonetos cíclicos em estruturas lineares e ramificadas. Essas reações são essenciais para a formação de uma variedade de compostos distintos, conferindo as propriedades específicas exigidas para cada tipo de biocombustível. Além disso, o teor máximo de cicloalcanos nos SAFs não podem ser superiores a 15% em massa, o que fortalece ainda mais a necessidade de etapas posteriores de isomerização dos cicloalcanos em compostos de cadeia aberta [61].

Cada classe de combustível apresenta um conjunto específico de propriedades adequadas às exigências operacionais de seu respectivo sistema de combustão (Tabela 1). No caso da gasolina, empregada em motores do ciclo Otto, é imprescindível que possua elevada resistência à detonação sob condições de altas pressões e temperaturas, com o objetivo de maximizar a eficiência térmica e o desempenho desses motores. Por outro lado, o diesel, utilizado em motores de ignição por compressão, demanda uma elevada taxa de combustão, sendo desejável ter uma menor resistência à autoignição. Tal propriedade mede a qualidade da ignição do combustível e influencia diretamente na suavidade da operação do motor, na emissão de poluentes e na eficiência energética. E em relação ao querosene de aviação, as especificações priorizam principalmente a temperatura de congelamento, já que esse combustível deve permanecer fluido em altitudes elevadas, onde as temperaturas são significativamente reduzidas. A fluidez nessas condições garante o correto funcionamento das turbinas e evita falhas operacionais críticas durante o voo. Além disso, outros parâmetros essenciais, como ponto de fulgor, densidade e viscosidade, são rigorosamente regulamentados e monitorados pelas agências internacionais. Essas diferentes exigências operacionais determinam que cada tipo de combustível seja desenvolvido com formulações e composições químicas específicas.

Tabela 1. Propriedades dos combustíveis fósseis conforme as resoluções da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

Propriedades	Unid.	Gasolina	QAV	Diesel
Cadeia carbônica	-	C ₅ -C ₁₂	C ₈ -C ₁₆	C ₁₀ -C ₂₃
Densidade a 20°C	kg/m ³	715	771,3–836,6	815,0–850,0
Ponto de congelamento	°C	-	<-40	-
Ponto de entupimento de filtro a frio	°C	-	-	<15
Ponto de fulgor	°C	-	>38	>38
Faixa de destilação	°C	65-215	150-300	150-370
Número de cetano	-	-	-	>48
Nº de Octano Pesquisa (RON)	-	>94	-	
Teor de aromáticos	%	<35 (v/v)	<25 (v/v)	<8 (m/m)

A biogasolina constitui a fração mais leve dentre os biocombustíveis avançados, sendo composta majoritariamente por hidrocarbonetos contendo de 5 a 12 átomos de carbono, os quais se distribuem em diferentes classes estruturais, tais como hidrocarbonetos lineares, ramificados, naftênicos (cíclicos saturados), olefinas (alifáticos insaturados) e aromáticos. A proporção relativa entre essas classes de hidrocarbonetos influencia diretamente nas propriedades finais da biogasolina, especialmente em relação aos índices de octanagem, parâmetro fundamental para a avaliação do desempenho do combustível em motores do ciclo Otto [62]. Convencionalmente, a gasolina comercial (fóssil) pode apresentar uma composição típica de aproximadamente 55% de hidrocarbonetos parafinicos (majoritariamente ramificados), 25% de hidrocarbonetos aromáticos, 10% de olefinas e 10% de naftênicos [62]. Dentre as propriedades mais relevantes, destacam-se o número de octano pesquisa (RON, do inglês *Research Octane Number*) e o número de octano motor (MON, do inglês *Motor Octane Number*), os quais mensuram, respectivamente, a resistência da gasolina à detonação sob condições de baixas (RON, representando situações urbanas de baixo regime de rotação) e altas rotações (MON, simulando situações de alta velocidade). Em geral, hidrocarbonetos ramificados e compostos aromáticos substituídos com grupos metil demonstram ter uma maior resistência a detonação e por isso, tendem a elevar a octanagem da biogasolina. Por outro lado, a presença de hidrocarbonetos lineares, naftênicos ou de aromáticos com longas cadeias alifáticas pode reduzir a octanagem, comprometendo o desempenho do combustível [62,63]. Dessa forma, o controle rigoroso da distribuição das diferentes classes de hidrocarbonetos é essencial para a

formulação da biogasolina com desempenho compatível ou superior ao da gasolina convencional, atendendo aos requisitos normativos e às demandas de mercado.

Por outro lado, o diesel verde representa a fração mais pesada dentre os biocombustíveis avançados, sendo constituído predominantemente por uma mistura de hidrocarbonetos saturados, majoritariamente lineares, com fórmula geral C_nH_{2n+2} e cadeias carbônicas compreendidas entre 10 e 23 átomos de carbono. Para assegurar uma ignição eficiente e uma queima rápida nos motores a diesel, é fundamental que o diesel verde apresente um elevado número de cetano, parâmetro que reflete a facilidade de autoignição do combustível sob as condições de compressão típicas desses motores. Diferentemente da octanagem, o número de cetano é favorecido pela presença de hidrocarbonetos com longas cadeias alifáticas lineares e, em menor proporção, de hidrocarbonetos ramificados e aromáticos. Essas estruturas promovem uma ignição mais rápida, resultando em maior eficiência e menores emissões de poluentes, especialmente de hidrocarbonetos não queimados e material particulado. No entanto, a predominância de hidrocarbonetos lineares de cadeia longa pode comprometer as propriedades a frio do diesel verde, como o ponto de fluidez e o ponto de entupimento de filtro a frio, dificultando a operação em ambientes de baixas temperaturas. A introdução de hidrocarbonetos ramificados na composição, embora contribua para a melhoria das propriedades a frio, pode resultar em uma diminuição do número de cetano, tornando necessário um equilíbrio criterioso entre as diferentes classes de compostos presentes no combustível. Por essas razões, o controle rigoroso da composição química do diesel verde é essencial, não apenas para garantir um desempenho adequado nos motores a diesel modernos, mas também para assegurar conformidade com as especificações técnicas e regulatórias, além de viabilizar sua utilização em diferentes condições climáticas. Esse ajuste fino na formulação dos biocombustíveis é crucial para maximizar sua eficiência, confiabilidade e segurança operacional.

O bioquerosene de aviação, também denominado SAF, pode ser considerado a fração intermediária entre a biogasolina e o diesel verde. Este biocombustível é reconhecidamente o mais complexo do ponto de vista regulatório e tecnológico, sobretudo devido à necessidade de conformidade com rigorosas normas internacionais que estabelecem critérios detalhados para suas propriedades físico-químicas e operacionais. O SAF é composto por uma mistura de hidrocarbonetos lineares, ramificados e naftênicos, cuja proporção pode variar significativamente em função da rota tecnológica empregada na sua produção. Seus constituintes apresentam, em geral, cadeias carbônicas contendo de 8 a 16 átomos de carbono [64–66]. Em contraste com o querosene de aviação de origem fóssil, as normas regulatórias limitam a fração de hidrocarbonetos aromáticos nos SAFs em até no máximo 0,5% em massa.

Um dos parâmetros mais críticos para o SAF é a temperatura máxima de congelamento, que não pode exceder $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, assegurando a manutenção da fluidez do combustível mesmo em altitudes elevadas, onde as temperaturas são extremamente baixas. Além disso, outras propriedades fundamentais, como massa específica, viscosidade e ponto de fulgor, devem ser rigorosamente controladas, respeitando limites mínimos e máximos estabelecidos por normas internacionais, neste caso a ASTM D7566.

A necessidade de restringir a presença de hidrocarbonetos aromáticos e controlar as propriedades a frio impõe limitações ao tamanho e à estrutura dos compostos permitidos nos SAFs, tornando desafiadora a obtenção de uma mistura que atenda simultaneamente a todos os requisitos técnicos. Processos de isomerização e craqueamento, portanto, assumem papel central para a adequação da composição, a promover a conversão dos hidrocarbonetos naftênicos em ramificados e lineares, o que contribui para a redução do ponto de congelamento. Contudo, o controle rigoroso dessas etapas é indispensável para garantir que o produto seja totalmente saturado e esteja em conformidade com as especificações técnicas e regulatórias, o que torna a produção do bioquerosene de aviação um dos maiores desafios tecnológicos dentre os biocombustíveis.

Embora os biocombustíveis avançados representem uma alternativa promissora para a substituição dos derivados de petróleo e, em certos contextos, até do biodiesel convencional, sua ampla implementação ainda enfrenta desafios significativos. A indisponibilidade de matérias-primas adequadas é um fator crítico, influenciando diretamente os custos de produção. Estima-se que os custos relacionados à aquisição e logística das matérias-primas representem entre 60% e 80% do custo final dos biocombustíveis [67,68], o que dificulta sua competitividade frente aos combustíveis fósseis. Outro obstáculo relevante refere-se à escassez de rotas tecnológicas homologadas e reconhecidas internacionalmente para a conversão eficiente de diferentes tipos de biomassa em biocombustíveis avançados. A ausência de rotas aprovadas pelas agências reguladoras restringe o número de matérias-primas viáveis e limita a flexibilidade dos processos industriais, dificultando a inserção desses biocombustíveis no mercado global para o setor de transportes.

Essas limitações impõem desafios adicionais ao desenvolvimento científico e tecnológico especialmente na obtenção de combustíveis com ampla faixa de hidrocarbonetos, elevada pureza e estabilidade térmica, mantendo-se a competitividade em relação aos combustíveis fósseis.

1.3.2.1 Reações de isomerização e craqueamento

Para o desenvolvimento de um biocombustível, com propriedades compatíveis às exigências do setor de transporte, é fundamental que a composição do produto seja altamente diversificada, englobando diferentes classes de hidrocarbonetos. No entanto, a HDO de compostos fenólicos provenientes da biomassa tende a favorecer a formação de cicloalcanos, especialmente devido à estabilidade termodinâmica dessas estruturas sob as condições reacionais aplicadas. Desta forma, as reações de isomerização são importantes para converter esses cicloalcanos e ainda gerar produtos com composições bastante heterogêneas.

Apesar da relevância das reações de isomerização nesse contexto, sua aplicação em produtos obtidos a partir de processos de HDO de compostos fenólicos ainda é bastante escassa, sobretudo devido à alta complexidade dos mecanismos reacionais e à limitada eficiência dos catalisadores disponíveis. Poucos estudos na literatura relatam elevados graus de isomerização (até para hidrocarbonetos lineares), destacando a originalidade e a relevância dos resultados apresentados nesta tese, que contribuem para o avanço do conhecimento científico e tecnológico na área de produção de biocombustíveis avançados a partir de compostos fenólicos.

A conversão de hidrocarbonetos cíclicos em compostos de cadeia aberta pode ocorrer por uma sequência de reações envolvendo desidrogenação, deslocalização de carga, isomerização esquelética e cisão- β (Figura 5). Essas etapas permitem a geração de uma ampla variedade de produtos a partir de uma única molécula precursora. Dentre esses mecanismos, a reação de cisão- β desempenha papel central na abertura do anel dos cicloalcanos, resultando na formação de olefinas, as quais atuam como intermediários-chave para as subsequentes etapas de isomerização [69].

A presença de uma dupla ligação nesses hidrocarbonetos facilita a formação de carbocátions, que são intermediários altamente reativos e fundamentais para a dinâmica das reações subsequentes [69,70]. Esses carbocátions, devido à sua elevada mobilidade eletrônica, podem promover o deslocamento das cargas ao longo da cadeia carbônica, favorecendo as reações de isomerização esquelética, responsáveis pela geração de compostos mais estáveis e pela introdução de ramificações na estrutura dos hidrocarbonetos [70,71]. Adicionalmente, esses intermediários podem ainda sofrer novas etapas de cisão- β , levando à fragmentação das cadeias carbônicas e à formação de hidrocarbonetos menores, constituídos por olefinas e novos carbocátions [72]. A integração dessas rotas reacionais viabiliza a obtenção de um espectro

diversificado de produtos, cujas propriedades físico-químicas podem ser ajustadas de acordo com as especificações desejadas para os biocombustíveis avançados, como os SAFs. Dessa forma, o domínio e a otimização dessas reações são fundamentais para o desenvolvimento de processos eficientes de produção de SAFs com elevada qualidade e compatibilidade normativa.

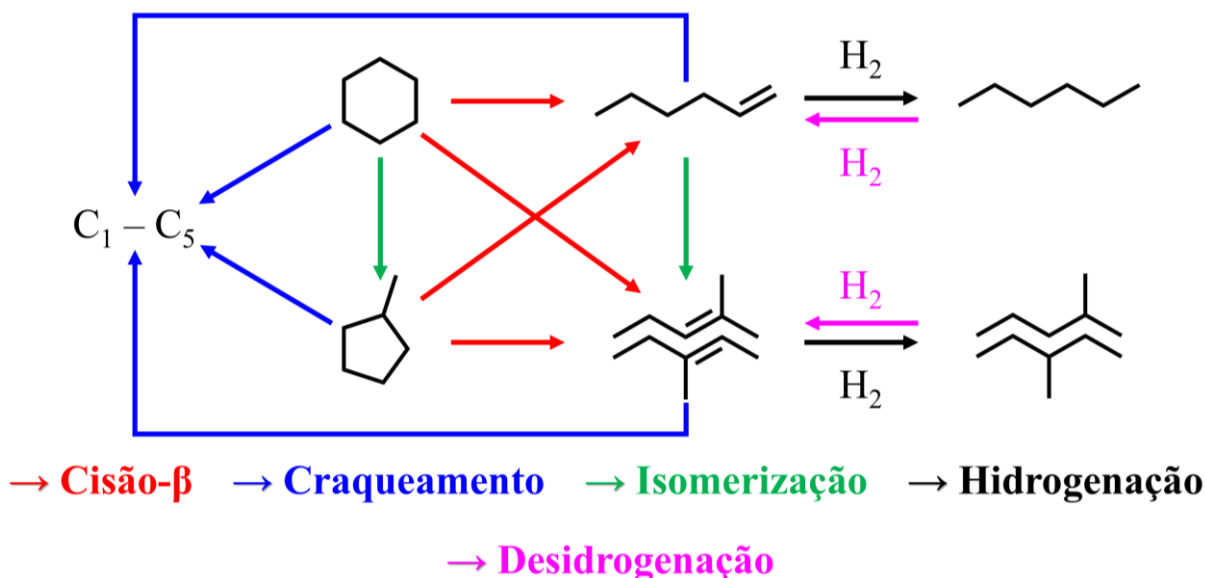


Figura 5. Proposta de mecanismo para a isomerização e craqueamento dos cicloalcanos. Elaborado pelo autor.

1.3.2.2 Catalisadores para isomerização

As reações de isomerização envolvidas na transformação de hidrocarbonetos são tipicamente catalisadas por materiais ácidos, como zeólitas e óxidos metálicos [73–76]. Os sítios ácidos presentes nesses catalisadores desempenham papéis fundamentais ao promoverem uma variedade de etapas reacionais, incluindo desidrogenação, isomerização esquelética, cisão-β e (hidro)craqueamento [69,72,77]. Para potencializar a eficiência catalítica, esses suportes ácidos são frequentemente combinados com metais de transição, como o paládio (Pd) e a platina (Pt), que atuam principalmente na etapa inicial de desidrogenação, facilitando a formação dos carbocátions [78]. No entanto, o processo de impregnação de metais pode alterar significativamente a superfície dos catalisadores, resultando na redução da área superficial específica e da acidez total do material. Essas modificações podem comprometer a extensão das reações de isomerização e craqueamento, reduzindo a eficiência global do processo [79]. Por outro lado, catalisadores ácidos sem a impregnação de metais frequentemente apresentam uma maior atividade nas reações de isomerização e craqueamento, favorecendo a conversão

dos hidrocarbonetos em estruturas mais adequadas para biocombustíveis [80,81]. Entretanto, a ausência de metais hidrogenantes pode levar à formação de hidrocarbonetos aromáticos a partir de olefinas, por meio das rotas que envolvem as reações de ciclização, desidrogenação e até de Diels-Alder. Essas transformações são especialmente favorecidas em ambientes altamente ácidos e na ausência de atividade hidrogenante [77]. Esse fenômeno pode ser indesejável em aplicações como a produção de SAFs, cuja presença de hidrocarbonetos aromáticos é estritamente limitada pelas normas internacionais. Portanto, o controle rigoroso da composição e das características do leito catalítico, incluindo o tipo e a quantidade de metais impregnados, a acidez e a estrutura dos suportes, representa uma estratégia essencial para direcionar seletivamente as reações desejadas, otimizando a obtenção de hidrocarbonetos saturados com propriedades compatíveis com as especificações normativas dos biocombustíveis avançados.

2 PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiais

O suporte de fosfato de nióbio ($\text{NbOPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, pureza mínima de 98%) foi fornecido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM). A zeólita NH_4Beta foi adquirida do fornecedor Zeolyst International, com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 25 e código CP814E*. Os precursores metálicos, cloreto de rutênio ($\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, ~41,6% em massa de Ru) e nitrato de paládio ($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ~40% em massa de Pd), foram obtidos junto à Sigma-Aldrich. O nitrato de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ≥97%) utilizado foi adquirido do fornecedor Sigma-Aldrich. O líquido da casca da castanha-de-caju, empregado como matéria-prima, foi cedido pela Cashol Resibras – Indústria Brasileira de Castanhas. O bio-óleo utilizado corresponde a uma fração da destilação do alcatrão condensado proveniente da pirólise lenta da madeira do *Eucalyptus sp.* O padrão sec-butilbenzeno, com pureza superior a 99%, foi adquirido da Sigma-Aldrich.

2.2 Preparo dos catalisadores

2.2.1 Suporte de NbOPO_4 e da zeólita $\text{H}\beta$

Os materiais $\text{NbOPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ e a zeólita NH_4Beta foram calcinados a 400 °C por 3 horas, com o objetivo de remover os contaminantes orgânicos e outros compostos presentes nesses materiais, bem como converter a zeólita NH_4Beta em sua forma ácida, HBeta (denominada $\text{H}\beta$). Após o processo de calcinação, o suporte de NbOPO_4 foi usado nos processos de impregnação com os metais Pd, Ru e Ni, conforme apresentado na Figura 6.



Tabela: Caracterizações dos catalisadores realizadas.

Caracterização	Catalisadores			
	A	B	C	D
DRX	X	X	X	X
MET	X	X	X	
Raman	X			
FRX	X	X		
ICP-OES			X	
TPR-H ₂	X		X	
Isotermas de N ₂	X		X	X
FTIR-Piridina	X		X	X
XPS	X	X	X	
TG/DTG	X		X	

Figura 6. Esquema de preparo e caracterização dos catalisadores usados nas reações de desoxigenação do bio-óleo e do líquido da casca da castanha-de-caju.

2.2.2 Catalisador Pd/NbOPO₄

O preparo do catalisador consistiu em pesar uma quantidade específica de Pd(NO₃)₂·2H₂O, suficiente para garantir 5% em massa de paládio em relação à massa de NbOPO₄ utilizada, por exemplo, 1 g de Pd para 20 g de NbOPO₄. Em seguida, adicionou-se 15 g de H₂O para cada 1 g de NbOPO₄ ao precursor de Pd(NO₃)₂·2H₂O. Posteriormente, essa solução foi adicionada ao NbOPO₄, mantendo-se a mistura sob agitação por 1 hora e, em seguida, aquecida até 70 °C. Após a evaporação total da água, o material obtido foi seco a 60 °C por 12 horas e posteriormente calcinado a 400 °C por 3 horas, resultando no catalisador denominado 4,8%Pd.

2.2.3 Catalisador Ru/NbOPO₄

O preparo do catalisador consistiu em pesar uma quantidade específica de RuCl₃·xH₂O suficiente para garantir de 1% a 6% em massa de rutênio em relação à massa de NbOPO₄ utilizada, por exemplo, 0,2-1,2 g de Ru para cada 20 g de NbOPO₄. Em seguida, adicionaram-

se 30 g de H_2O para cada 1 g de NbOPO_4 ao precursor de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Posteriormente, essa solução foi adicionada ao NbOPO_4 , mantendo-se a mistura sob agitação por 1 hora e, em seguida, aquecida até 70 °C. Após a evaporação total da água, o material obtido foi seco a 60 °C por 12 horas e posteriormente calcinado a 400 °C por 3 horas, resultando nos catalisadores denominados 0,5%Ru, 1,4%Ru, 2,4%Ru, 4,6%Ru, 5,0%Ru e 5,6%Ru. Os valores de Ru teóricos e experimentais se diferenciaram provavelmente em razão da formação dos superóxidos RuO_3 e RuO_4 , que são voláteis as temperaturas de 400 e 25 °C, respectivamente, o que faz volatilizar o Ru do catalisador [82].

2.2.4 Catalisador NiPNb

O procedimento de preparo deste catalisador não será descrito em decorrência da patente desenvolvida com ele (BR1020250001403) e por se tratar de uma tecnologia de alto valor, em fase de escalonamento industrial. Ressalta-se também que em razão deste motivo, poucas análises para a caracterização deste catalisador foram realizadas. No entanto, o teor do sítio ativo de níquel neste catalisador foi de 11,2% em massa, responsável pelas reações de hidrogenação.

2.3 Técnicas para caracterização dos catalisadores

2.3.1 Difração de raios X

As propriedades estruturais dos catalisadores usados nesta tese, bem como do suporte, foram investigadas por meio da análise de difração de raios X (DRX), utilizando um difratômetro EMPYREAN com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,154 \text{ nm}$). As medidas foram realizadas na faixa de ângulo de difração (2θ) de 10° a 90°, com incremento de 0,05° e tempo de aquisição de 35 minutos.

2.3.2 Microscopia eletrônica de transmissão

Os catalisadores antes e após as reações foram analisados por microscopia eletrônica de transmissão (MET) em campo claro, campo escuro, alta resolução (HR-MET), e por difração de elétrons de área selecionada (DEAS), utilizando um Microscópio Eletrônico de Transmissão Tecnai G2-20 SuperTwin FEI, operando a 200 kV, pertencente ao Centro de Microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais (CM-UFGM). As imagens obtidas foram tratadas no software ImageJ, visando a determinação dos distanciamentos interplanares dos cristais de PdO e RuO₂, bem como a atribuição dos respectivos índices de Miller, obtidos a partir das imagens de DEAS e HR-MET.

2.3.3 Espectroscopia Raman

Os dados de espectroscopia Raman dos catalisadores foram obtidos usando um espectrômetro Witec Alpha 300 RA (LCPnano), equipado com um laser de 532 nm operando com uma potência de 0,4 mW e com uma lente objetiva de 100x. As aquisições foram realizadas com tempo de integração de 10 segundos e 10 acumulações, em pontos aleatórios dos catalisadores. Os dados obtidos foram tratados usando o software WITecProject, sendo posteriormente calculadas as médias dos espectros gerados.

2.3.4 Espectroscopia de fluorescência de raios X

As análises elementares dos catalisadores de Ru e Ni foram realizadas utilizando a técnica de espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX) com um equipamento de modelo Malvern Panalytical Epsilon 1. Para a quantificação, foram desenvolvidas curvas de calibração dos metais Ru e Nb, usando materiais com alta pureza.

2.3.5 Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado

A determinação dos teores de Pd impregnado no catalisador 4,8%Pd, foi realizada em um espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES), modelo Agilent 5110. As amostras foram diluídas em uma solução contendo os ácidos HNO_3 e HF e submetidas a um processo de digestão. As soluções resultantes, contendo Pd e Nb, foram analisadas por meio de curvas de calibração preparadas a partir de soluções padrão dos respectivos elementos.

2.3.6 Temperatura-programada de redução em H_2

Para a avaliação das fases redutíveis dos catalisadores, foi usada a técnica de temperatura-programada de redução em hidrogênio (TPR- H_2), utilizando um equipamento ChemBET-3000 (Quantachrome). O procedimento experimental consistiu na adição de aproximadamente 50 mg dos catalisadores em um reator de quartzo, seguido de aquecimento da temperatura ambiente até 940 °C, com taxa de aquecimento de aproximadamente 10 °C/min, sob fluxo de uma mistura de 5% de H_2 em N_2 . O consumo de hidrogênio foi monitorado com um detector de condutividade térmica (TCD), operando com corrente de 150 mA e atenuação de 64.

2.3.7 Isotermas de adsorção-dessorção em N_2

As isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio a 77 K (isotermas de N_2) foram obtidas utilizando um equipamento modelo Autosorb iQ2 Quantachrome. A área superficial específica (S_{BET}) foi determinada por meio do método Brunauer-Emmett-Teller (BET), o diâmetro dos poros (D_{BJH}) pelo método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH), juntamente dos volumes de poros (V_p) de cada material.

2.3.8 Espectroscopia na região do infravermelho com quimissorção de piridina

Para a determinação qualitativa dos sítios ácidos de Brønsted e Lewis do suporte NbOPO₄ e dos catalisadores, foi utilizado o método de quimissorção de piridina, seguido de análise de espectroscopia na região do infravermelho médio com transformada de Fourier (FTIR). O procedimento consistiu inicialmente no aquecimento de 20 mg dos materiais, da temperatura ambiente até 100 °C, durante 1 hora, sob fluxo de N₂ (80 a 100 mL/min). Em seguida, a temperatura do forno foi reduzida para 50 °C com intuito de promover a quimissorção da piridina na superfície do catalisador. Posteriormente, a temperatura foi mantida em 100 °C, sob fluxo de N₂, durante 30 minutos, visando a remoção do excesso de piridina fisicamente adsorvida. Os materiais foram partilhados junto do KBr e analisados por FTIR em um espectrômetro Nicolet iS5 FT-IR da ThermoFisher (LEC/UFGM), com 32 varreduras e resolução de 4 cm⁻¹, na faixa de 1700 a 1400 cm⁻¹.

2.3.9 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

As medições por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) foram realizadas em um espectrômetro Scienta-Omicron ESCA+ (IFSC-USP), equipado com fonte de raios-X monocromática Al K α ($h\nu = 1486,6$ eV). Os picos de XPS foram ajustados utilizando o software Avante (Thermo Scientific), sendo os espectros corrigidos com o valor do componente C 1s, fixado a uma energia de ligação de 284,8 eV.

2.3.10 Análise termogravimétrica

As curvas termogravimétricas (TG) e as derivadas (DTG) dos catalisadores, novos e usados, foram obtidas em uma termobalança modelo Q50-1619 da TA Instruments (LEC/UFGM), utilizando um cadinho de platina. Esta análise teve como objetivo avaliar a estabilidade térmica dos catalisadores em condições de fluxo de oxigênio (60 mL/min),

permitindo a identificação de possíveis eventos de perda de massa associados à estabilidade estrutural e à queima de materiais orgânicos. Todas as análises foram realizadas na faixa de temperatura de 50 a 900 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min.

2.4 Reações de desoxigenação do bio-óleo e do LCC

As reações de desoxigenação do bio-óleo e do LCC foram realizadas em um reator do tipo batelada de aço inoxidável (316 L) produzido pela Parr Instruments (Figura 7). Em todas as reações foram usadas 10,0 g das matérias-primas misturadas com os catalisadores, sem o uso de solventes para diluição. Inicialmente foi realizado o procedimento de purga com o gás H_2 para remoção do oxigênio presente no interior do reator, em seguida, o reator foi pressurizado com pressões entre 1-5 MPa, a depender das condições reacionais usadas. A temperatura foi mantida entre 200 e 350 °C por um período de 2 e 5 horas, sob agitação de 400 rpm.



Capítulo 3 – Desoxigenação do Bio-óleo

- Efeito da carga de Ru e massa do catalisador;
- Efeito das condições reacionais;
- Reuso dos catalisadores;

Capítulo 4 – Hidrodesoxigenação do LCC

- Efeito da carga de Ru e massa do catalisador;

Capítulo 5 – Produção de SAF a partir do LCC

- Efeito do catalisador e do tempo de reação.

Temperatura (200-350 °C);
 Pressão de H_2 (1-5 MPa);
 Tempo de reação (2-5 horas);
 Massa de catalisador (0,5-2,5 g);
 Metais (Ru, Pd e Ni); Carga de Ru (0,5-5,6% em massa);
 Catalisador secundário ($NbOPO_4$ e $H\beta$).

Figura 7. Esquema das reações realizadas nos testes catalíticos de desoxigenação do bio-óleo e do líquido da casca da castanha-de-caju

Após o término do tempo da reação, o reator foi deixado resfriar até a temperatura ambiente, em seguida despressurizado e aberto. Os produtos obtidos foram separados do catalisador através de uma centrifugação a 7800 rpm durante 10 minutos, para posteriormente

serem filtrados com filtros de tamanho de poros de 0,22mm. O catalisador recuperado foi lavado com acetona, hexano e ciclohexano, e deixado secar a temperatura ambiente por 1 dia e a 60 °C por 12 horas, e em seguida transferido para um novo recipiente para que possa ser armazenado e reutilizado.

As reações de reuso dos catalisadores foram realizadas diretamente sem nenhum tratamento prévio, apenas usando o catalisador recuperado anteriormente. Com a redução da atividade catalítica após o reuso, o catalisador foi calcinado novamente a 550 °C por 3 horas para a oxidação da matéria orgânica presente em sua superfície (coque). Esta temperatura foi selecionada com base nas análises de TG/DTG dos catalisadores antes e após as reações de desoxigenação.

2.5 Técnicas para caracterização das matérias-primas e produtos

Todas as matérias-primas e os produtos foram caracterizados por diversas técnicas, incluindo cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (CG-EM) ou com detector de ionização por chamadas (CG-DIC), por espectroscopia na região do infravermelho médio (FTIR), entre outras técnicas (Figura 8). A atividade catalítica foi avaliada a partir de parâmetros como conversão, seletividade e rendimento e as propriedades físico-químicas do SAF desenvolvido foi comparado com as do querosene de aviação fóssil.

2.5.1 Espectroscopia na região do infravermelho médio com transformada de Fourier

Para a identificação dos principais grupos funcionais das matérias-primas e dos produtos, foi realizada a análise de FTIR, usando um espectrômetro modelo Nicolet iS5 FT-IR da marca ThermoFisher (LEC/UFMG), configurado para obtenção do espectro com 32 varreduras e resolução de 4 cm⁻¹. Antes da aquisição do espectro, foi realizado o procedimento de obtenção do background na ausência dos materiais, com o objetivo de minimizar eventuais interferências que pudessem comprometer os resultados da análise.

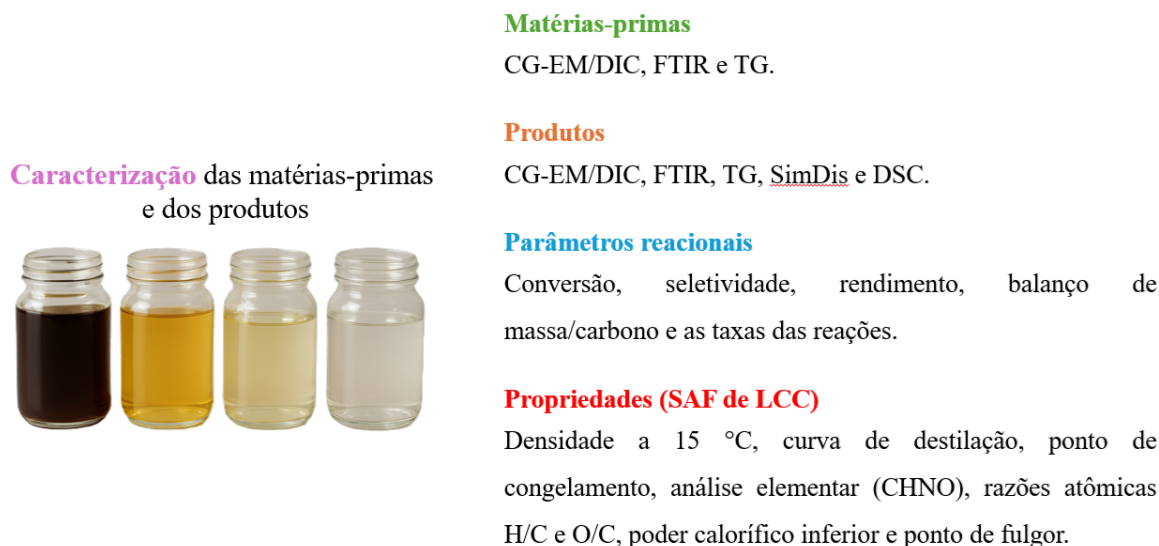


Figura 8. Esquema representativo da caracterização das matérias-primas e dos produtos gerados nas reações de desoxigenação e isomerização do bio-óleo e do líquido da casca da castanha-de-caju.

2.5.2 Cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas

Para a identificação dos compostos presentes nas matérias-primas usadas e nos produtos obtidos, foi utilizado um cromatógrafo a gás acoplado a espectrômetro de massas (CG-EM) da marca Shimadzu, modelo QP5050 (LEC/UFGM) operando em modo de ionização por impacto de elétrons, equipado com injetor automático AOC-20i. Os cromatogramas obtidos foram analisados com o uso do software GCMS Solutions (Shimadzu), sendo os compostos identificados a partir das bibliotecas WILEY e NIST disponíveis no programa, bem como pela comparação dos espectros de massas com os padrões de fragmentação das respectivas moléculas utilizando o programa Nist Search V2.3.

A diluição das amostras foi realizada em acetato de etila (45:1000), com adição de sec-butilbenzeno ($C_{10}H_{14}$) como padrão interno, em virtude de sua estrutura ser bastante similar à dos compostos presentes na matéria-prima e nos produtos. Para as análises, foi utilizada uma coluna capilar DB-Petro (100 m $\times$ 0,25 mm $\times$ 0,5 μ m). As análises foram realizadas com o injetor mantido a 280 °C e a interface a 300 °C, utilizando um split de 10. O programa de temperatura foi iniciado com uma isoterma a 50 °C durante 10 minutos, seguida por uma rampa de aquecimento de 2,2 °C/min até 250 °C, mantendo-se nesse patamar por 30 minutos. Em seguida, foi aplicada uma segunda rampa de 2,5 °C/min até 300 °C, permanecendo nessa temperatura por 10 minutos.

2.5.3 Cromatografia gasosa com detector de ionização de chama

2.5.3.1 Produtos líquidos

Para a quantificação das espécies presentes nas amostras, empregou-se a técnica de cromatografia gasosa com detector de ionização por chama (CG-DIC), utilizando um cromatógrafo a gás com detector de ionização por chama (DIC) da marca Agilent Technologies, modelo 8890, equipado com um amostrador automático de líquidos, modelo 7650. O método de preparo das amostras, a coluna usada e as condições da rampa de aquecimento foram similares as reportadas na sessão 2.5.2. A única diferença foi em relação a temperatura do injetor que foi de 320 °C e a do detector de 350 °C.

2.5.3.2 Produtos gasosos

Para a quantificação das espécies presentes nos produtos gasosos, empregou-se a técnica de CG-DIC, utilizando um cromatógrafo a gás com detector de ionização por chama (DIC) da marca Agilent Technologies, modelo 7890B. Para a análise dos produtos gasosos, foi usado a combinação das colunas HP-PLOT/Q e HP – MOLESIEV.

2.5.4 Análise termogravimétrica

As curvas TG e DTG foram obtidas a partir dos dados gerados pela análise das amostras em uma termobalança Q50, fabricada pela TA Instruments. Os experimentos foram realizados em um cadinho de platina, sob fluxo de nitrogênio de 60 mL/min, na faixa de temperatura de 50 a 900 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min.

2.5.5 Destilação simulada

Com o objetivo de determinar os padrões de destilação das amostras, foram realizadas análises de destilação simulada (SimDis) dos produtos das reações. O procedimento foi realizado com base na norma ASTM D2887-22, utilizando um cromatógrafo a gás da marca Agilent Technologies, modelo 8890, equipado com um detector DIC e amostrador automático de líquidos modelo 7650. Para essas análises, empregou-se uma coluna capilar DB-1 ($7,5\text{ m} \times 530\text{ }\mu\text{m} \times 1,5\text{ }\mu\text{m}$), com programação de temperatura iniciando em $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, seguida de uma rampa de aquecimento até $330\text{ }^{\circ}\text{C}$ à taxa de $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, permanecendo neste patamar por 13 minutos. Os dados obtidos foram processados no software Dragon SimDis, com base na norma ASTM D2887-22 e correlacionados com a norma D86.

2.5.6 Calorimetria explanatória diferencial

Para a avaliação do comportamento a frio das amostras, foram realizadas as análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC, do inglês *Differential Scanning Calorimetry*), utilizando o equipamento Q10 DSC da TA Instruments. Para cada análise, aproximadamente 10 mg de amostra foram utilizadas, e o equipamento foi programado para aquecimento de $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ até $35\text{ }^{\circ}\text{C}$, após resfriamento inicial com nitrogênio líquido, a uma taxa de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Os dados obtidos foram processados no software do próprio equipamento, e os valores de T_{on} e T_{pico} foram registrados e reportados.

2.6 Equações para cálculos de parâmetros reacionais e propriedades

2.6.1 Balanço de massa

Os balanços de massa das reações foram calculados com base nas equações 1, 2, 3 e 4.

$$\text{Rendimento gasoso (\%)} = \frac{m_{MP} - m_{PL}}{m_{MP}} \times 100 \text{ (eq. 1)}$$

$$\text{Rendimento de sólidos (\%)} = \frac{m_{PS}}{m_{MP}} \times 100 \text{ (eq. 2)}$$

$$\text{Rendimento de água (\%)} = \frac{m_{H_2O}}{m_{MP}} \times 100 \text{ (eq. 3)}$$

$$\text{Rendimento líquido (\%)} = (m_{MP} - m_{PS} - m_{H_2O} - m_{PG}) \times \frac{100}{m_{MP}} \text{ (eq. 4)}$$

sendo m_{MP} correspondente a massa de matéria-prima, m_{PS} de massa de produtos sólidos, m_{PL} de massa de produtos líquidos, e m_{PG} de massa dos produtos gasosos.

2.6.2 Cálculo para formação de coque leve e pesado

Os rendimentos de coque leve e coque pesados foram calculados com base nas equações 5 e 6, respectivamente.

$$\text{Rendimento de coque leve (\%)} = \frac{((M_{U400} - M_{U200}) - (M_{N400} - M_{N200})) \times m_{cat}}{m_{MP}} \text{ (eq. 5)}$$

$$\text{Rendimento de coque pesado (\%)} = \frac{((M_{U600} - M_{U400}) - (M_{N600} - M_{N400})) \times m_{cat}}{m_{MP}} \text{ (eq. 6)}$$

na qual, M_{U400} e M_{U200} referem-se as % em massa do catalisador usado nas temperaturas de 400 e 200 °C, respectivamente, observadas nas análises de TG em fluxo de O_2 e m_{cat} refere-se a massa do catalisador usado na reação. Enquanto M_{N400} e M_{N200} , refere-se a massa do catalisador novo. Por fim, os valores M_{N600} e M_{U600} referem-se as % em massa observadas em 600 °C na análise de TG para os catalisadores novos e usados, respectivamente. A partir dos rendimentos de coque leve e pesado, pode-se definir a massa de produtos sólidos gerados nas reações.

2.6.3 Conversão, seletividade, rendimento e taxas das reações

Os cálculos de conversão, seletividade, rendimento, balanço de carbono, grau de desoxigenação e das taxas de reações foram calculadas com base nas equações 7, 8, 9, 10, 11 e 12, respectivamente. Todas as quantidades de matéria (mol) dos constituintes da matéria-prima e dos produtos foram multiplicadas pela quantidade de carbonos presentes em sua estrutura, para determinar a eficiência de carbono nas reações.

$$\text{Convers\~ao (\%)} = \frac{\text{mol}_{MP} - \text{mol}_{PL}}{\text{mol}_{MP}} \times 100 \text{ (eq. 7)}$$

$$\text{Seletividade classe } i \text{ (\%)} = \frac{\sum \text{mol}_P \text{ classe } i}{\sum \text{mol}_P} \times 100 \text{ (eq. 8)}$$

$$\text{Rendimento class } i \text{ (\%)} = \frac{\sum \text{mol}_P \text{ classe } i}{\sum \text{mol}_{MP}} \times 100 \text{ (eq. 9)}$$

$$\text{Balan\~co de carbono (\%)} = \frac{\sum \text{mol}_P}{\sum \text{mol}_{MP}} \times 100 \text{ (eq. 10)}$$

mol_{MP} refere a quantidade de mols dos constituintes da mat\'eria-prima, mol_P refere a quantidade de mols dos constituintes do produto, e *classe i* refere-se as classes dos compostos que foram agrupados, tais como metoxifen\'ois, alquilfen\'ois, di-hidroxibenzenos, fenol, cicloalcanos (ciclohexanos e ciclopentanos), arenos, hidrocarbonetos lineares, lineares e alcenos.

O grau de desoxigena\~ao dos produtos foi calculado com base nos valores dos teores de oxig\~enio, conforme a equa\~ao 11.

$$\text{Desoxigena\~ao (\%)} = \frac{O_{MP} - O_P}{O_{MP}} \times 100 \text{ (eq. 11)}$$

com O_{MP} e O_P referente aos teores de oxig\~enio em massa na mat\'eria-prima e nos produtos, respectivamente.

As taxas das rea\~oes de hidrogena\~ao, desoxigena\~ao direta e tautomeriza\~ao foram calculadas com base na equa\~ao 12.

$$\text{Taxas de rea\~ao (mmol/g}_X\text{/h)} = \frac{\sum \text{mol}_P \text{ classe } i \text{ (mmol)}}{m_{\text{cat ou metal}} \times \text{tempo de rea\~ao (h)}} \text{ (eq. 12)}$$

sendo $m_{\text{cat ou metal}}$ podendo ser a massa do catalisador ou a massa de metal (m_{Metal}) usado na rea\~ao.

2.6.4 Teores de hidrog\~enio, carbono e oxig\~enio e suas raz\~oes molares

Os n\'umeros m\'edios de carbono (NC), hidrog\~enio (NH) e oxig\~enio (NO) das amostras foram calculados por meio das equa\~oes 13, 14 e 15.

$$NC = \sum_{i=1}^n \left[\frac{Nc_i m_i}{\sum m_i} \right] \text{ (eq. 13)} \quad NH = \sum_{i=1}^n \left[\frac{Nh_i m_i}{\sum m_i} \right] \text{ eq. (14)} \quad NO = \sum_{i=1}^n \left[\frac{No_i m_i}{\sum m_i} \right] \text{ (eq. 15)}$$

as vari\'aveis Nc_i , Nh_i e No_i podem ser relacionadas aos n\'umeros de \'atomos de carbono, hidrog\~enio e oxig\~enio dos componentes *i* e *m* \'\e a massa em g de cada componente das amostras. Esses valores podem ser obtidos com base nos cromatogramas de CG-DIC [83].

As raz\~oes at\~omicas H/C e O/C podem ser calculadas por meio das equa\~oes 16 e 17.

$$\frac{H}{C} = \frac{NH}{NC} \quad (eq. 16) \quad \frac{O}{C} = \frac{NO}{NC} \quad (eq. 17)$$

Enquanto os teores de C, H e O em % em massa podem ser calculadas por meio das equações 18, 19 e 20, tendo como consideração que a soma de C (%) + H (%) + O (%) seja igual a 100, em razão da presença de compostos contendo apenas estes elementos na composição das matérias-primas e dos produtos.

$$C (\%) = \frac{100}{1 + \frac{1,00784}{12,01} \times \frac{H}{C} + \frac{15,999}{12,011} \times \frac{O}{C}} \quad (eq. 18)$$

$$H (\%) = \frac{H}{C} \times \frac{1,00784 \times C (\%)}{12,01} \quad (eq. 19)$$

$$O (\%) = \frac{O}{C} \times \frac{15,999 \times C (\%)}{12,011} \quad (eq. 20)$$

2.6.5 Cálculo de poder calorífico superior e inferior

Com base nos teores de carbono (C), hidrogênio (H) e oxigênio (O) em massa, pode-se calcular o poder calorífico superior (PCS) e inferior (PCI), conforme as equações 21 e 22. As equações de poder calorífico superior foram retiradas de trabalhos na literatura, enquanto o inferior foi retirado da norma ASTM D240-92 [84,85].

$$PCS (MJ/kg) = 0,3443 \times C (\%) + 1,192 \times H (\%) - 0,0926 \times O (\%) \quad (eq. 21)$$

$$PCI (MJ/kg) = PCS - 0,2122 \times H (\%) \quad (eq. 22)$$

2.6.6 Cálculo de densidade a 15 °C

A equação para cálculo da densidade a 15 °C (SG, do inglês *specific gravity*) foi representada na equação 23.

$$Densidade \text{ a } 15 \text{ } ^\circ C (g/cm^3) = 1,07 - e^{(3,56073 - 2,93886 \times MM^{0,1})} \quad (eq. 23)$$

sendo MM a massa molar média do produto.

2.6.7 Cálculo do teor de hidrogênio

A equação usada para cálculo do teor de hidrogênio foi baseada na norma ASTM D3343-22, cuja equação foi apresentada na equação 24.

$$\text{Teor de H(\%)} = (9201,2 + 14,49 \times T_{WABP} - 70,22 \times (T_{arom})) / (SG \times 1000) + 0,02652 \times (T_{arom}) + 0,0001298 \times (T_{arom}) \times T_{WABP} - 0,01347 \times T_{WABP} + 2,003 \quad (\text{eq. 24})$$

sendo T_{WABP} correspondente a temperatura de ebulição média, calculada a partir da equação 25, usando os valores de temperatura de ebulição da ASTM D86, T_{arom} o teor em massa de hidrocarbonetos aromáticos e SG a densidade a 15 °C.

$$T_{WABP} (^\circ C) = \frac{T_{10\%} + T_{30\%} + T_{50\%} + T_{70\%} + T_{90\%}}{5} \quad (\text{eq. 25})$$

2.6.8 Cálculo do ponto de fulgor

A equação usada para cálculo do ponto de fulgor (PF) foi baseada na norma ASTM D7215-22, cuja equação foi apresentada na equação 26. No entanto, para tal cálculo, tem-se a necessidade de corrigir os valores da temperatura de ebulição inicial (T_{IBP}) e das temperaturas de $T_{5\%}$ e $T_{10\%}$ obtidas pela análise de SimDis (D2887), usando as equações da norma ASTM D7215-22.

$$PF (^\circ C) = -51,7 + 0,403 \times T_{IBP} C + 0,163 \times T_{5\%} C + 0,214 \times T_{10\%} C \quad (\text{eq. 26})$$

sendo $T_{IBP}C$, $T_{5\%}C$ e $T_{10\%}C$ a temperatura de ebulição inicial, em 5% e em 10% obtidas da destilação simulada após a correção pela norma ASTM D7215-22.

2.6.9 Cálculo do índice de cetano

A equação usada para cálculo do índice de cetano foi baseada na norma ASTM D976-21, cujo método foi apresentado na equação 27.

$$CI = 454,74 - 1641,416 \times SG + 774,74 \times SG^2 - 0,554 \times T_{WABP} + 97,803 \times (LOG10(T_{WABP}))^2 \text{ (eq. 27)}$$

2.6.10 Cálculo de ponto de congelamento

A equação usada para cálculo do ponto de congelamento (PC) de frações de querosene de aviação foi baseada no trabalho reportado por Cookson, Iliopoulos e Smith (1995), cujo método foi apresentado na equação 28 [86].

$$PC = 81,1 \times \frac{Lineares}{100} + 53,6 \times \frac{Aromáticos}{100} + T_{WABP} \times 0,255 + T_{WABP} \times 0,338 - 206,2 \text{ (eq. 28)}$$

3 DESOXIGENAÇÃO DO BIO-ÓLEO DE EUCALIPTOS DESTILADO

3.1 Introdução

A biomassa lignocelulósica constitui uma alternativa promissora para a mitigação das emissões de GEE, sendo amplamente estudada no contexto da transição para fontes de energia mais sustentáveis. Devido ao seu ciclo de carbono neutro, todo o CO₂ gerado pode ser reabsorvido pelas plantas para a produção de novas matérias-primas, tornando-a abundante e, principalmente, de baixo custo [87,88]. Estima-se que, até 2050, a biomassa lignocelulósica poderá suprir cerca de 27% da demanda mundial de energia, proveniente de combustíveis líquidos, desempenhando um papel estratégico na diversificação da matriz energética global e na redução da dependência de combustíveis fósseis [88].

Obtida a partir de diversas fontes renováveis, como resíduos agrícolas e florestais, a composição da biomassa lignocelulósica pode variar significativamente, apresentando teores típicos de 25-50% de celulose, 25-40% de hemicelulose e 15-30% de lignina, a depender de sua origem [7,88,89]. Entre esses três biopolímeros, a lignina se destaca por apresentar a maior complexidade estrutural, sendo composta por unidades de fenilpropano metoxiladas conectadas predominantemente por ligações éter (C–O–C) e carbono-carbono (C–C). Em função dessa estrutura singular, a lignina é reconhecida como a fonte natural mais abundante de monômeros aromáticos, contribuindo com aproximadamente 25-35% do suprimento global de carbono renovável [30]. No entanto, apesar de sua abundância e potencial, 98% da lignina disponível ainda é destinada à queima, para geração de energia térmica nas próprias plantas industriais [90]. A presença de múltiplas ligações C–O–C, associada aos diversos monômeros fenólicos, confere à lignina esforços significativos para sua despolimerização e conversão em produtos de maior valor agregado [7]. Adicionalmente, por ser majoritariamente obtida a partir de biomassas residuais de baixo valor comercial, a utilização estratégica da lignina representa uma oportunidade relevante para agregar valor à cadeia produtiva, viabilizando a conversão de resíduos subutilizados em precursores de biocombustíveis e de produtos químicos renováveis com aplicações industriais amplas. Esse enfoque está alinhado com o conceito de biorrefinaria,

que busca o aproveitamento de todos os constituintes da biomassa para aumentar sua viabilidade econômica e a sustentabilidade ambiental dos processos.

A pirólise representa uma promissora rota industrial para a despolimerização da biomassa lignocelulósica [8]. Esse processo consiste na decomposição térmica dos biopolímeros constituintes da biomassa em compostos menores, sob atmosfera inerte, em temperaturas elevadas, geralmente entre 400 e 600 °C e por curto tempo de residência [7,90]. Durante a pirólise, ocorre a clivagem das ligações C–O e C–C, resultando principalmente na formação de três frações: carvão vegetal (sólido), bio-óleo (líquido) e gás de síntese (gasoso) [88]. O bio-óleo gerado constitui uma mistura complexa, majoritariamente constituída por compostos fenólicos, hidrocarbonetos, ácidos carboxílicos, cetonas e diversos outros compostos orgânicos oxigenados. Tradicionalmente, esse bio-óleo tem sido destinado à queima para geração de energia para alimentar as caldeiras [32,88,91]. No entanto, o seu elevado teor de oxigênio (20-40% em massa) compromete substancialmente a eficiência energética neste processo, tornando-o inadequado para uso direto como combustível [92]. Além disso, a elevada reatividade e complexidade de sua composição promovem as reações de repolimerização, o que leva a uma alta instabilidade química, principalmente quando o bio-óleo é submetido a processos de aquecimento [93,94]. Para superar essas limitações, a HDO do bio-óleo desponta como uma estratégia eficaz, permitindo a remoção do oxigênio e resultando em produtos com menor tendência à repolimerização e um maior calor de combustão. Dessa forma, a HDO viabiliza a produção de biocombustíveis, solventes verdes e compostos fenólicos de alto valor agregado, ampliando significativamente o potencial de aplicação do bio-óleo e agregando valor à cadeia produtiva dos resíduos advindos de biomassa lignocelulósica [3].

No atual contexto, o bio-óleo obtido por meio da pirólise da biomassa derivada do eucalipto destaca-se como um recurso estratégico e abundante, com elevado potencial para aplicações industriais. Na indústria siderúrgica, as plantações de eucalipto são amplamente empregadas para a produção de carvão vegetal, o qual atua como agente redutor térmico essencial na fabricação de aço, inclusive o aço inoxidável. O Brasil figura como o maior produtor mundial de carvão vegetal, sendo responsável por aproximadamente 11-12% da produção global [95]. Durante o processo de carbonização da madeira de eucalipto, milhões de toneladas de bio-óleo podem ser geradas como subproduto. Especificamente, considerando a pirólise lenta da madeira de eucalipto, estima-se que sejam produzidos cerca de 600 kg de bio-óleo para cada tonelada de carvão vegetal obtido [96].

De maneira análoga, no setor de papel e celulose, o processamento da madeira de eucalipto para obtenção de celulose por meio do processo Kraft resulta na geração de resíduos

ricos em lignina (25–45% em massa), conhecidos como licor negro [97]. Esse resíduo consiste em uma mistura complexa de lignina e hemiceluloses dissolvidas e compostos inorgânicos, representando um desafio ambiental significativo para o setor. Estima-se que o processo Kraft gere cerca de 10 toneladas de licor negro para cada tonelada de celulose produzida [97], o que corresponde a uma produção anual de aproximadamente 1,8 bilhões de toneladas desse resíduo, globalmente [98].

Portanto, ambos os setores, siderúrgico e do papel e celulose, têm potencial para gerar de forma contínua grandes volumes de matéria-prima residual, os quais poderiam ser utilizados como insumo para a produção de bio-óleo de pirólise. Esse elevado volume de bio-óleo potencialmente disponível configura-se como uma excelente oportunidade para o desenvolvimento de um mercado emergente voltado à valorização desses resíduos. Essa oportunidade viabilizaria a conversão da biomassa lignocelulósica em produtos de alto valor agregado, como biocombustíveis, intermediários químicos e materiais avançados. A utilização sustentável desses resíduos pode contribuir de maneira significativa para o desenvolvimento tecnológico e para a sustentabilidade de toda a cadeia produtiva associada, promovendo não apenas o aproveitamento racional de recursos, mas também a integração efetiva do bio-óleo derivado do eucalipto na matriz energética global.

Embora numerosos estudos sobre a conversão de compostos fenólicos estejam amplamente documentados na literatura, observa-se uma notável escassez de investigações direcionadas à HDO de bio-óleos reais. Essa lacuna pode ser atribuída aos desafios técnicos significativos e à baixa maturidade tecnológica em condições reais de processo. Adicionalmente, grande parte dos estudos reportados tem sido realizada na presença de solventes (Tabela 2). O uso de solventes pode atenuar a formação de coque e inibir a repolimerização das moléculas presentes no bio-óleo, além de facilitar a transferência de massa ao promover a redução da viscosidade da mistura reacional. Entretanto, a aplicação de solventes impõe maiores exigências em termos de investimentos em processos de separação e recuperação desses compostos, além de resultar em uma maior geração de resíduos líquidos, o que pode ampliar os impactos ambientais associados ao processo. Em contrapartida, abordagens livres de solventes apresentam potencial para eliminar esses custos operacionais e reduzir a complexidade das etapas de tratamento de resíduos. A Tabela 2 apresenta um panorama dos estudos disponíveis na literatura sobre HDO de bio-óleos reais, empregando tanto abordagens com solventes, quanto sem solventes, evidenciando os avanços e limitações de cada estratégia.

Entre os trabalhos analisados, apenas o estudo conduzido por Gao *et al.* (2024) relatou o hidrotratamento do bio-óleo proveniente da pirólise da lignina em uma abordagem livre de

solventes, utilizando o catalisador Pt/CsPW. Nesse trabalho, os autores reportaram um rendimento de alcanos de 32,7% em massa, com grau de desoxigenação de 94,5%. O processo foi realizado sob condições reacionais de 150 °C e 2 MPa de pressão de H₂ durante 24 horas [99]. Cabe ressaltar que, devido à composição dos bio-óleos, o rendimento de hidrocarbonetos obtido nesses experimentos é relativamente baixo, uma vez que parte significativa do carbono é perdida na forma de CH₄. Além disso, o pequeno número de trabalhos conduzidos em condições livres de solventes reforça as dificuldades previamente mencionadas, como a polimerização do bio-óleo e os desafios inerentes ao seu processamento. Esses resultados evidenciam a elevada complexidade envolvida no desenvolvimento de processos de hidrotratamento para bio-óleos reais.

Neste estudo, demonstrou-se como as condições reacionais podem afetar a composição dos produtos de HDO do bio-óleo na presença do catalisador Pd/NbOPO₄. Adicionalmente, foram comparados os efeitos do tipo de metal, da quantidade de Ru e da massa de catalisador sobre o rendimento e o balanço de carbono nessas reações de HDO. Destaca-se que o catalisador de Ru/NbOPO₄ empregado apresentou características inéditas, com grandes nanocristais de RuO₂ em morfologia de nanoestrelas. Todos os catalisadores utilizados foram caracterizados por meio de uma variedade de técnicas, empregadas para fundamentar a interpretação dos resultados obtidos. Os resultados evidenciaram que é possível manipular as composições dos produtos, favorecendo a formação de fenóis ou hidrocarbonetos, mediante o ajuste das condições reacionais, metal usado, do conteúdo de Ru e da massa de catalisador. Esses resultados contribuem para o desenvolvimento de processos industriais voltados à conversão de bio-óleos reais derivados de biomassa lignocelulósica residual em hidrocarbonetos ou alquilfenóis. Além disso, foi demonstrada a viabilidade da eliminação da etapa de ativação prévia dos catalisadores utilizados, o que pode resultar em uma redução significativa dos custos processuais.

Tabela 2. Revisão da literatura sobre trabalhos de hidrodesoxigenação de bio-óleos reais.

Catalisador	Matéria-prima	Condições reacionais				Rendimento de hidrocarbonetos	Referência
		T (°C)	H ₂ (MPa)	Tempo (h)	Solvente		
Ni/SiO ₂ -ZrO ₂	bio-óleo de lignina alcalina	300	5	8	Dodecano	62,8%	[100]
Ru/TiO ₂	bio-óleo de palha de algodão	280	1	4	Octano	41,4%	[87]
Pt/TiO ₂	bio-óleo de palha de algodão	280	1	4	Octano	33,8%	[101]
Ru/NbOPO ₄	bio-óleo de palha de milho	170	5	10	Hexano	47,5%	[55]
Rh/Nb ₂ O ₅	bio-óleo de madeira de pinho	260	0,5	4	Decano	80,1%	[47]
Ni-P/TiO ₂	bio-óleo de madeira de pinho	300	4	3	Decano	37,4%	[102]
Ni-Co/Al ₂ O ₃	bio-óleo de lignina	300	2	5	Isopropanol	11,7% m/m	[103]
Ni-CoAl ₂ O ₃ -MgO	bio-óleo de lignina	300	2	5	Isopropanol	58,8% m/m	[103]
Pt _{0,4} /CsPW-H ₂	bio-óleo de lignina	150	2	24	-	32,7% m/m	[99]
Fe-Ce/304L	bio-óleo de cavacos de madeira	350	8	0,5	Metanol	38,7% m/m	[104]

3.2 Caracterização dos catalisadores

Foram desenvolvidos vários catalisadores contendo os metais Pd, Ru e Ni impregnados no suporte de NbOPO₄. O teor de paládio no catalisador Pd/NbOPO₄ foi quantificado em 4,8% em massa por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), conforme apresentado na Tabela 3. Os teores de rutênio foram determinados por fluorescência de raios X (FRX), com valores variando entre 0,5% e 5,6% em massa (Tabela 3). As metodologias de preparo dos catalisadores, bem como as técnicas de caracterização e as condições experimentais empregadas, foram detalhadas na sessão “2 – PARTE EXPERIMENTAL”. Para facilitar o entendimento, os catalisadores foram nomeados de acordo com os teores de Pd e Ru determinados pelas técnicas de ICP-OES e FRX, respectivamente.

Tabela 3. Conteúdo dos metais e propriedades superficiais dos catalisadores usados.

Catalisador	Conteúdo de metal (% m/m)		Propriedades			Sítios ácidos (μmol/g)	
	Ru ^a	Pd ^b	S _{BET} ^c (m ² /g)	V _P (cm ³ /g)	D _{BJH} ^d (nm)	H ⁺	L
NbOPO ₄	-	-	133	0,41	6,5	115	0
4,8%Pd	-	4,8	121	0,33	7,8	92	46
0,5%Ru	0,5	-	143	0,38	6,6	132	0
1,4%Ru	1,4	-	134	0,37	6,5	152	0
2,4%Ru	2,4	-	125	0,33	7,7	108	1
4,6%Ru	4,6	-	105	0,32	7,8	113	0
5,6%Ru	5,6	-	129	0,39	7,7	77	0

^a Medido por FRX.

^b Medido por ICP-OES.

^c Determinado pelo método de BET.

^d Determinado pelo método de BJH.

3.2.1 Paládio impregnado em fosfato de nióbio

Na Figura 9(a) foram apresentados os padrões de difração de raios X (DRX) do suporte de NbOPO_4 e do catalisador 4,8%Pd. No padrão do NbOPO_4 , observou-se um comportamento típico de materiais amorfos, evidenciado pela ausência de picos de difração. Esse resultado era esperado para o suporte que foi calcinado em baixas temperaturas (400 °C). Com a impregnação de 4,8% em massa de Pd, observaram-se novos picos de difração em $2\theta = 33,9^\circ$, $42,1^\circ$, $54,6^\circ$, $60,2^\circ$ e $71,4^\circ$, atribuídos aos planos (101), (110), (112), (103) e (211) da fase tetragonal do PdO, respectivamente [51,105,106]. Esses picos confirmam a formação de PdO cristalino no catalisador.

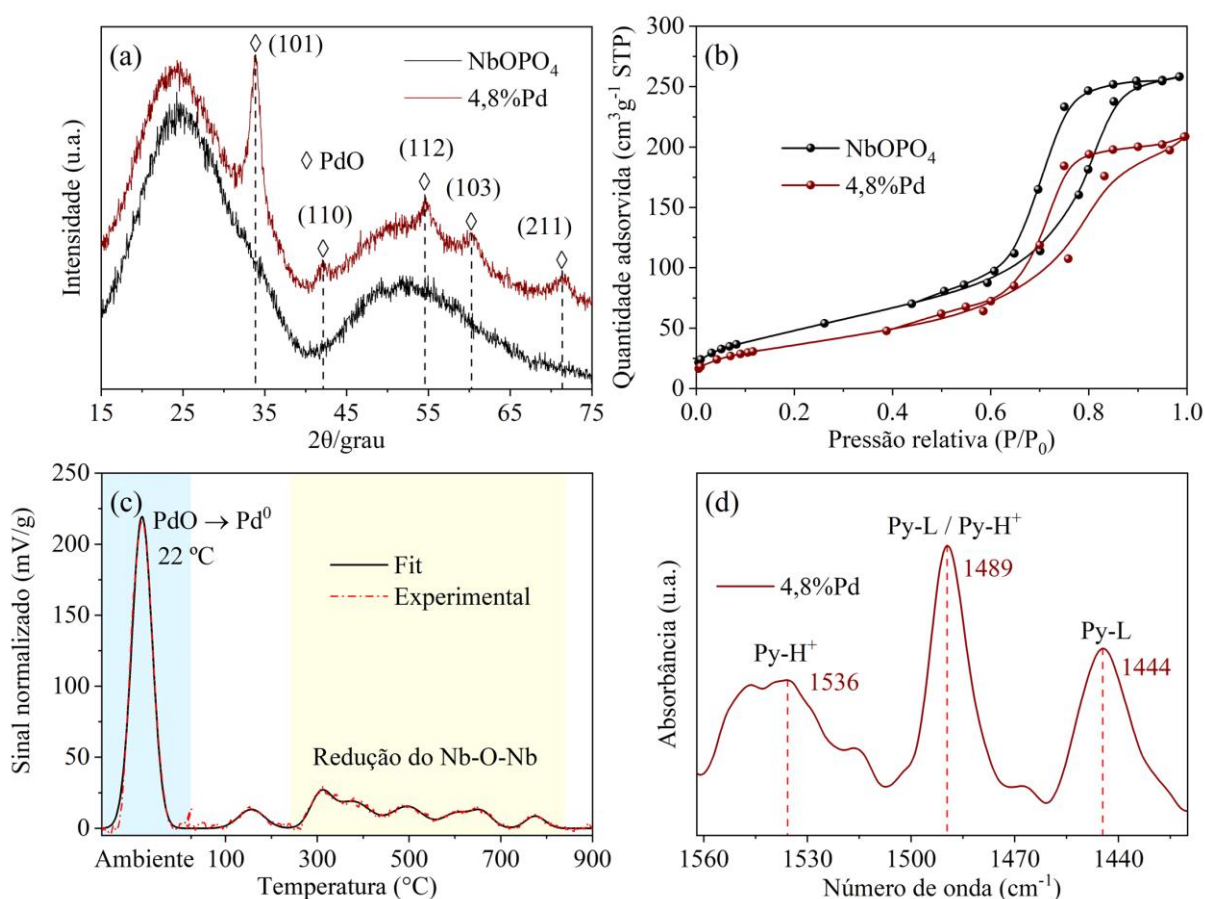


Figura 9. (a) Padrões de DRX, (b) isotermas de adsorção-dessorção de N_2 do catalisador 4,8%Pd e do NbOPO_4 , (c) perfil de redução por TPR- H_2 e o (d) espectro de FTIR com quimissorção de piridina e dessorção a 100 °C do catalisador 4,8%Pd.

As isotermas de adsorção-dessorção de N_2 do suporte de NbOPO_4 e do catalisador 4,8%Pd foram reportadas na Figura 9(b). Ambos os materiais exibiram isotermas do tipo IV, com loops de histerese do tipo H2, características típicas de materiais mesoporosos. A área

superficial específica (S_{BET}) do suporte foi de $133 \text{ m}^2/\text{g}$, enquanto o catalisador apresentou S_{BET} de $121 \text{ m}^2/\text{g}$, representando uma redução relativamente baixa após o processo de impregnação. Esses valores estão em concordância com aqueles reportados na literatura e indicam uma boa impregnação do Pd sobre o suporte de NbOPO_4 . [28]. A impregnação de Pd resultou em um aumento no diâmetro médio dos poros, de 6,5 para 7,8 nm, e em uma redução no volume dos poros, de 0,41 para $0,33 \text{ cm}^3/\text{g}$, sugerindo que o Pd está ocupando parte dos poros do NbOPO_4 .

O perfil de redução do catalisador, obtido por meio da análise de TPR- H_2 , mostrou um pico em 22°C , o qual pode ser atribuído à redução das partículas de PdO em Pd^0 , conforme ilustrado na Figura 9(c). Esse pico em baixa temperatura indica que o Pd possui uma alta capacidade para ativar o H_2 , possibilitando a redução do catalisador durante a própria reação e, assim, favorecendo a eliminação da etapa prévia de ativação. Esse fenômeno do Pd observado em baixas temperaturas já foi documentado em estudos anteriores, que relatam temperaturas de até -15°C [43,107,108]. Os picos restantes observados no perfil provavelmente estão associados à redução das espécies Nb–O–Nb superficiais e internas [109,110].

A análise de FTIR com piridina quimissorvida (Py-FTIR) foi empregada para determinar as propriedades ácidas do catalisador 4,8%Pd. O espectro obtido encontra-se apresentado na Figura 9(d). A banda localizada em 1536 cm^{-1} indica a quimissorção das moléculas de piridina nos sítios ácidos de Brønsted (H^+), relacionada à presença dos grupos Nb–OH e P–OH na superfície do catalisador. Por outro lado, a banda em 1444 cm^{-1} pode ser associada à quimissorção da piridina nos sítios ácidos de Lewis (L), tais como os sítios Nb^{5+} . A banda observada em 1488 cm^{-1} pode ser atribuída à presença dos sítios que apresentam caráter tanto de H^+ quanto de L. A determinação dos sítios ácidos foi realizada com base na área das bandas atribuídas aos sítios H^+ , relacionados aos grupos P–OH e Nb–OH superficiais, e aos sítios L, correspondentes aos sítios Nb^{5+} ou até metálicos [111]. A análise por Py-FTIR indicou que o catalisador 4,8%Pd apresenta ambos os tipos de sítios, como evidenciado pelas bandas em 1537 cm^{-1} (H^+) e 1445 cm^{-1} (L). Para este catalisador, foram observados $91,8 \text{ } \mu\text{mol}/\text{g}_{\text{cat}}$ de sítios ácidos de H^+ e $46,2 \text{ } \mu\text{mol}/\text{g}_{\text{cat}}$ de sítios ácidos de L (Tabela 3), resultando em uma razão H^+/L de 2,0. Essa acidez pode favorecer as reações catalisadas por sítios ácidos, como as reações de transalquilação.

O espectro de alta resolução do Pd 3d do catalisador 4,8%Pd, obtido por XPS, foi apresentado na Figura 10(a). Esse espectro exhibe um duplete spin-órbita com energias de ligação (BE, do inglês *binding energy*) de $337,7 \text{ eV}$ (Pd $3d_{5/2}$) e $343,0 \text{ eV}$ (Pd $3d_{3/2}$). A deconvolução desse espectro revelou seis novos picos, indicando a presença dos estados de oxidação Pd^{2+} e Pd^{4+} na superfície do catalisador 4,8%Pd. Os picos em BE de $336,7 \text{ eV}$ e

341,9 eV indicam a presença de Pd^{2+} associados aos aglomerados de PdO , enquanto os picos em 337,6 eV e 343,0 eV podem ser atribuídos às espécies de Pd^{2+} com elevado caráter iônico, possivelmente por estarem incorporadas à matriz do NbOPO_4 [112]. De modo análogo, os picos observados em 339,5 eV e 345,8 eV foram relacionados com a presença das espécies de Pd^{4+} , conforme descrito por Kibis *et al.* (2021), que podem ter se formado após uma incorporação estrutural do Pd na matriz do suporte de NbOPO_4 [113]. A ausência das espécies de Pd^0 próximo de 335,3 eV indica que o catalisador ainda não foi submetido a um processo de redução, o qual ocorre apenas durante as reações de HDO [43,114].

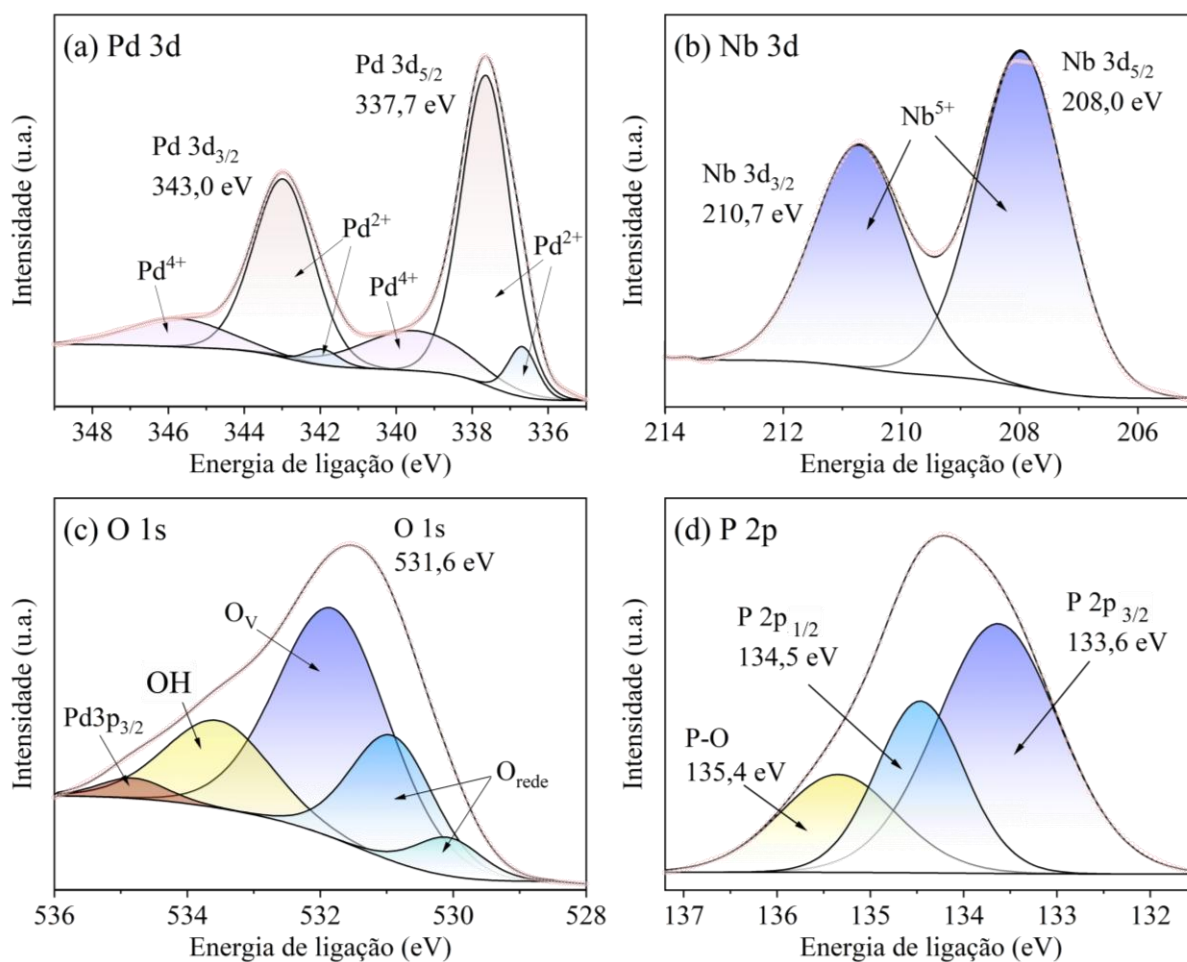


Figura 10. Espectros de alta resolução das regiões de (a) Pd 3d, (b) Nb 3d, (c) O 1s e (d) P 2p do catalisador 4,8%Pd.

O espectro de XPS de alta resolução do Nb 3d (Figura 10b) exibiu um duplete spin-órbita com valores de BE de 208,0 eV e 210,7 eV, correspondentes ao Nb 3d_{5/2} e Nb 3d_{3/2}, respectivamente, apresentando uma separação spin-órbita de 2,8 eV. Esses resultados confirmam a presença das espécies de Nb^{5+} na superfície do catalisador [115], reconhecidas por sua elevada afinidade pelo oxigênio e por promoverem as etapas de desoxigenação dos compostos fenólicos [11]. O espectro de alta resolução do O 1s, apresentado na Figura 10(c),

revelou cinco picos, localizados em 530,1, 530,9, 531,8, 533,5 e 534,9 eV. Os picos em 530,1 eV e 530,9 eV indicam a presença do oxigênio da rede cristalina (O_{rede}), proveniente das partículas de PdO e do NbOPO₄, respectivamente [115,116]. O pico em 531,8 eV pode ser atribuído ao oxigênio adsorvido nos defeitos estruturais, representando 39,1% da contribuição total do oxigênio na superfície. Esses resultados sugerem uma alta densidade de sítios que podem atuar como potenciais vacâncias de oxigênio (O_v) quando expostos a condições redutoras [117]. O pico em 533,5 eV pode indicar a presença de OH na superfície do catalisador, enquanto o pico em 534,9 eV é provavelmente oriundo do sinal Pd 3p_{3/2}. Por fim, o espectro de alta resolução de P 2p (Figura 10d) exibiu um pico central em 134,2 eV, que pode ser deconvoluído em três componentes. Os picos localizados em 133,6 eV e 134,5 eV correspondem ao P 2p_{3/2} e P 2p_{1/2}, respectivamente, enquanto o pico em 135,4 eV pode estar associado à presença de espécies de PO₃⁻ no suporte, sugerindo que a incorporação de Pd na matriz de NbOPO₄ pode modificar o ambiente eletrônico [118].

As imagens de MET em campo claro (Figura 11a), campo escuro (Figura 11b) e de alta resolução (HR-MET, Figura 11c) do catalisador 4,8%Pd foram apresentadas na Figura 11. As micrografias em campo claro e escuro (Figura 11a e 11b) revelam regiões de maior brilho correspondentes as partículas de PdO dispersas sobre o suporte de NbOPO₄, indicando uma boa distribuição dessas partículas na superfície do catalisador. As imagens de HR-MET (Figura 11c) mostram franjas de difração com espaçamentos interplanares entre 0,262 nm e 0,264 nm, valores compatíveis com o plano (101) do PdO, conforme observado na análise por DRX [105]. A determinação do tamanho das partículas de PdO, realizada com o software ImageJ, indicou um diâmetro médio de 5,9 nm (Figura 11d). No padrão de DEAS, foi observado um único plano, cujo distanciamento interplanar corresponde ao plano (101) do PdO, sendo este o pico de maior intensidade observado no DRX do catalisador 4,8%Pd.

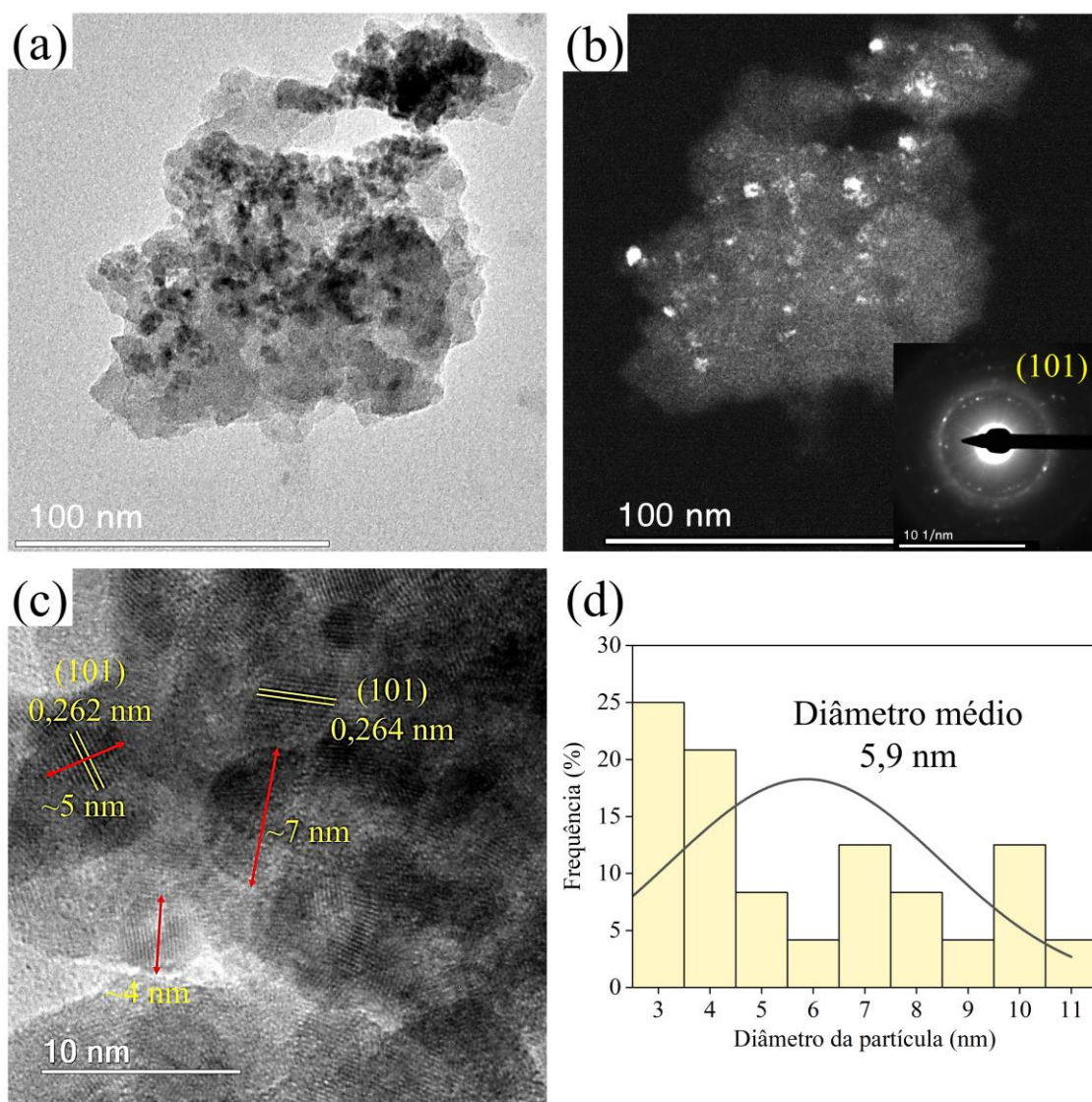


Figura 11. Micrografias de MET em (a) campo claro, (b) campo escuro, (c) alta resolução e a (d) distribuição do diâmetro médio das partículas de PdO no catalisador 4,8%Pd. O *inset* em b mostra o padrão de difração de elétrons (DEAS) correspondente, indicando a natureza cristalina das nanopartículas de PdO.

3.2.2 Rutênio impregnado em fosfato de nióbio

As imagens MET dos catalisadores contendo diferentes conteúdos de Ru (em massa) foram apresentadas na Figura 12. As micrografias dos catalisadores 0,5%Ru (Figura 12a) e 1,4%Ru (Figura 12b) revelaram a presença de diversos nanocristais destacados pelas setas amarelas. Nas micrografias de HR-MET (Figura 13) desses nanocristais, assinalados pelas setas vermelhas, observam-se franjas de difração com espaçamentos interplanares de aproximadamente 0,32 nm, correspondentes ao plano de difração (110) do RuO_2 [119].

Adicionalmente, a imagem de HR-MET do catalisador 0,5%Ru (Figura 13b) evidencia o plano de difração (101) do RuO_2 , com espaçamento interplanar de 0,259 nm [119]. Esses resultados indicam a formação de estruturas do tipo nanoagulhas e nanobastões de RuO_2 na superfície dos catalisadores [120,121], promovida pela impregnação de 0,5% e 1,4% em massa de Ru no suporte de NbOPO_4 .

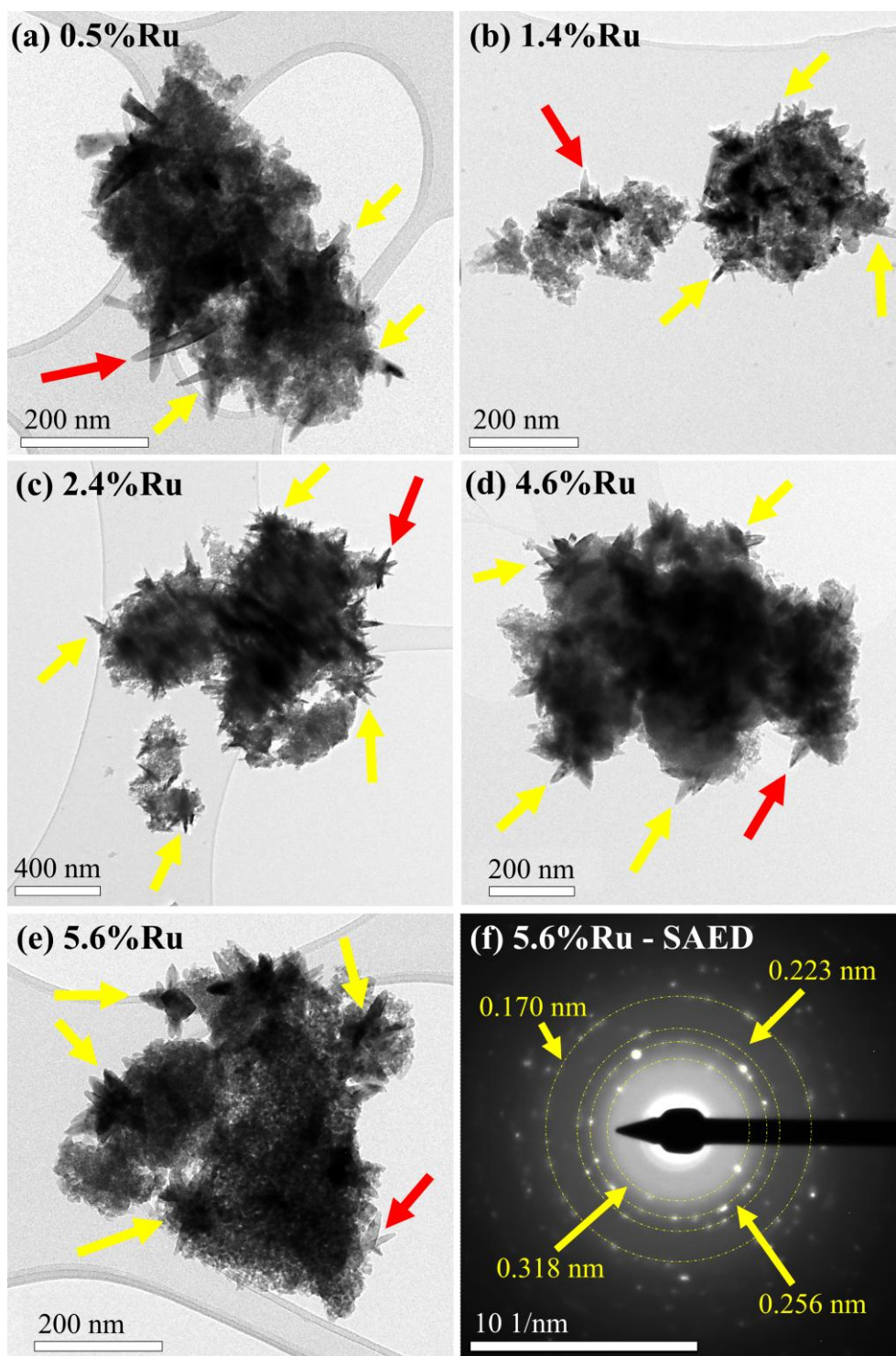


Figura 12. Micrografias de MET dos catalisadores: (a) 0,5%Ru, (b) 1,4%Ru, (c) 2,4%Ru, (d) 4,6%Ru e (e) 5,6%Ru e (f) DEAS do catalisador 5,6%Ru.

Com o aumento do conteúdo de Ru no catalisador para 2,4% em massa, observaram-se novas ramificações emergindo da base dos nanocristais, resultando na formação de um núcleo comum para essas estruturas, conforme indicado pela seta vermelha na Figura 12(c) e pela imagem de HR-MET apresentada na Figura 13(e). As morfologias dos nanocristais passaram a divergir levemente das estruturas previamente relatadas, assemelhando-se de maneira ainda mais pronunciada a formas de agulhas [121]. Na Figura 13(f), as franjas de difração apresentam espaçamentos interplanares de 0,323 nm e 0,256 nm, correspondentes aos planos (110) e (101) do RuO_2 , respectivamente. Esses resultados sugerem que o aumento do conteúdo de Ru no catalisador pode influenciar nas características morfológicas dos nanocristais do RuO_2 , favorecendo a formação de ramificações, quando comparados aos nanobastões anteriores.

No catalisador 4,6%Ru, as estruturas formadas passaram a apresentar características morfológicas distintas daquelas previamente reportadas (Figura 12d). Para este catalisador, os cristais observados exibem uma base mais ampla, especialmente quando comparados aos nanocristais obtidos com baixos conteúdos de Ru. Com o aumento do número de ramificações próximas a esses cristais, assumindo morfologias semelhantes às descritas como nanoestrelas (destacadas pelas setas amarelas na Figura 12d) [122,123]. Cabe ressaltar que a formação dessas nanoestrelas ainda não foi relatada na literatura para o RuO_2 , configurando-se como uma das contribuições inéditas desta tese de doutorado. Adicionalmente, as franjas de difração evidenciam um espaçamento interplanar de 0,228 nm, identificado na imagem de HR-MET (Figura 13h), confirmando que esses cristais são efetivamente de RuO_2 , correspondendo ao plano de difração (200).

Nas imagens de MET do catalisador 5,6%Ru (Figura 12e e Figura 13i), as setas amarelas indicam as regiões de crescimento de aglomerados de nanocristais de RuO_2 . Essa observação sugere que o aumento do conteúdo de Ru favoreceu a formação de aglomerados de nanocristais que começaram a se assemelhar a nanoestrelas. No entanto, como o Ru está sendo impregnado na superfície do NbOPO_4 , o desenvolvimento completo dessas estruturas não ocorre, tornando-se um pouco diferente das estruturas relatadas na literatura para sistemas à base de ouro [122,123]. Para produzir estruturas análogas, provavelmente seria necessária uma quantidade ainda maior de Ru, de modo a revestir de forma adequada toda a superfície do NbOPO_4 . Para este catalisador, as imagens de HR-MET (Figura 13k e Figura 13l) revelaram espaçamentos interplanares de 0,331 nm e 0,262 nm, correspondentes aos planos (110) e (101) do RuO_2 , respectivamente.

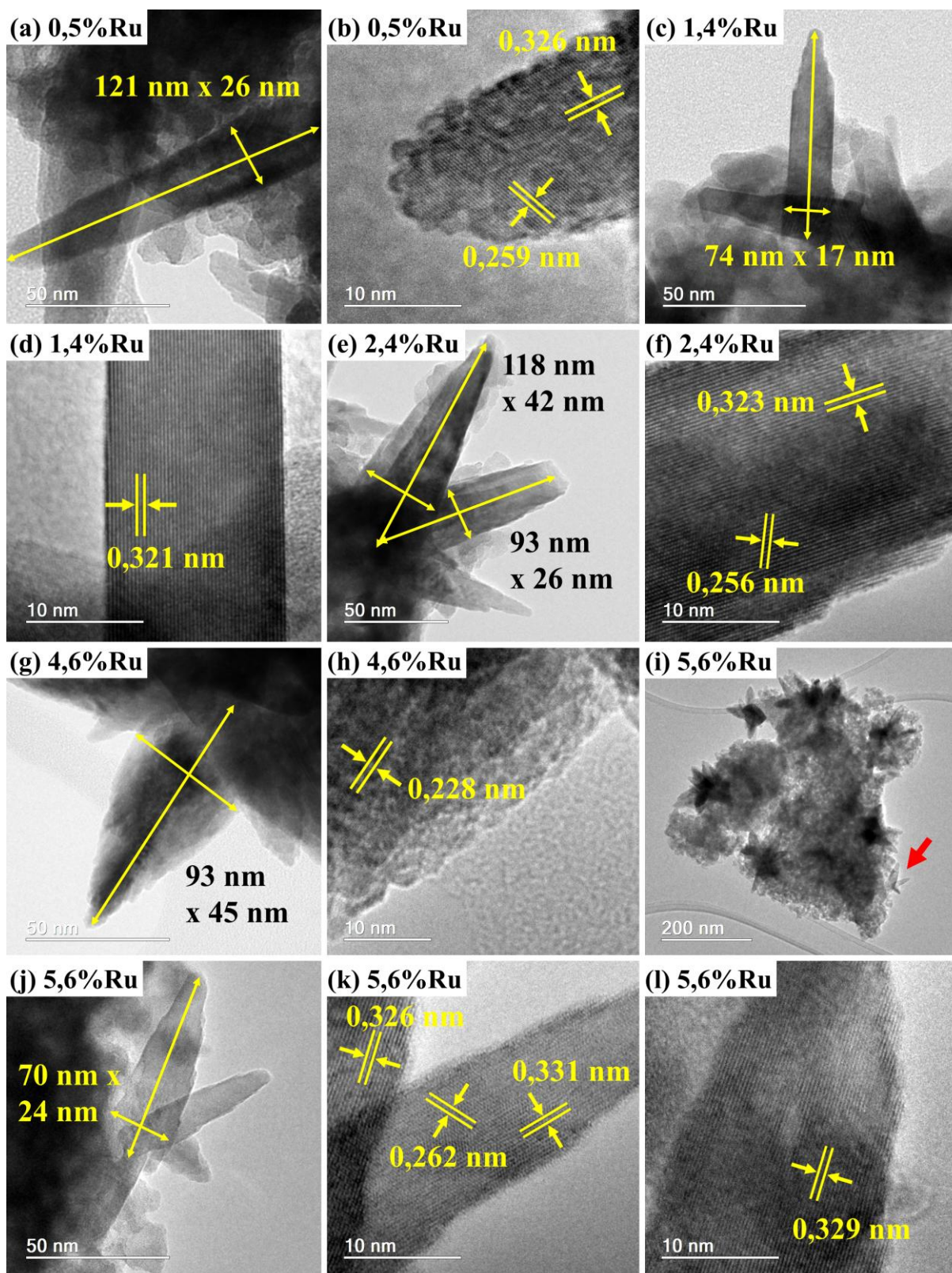


Figura 13. Imagens de HR-MET dos catalisadores (a, b) 0,5%Ru, (c, d) 1,4%Ru, (e, f) 2,4%Ru, (g, h) 4,6%Ru e (i, j, k, l) 5,6%Ru.

Os nanocristais de RuO₂ formados nesses catalisadores apresentaram tamanhos variando de 70 a 121 nm, com larguras de base entre 17 e 45 nm, conforme apresentado na Figura 13(a, c, e, g, j). Considerando que cada cristal possui dimensões distintas e pode crescer

em diferentes direções, os valores obtidos para o tamanho e a largura média estão sujeitos a um maior erro de medição. Complementarmente, nas Figura 12f e Figura 14(a-d) foram apresentadas as imagens obtidas por DEAS para as regiões apresentadas na Figura 12. Essas figuras evidenciam os valores de espaçamentos interplanares observados para os respectivos catalisadores, correspondentes aos planos cristalográficos do RuO_2 .

Tais resultados ilustram o desenvolvimento de um novo método para a obtenção de nanobastonetes, nanoagulhas e nanoestrelas de RuO_2 por meio de um processo simples. Ademais, uma revisão da literatura revelou a ausência de estudos que documentem estruturas análogas às relatadas nesta tese, especialmente utilizando o NbOPO_4 como substrato. E consequentemente, demonstrou-se de forma inédita o uso desses nanocristais de RuO_2 nas reações de HDO dos compostos fenólicos.

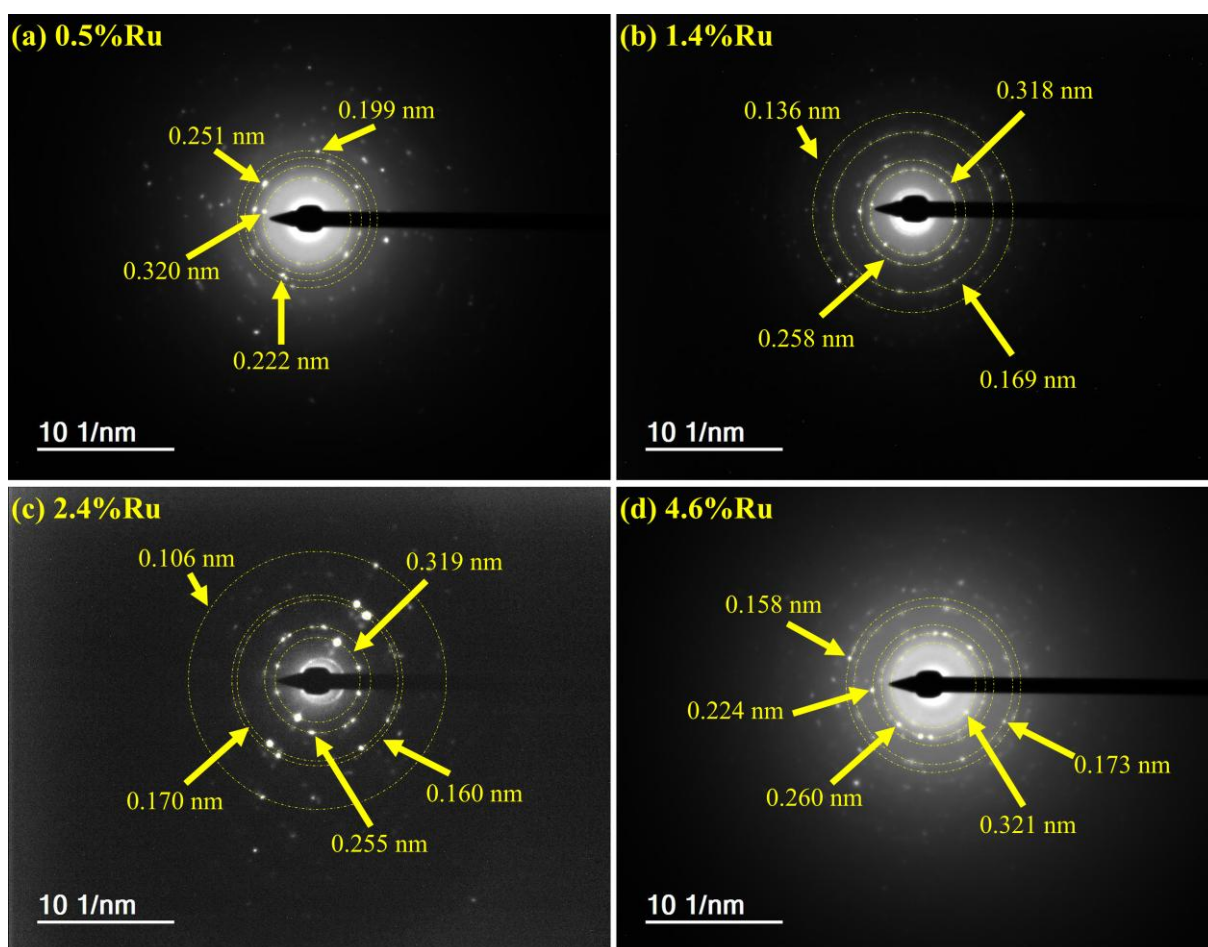


Figura 14. DEAS dos catalisadores (a) 0,5%Ru, (b) 1,4%Ru, (c) 2,4%Ru e (d) 4,6%Ru.

Os padrões DRX dos catalisadores à base de Ru foram apresentados na Figura 15(a). Todos os catalisadores exibem duas bandas largas, indicativas da natureza amorfa do NbOPO_4 utilizado como material de suporte. Após a impregnação com Ru, foram detectados três picos adicionais em valores de 2θ de aproximadamente $27,6^\circ$, $34,8^\circ$ e $53,7^\circ$, correspondentes a fase

rutilo do RuO_2 com os planos de (110), (101) e (211), respectivamente [119]. Os planos mais intensos podem estar relacionados ao crescimento vertical e horizontal dos nanocristais de RuO_2 , observados com maior frequência nas imagens de MET (Figura 12). Com o aumento do conteúdo de Ru nos catalisadores, observou-se um acréscimo na intensidade desses picos, indicando um aumento no número de planos cristalográficos. Por outro lado, o plano (200) do RuO_2 , localizado no valor de 2θ de $39,6^\circ$ e de baixa intensidade, foi identificado apenas na presença do nanocristal apresentado na Figura 13(g). Esses resultados corroboram que as estruturas identificadas na análise de MET surgiram após a impregnação do RuO_2 na superfície do catalisador.

Todos os catalisadores apresentaram isotermas do tipo IV, típicas de materiais mesoporosos, conforme apresentado na Figura 15(b). Essas isotermas exibiram um ciclo de histerese do tipo H2 na faixa de P/P_0 entre 0,5 e 0,9 [124]. Os valores de S_{BET} , D_{BJH} e V_P , obtidos a partir das isotermas de adsorção-dessorção de N_2 , encontram-se na Tabela 3. A caracterização inicial do suporte de NbOPO_4 indicou uma S_{BET} de $133 \text{ m}^2/\text{g}$. Após a impregnação com 0,5% em massa de Ru, a S_{BET} aumentou para $143 \text{ m}^2/\text{g}$, sugerindo que a introdução de uma pequena quantidade de nanocristais de RuO_2 pode incrementar a S_{BET} do catalisador. No entanto, com o aumento progressivo do conteúdo de Ru no catalisador, observou-se uma redução gradual na S_{BET} , atingindo $105 \text{ m}^2/\text{g}$ para o catalisador 4,6%Ru, embora esse valor tenha voltado a aumentar para $129 \text{ m}^2/\text{g}$ no catalisador com 5,6%Ru. Essas flutuações podem ser atribuídas a variações dos poros entre as partículas para cada composição. Ademais, constatou-se que os valores de V_P diminuíram com o aumento do conteúdo de Ru, enquanto D_{BJH} aumentou, possivelmente devido ao preenchimento dos poros menores durante o processo de impregnação. Em comparação com partículas esféricas impregnadas em NbOPO_4 , os nanocristais de RuO_2 apresentaram uma redução menos acentuada na S_{BET} , quando comparados com os valores de S_{BET} dos catalisadores de Ru/NbOPO_4 reportados na literatura [55,58]. Esses resultados sugerem que a presença de nanocristais de RuO_2 pode ter influenciado no aumento da S_{BET} dos catalisadores desenvolvidos.

Os espectros Raman do suporte de NbOPO_4 e dos catalisadores com diferentes conteúdos de Ru foram apresentados na Figura 15(c). Todos os espectros exibiram duas bandas largas, localizadas em torno de 252 cm^{-1} e 705 cm^{-1} , atribuídas, respectivamente, ao modo de dobramento Raman da ligação Nb–O–Nb [125] e ao modo de estiramento das ligações Nb–O, que sofrem distorções devido à presença de grupos fosfato (PO_4) [126]. Adicionalmente, o ombro observado em torno de 1010 cm^{-1} pode ser relacionado ao modo de estiramento

assimétrico das espécies PO_4 [127,128]. Esses resultados evidenciam as bandas características do suporte de NbOPO_4 .

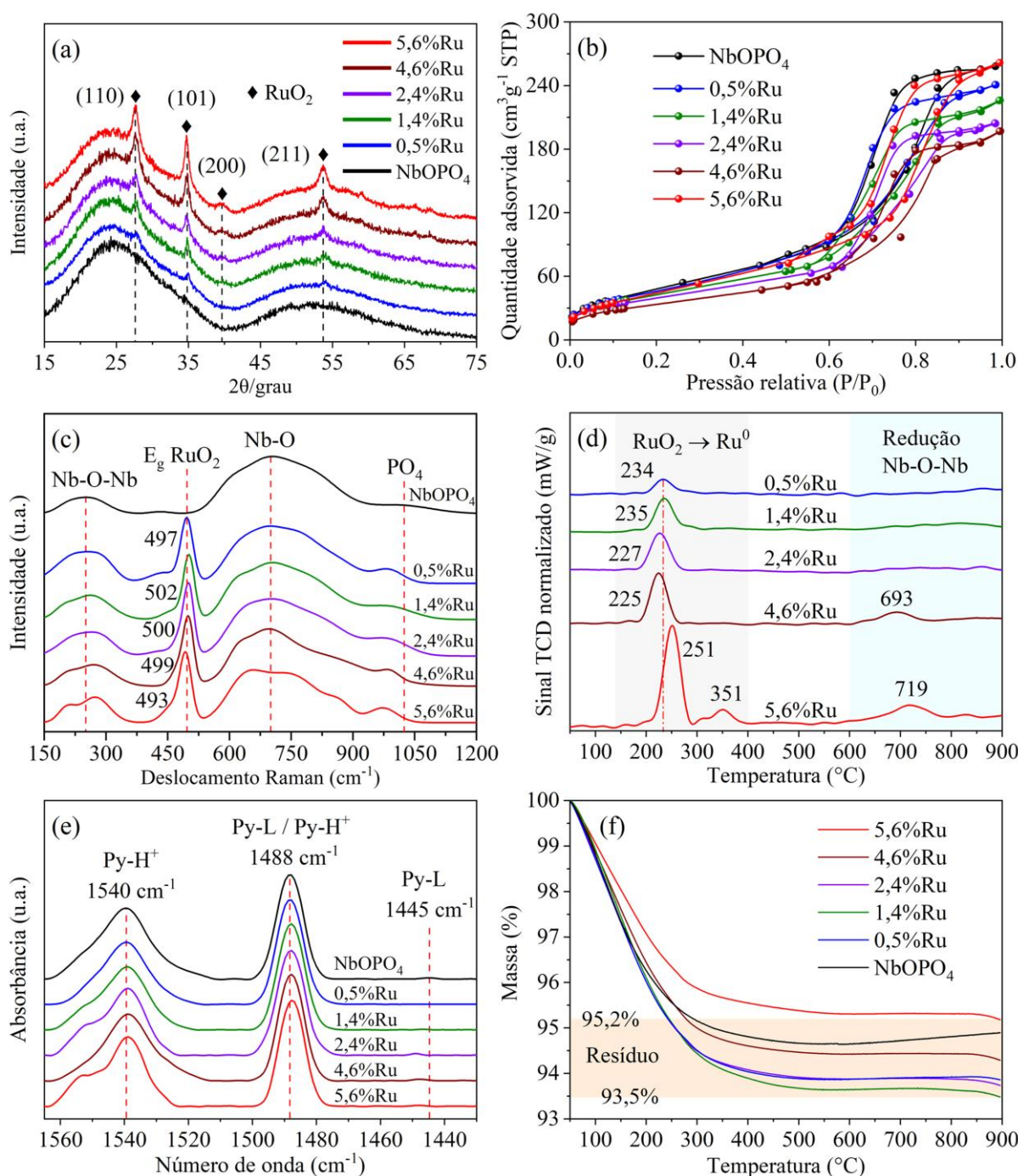


Figura 15. (a) Padrões de DRX, (b) isotermas de N_2 , (c) espectros Raman, (d) perfis de TPR- H_2 , (e) espectros de FTIR com quimissorção de piridina e (f) curvas TG em fluxo de O_2 dos catalisadores de Ru/NbOPO_4 com diferentes conteúdos de Ru .

Com a impregnação do Ru nos catalisadores (Figura 15c), observou-se o surgimento de uma nova banda em torno de 500 cm^{-1} , atribuída ao modo Raman E_g do RuO_2 . Entretanto, os modos Raman B_{2g} e A_{1g} não foram detectados, possivelmente devido à sobreposição com as bandas características do NbOPO_4 . De acordo com a literatura, o modo E_g dos nanobastões de

RuO_2 pode ser observado em torno de 511 cm^{-1} [120,129], enquanto para cristais únicos de RuO_2 esse modo é relatado próximo a 525 cm^{-1} [129,130]. Este deslocamento do modo E_g para o vermelho pode estar relacionado aos efeitos induzidos por tensão [129] e ao aumento da desordem estrutural dos nanocristais nos catalisadores [131], conforme evidenciado anteriormente na análise de MET (Figura 12). Entre todos os catalisadores analisados, o catalisador 1,4%Ru apresentou a posição mais elevada do modo E_g , em 502 cm^{-1} , cujas estruturas demonstraram maior ordem e com planos cristalinos bem definidos (Figura 13c e Figura 13d). Esses resultados sugerem que as estruturas formadas neste trabalho são atípicas, apresentando modos E_g distintos daqueles observados em cristais únicos e nanobastões de RuO_2 reportados na literatura, além de evidenciarem a formação de estruturas mais desordenadas.

O comportamento de redução dos catalisadores de Ru/NbOPO₄ foi avaliado por meio dos perfis obtidos pela análise de TPR-H₂, conforme ilustrado na Figura 15(d). Os resultados da análise revelaram que todos os catalisadores apresentaram perfis de redução similares, caracterizados por um evento intenso entre 225 e 251 °C, indicativo da redução das espécies de RuO_2 em Ru^0 [132]. Notavelmente, o catalisador 5,6%Ru exibiu um pico adicional em torno de 351 °C, o que pode estar relacionado à redução das espécies de RuO_2 com alta cristalinidade [133]. Ademais, em temperaturas superiores a 600 °C, foram observados picos de menor intensidade, possivelmente associados à redução de espécies de Nb–O–Nb [134]. O aumento do conteúdo de Ru nos catalisadores correlacionou-se com o aumento da intensidade dos eventos de redução do Nb, sugerindo que o Ru pode facilitar a redução do suporte de NbOPO₄ por meio do efeito de *spillover*, possivelmente gerando sítios Nb^{5+} . Esses achados indicam que o catalisador pode sofrer redução durante as reações conduzidas a 350 °C e sob atmosfera de hidrogênio.

Os sítios ácidos dos catalisadores foram avaliados pela análise de Py-FTIR. Os espectros de FTIR obtidos foram apresentados na Figura 15(e) e os valores dos sítios ácidos calculados a partir das áreas das respectivas bandas foram detalhados na Tabela 3 [111]. Em todos os espectros (Figura 15e), foram observadas duas bandas localizadas em torno de 1540 cm^{-1} e 1488 cm^{-1} , atribuídas à quimissorção de piridina nos sítios de H^+ e em sítios que podem ser tanto de H^+ quanto de L, respectivamente. No entanto, não foi detectada nenhuma banda em torno de 1445 cm^{-1} , que poderia ser associado à presença dos sítios de L nos catalisadores. A concentração insignificante de sítios de L pode estar relacionada à baixa temperatura de calcinação utilizada no tratamento térmico do NbOPO₄.

Conforme apresentado na Tabela 3, a concentração inicial de sítios de H^+ no suporte NbOPO₄ foi de 115 $\mu\text{mol/g}$. Após a impregnação com 0,5% em massa de Ru, verificou-se um

aumento na concentração dos sítios de H^+ , atingindo $132 \mu\text{mol/g}$. Com o acréscimo do conteúdo de Ru para 1,4% em massa resultou em uma concentração de $152 \mu\text{mol/g}$, indicando que a incorporação de um baixo conteúdo de Ru na superfície do NbOPO_4 pode potencializar a acidez de Brønsted dos catalisadores. No entanto, com teores de Ru superiores a 2,4% em massa, observou-se um efeito contrário sobre a acidez de Brønsted, com a redução da concentração de sítios H^+ para $77 \mu\text{mol/g}$ no catalisador 5,6%Ru. Esse declínio pode ser atribuído à substituição dos grupos OH por sítios de RuO_2 . Esses resultados evidenciam que todos os catalisadores apresentam acidez predominantemente do tipo Brønsted antes do processo de redução, que ocorre durante as reações de HDO.

As curvas TG dos catalisadores com diferentes conteúdos de Ru foram apresentadas na Figura 15(f), obtidas sob fluxo de O_2 . Essas curvas revelaram uma única etapa de perda de massa na faixa de temperatura de 50 a 500°C , provavelmente atribuída à eliminação das moléculas de água e de outros compostos adsorvidos na superfície desses catalisadores. Notavelmente, a 900°C , todos os catalisadores contendo Ru apresentaram elevada estabilidade, mantendo uma massa residual entre 93,5% e 95,2%. Esses resultados evidenciam a alta estabilidade térmica dos catalisadores desenvolvidos.

3.2.3 Níquel impregnado em fosfato de nióbio

Os padrões de DRX do catalisador NiPNb e do suporte NbOPO_4 apresentaram comportamentos similares, conforme ilustrado na Figura 16(a). Em ambos os casos, observou-se duas bandas largas, características de materiais amorfos. Entretanto, mesmo após a impregnação com 11,2% em massa de Ni, conforme a análise de FRX, não foram detectados picos de difração associados as espécies de Ni. Essa ausência de picos pode ser atribuída ao tamanho das partículas metálicas, provavelmente inferiores a 4 nm, que é o limite de detecção desta técnica, o que indica uma excelente dispersão do Ni sobre o suporte.

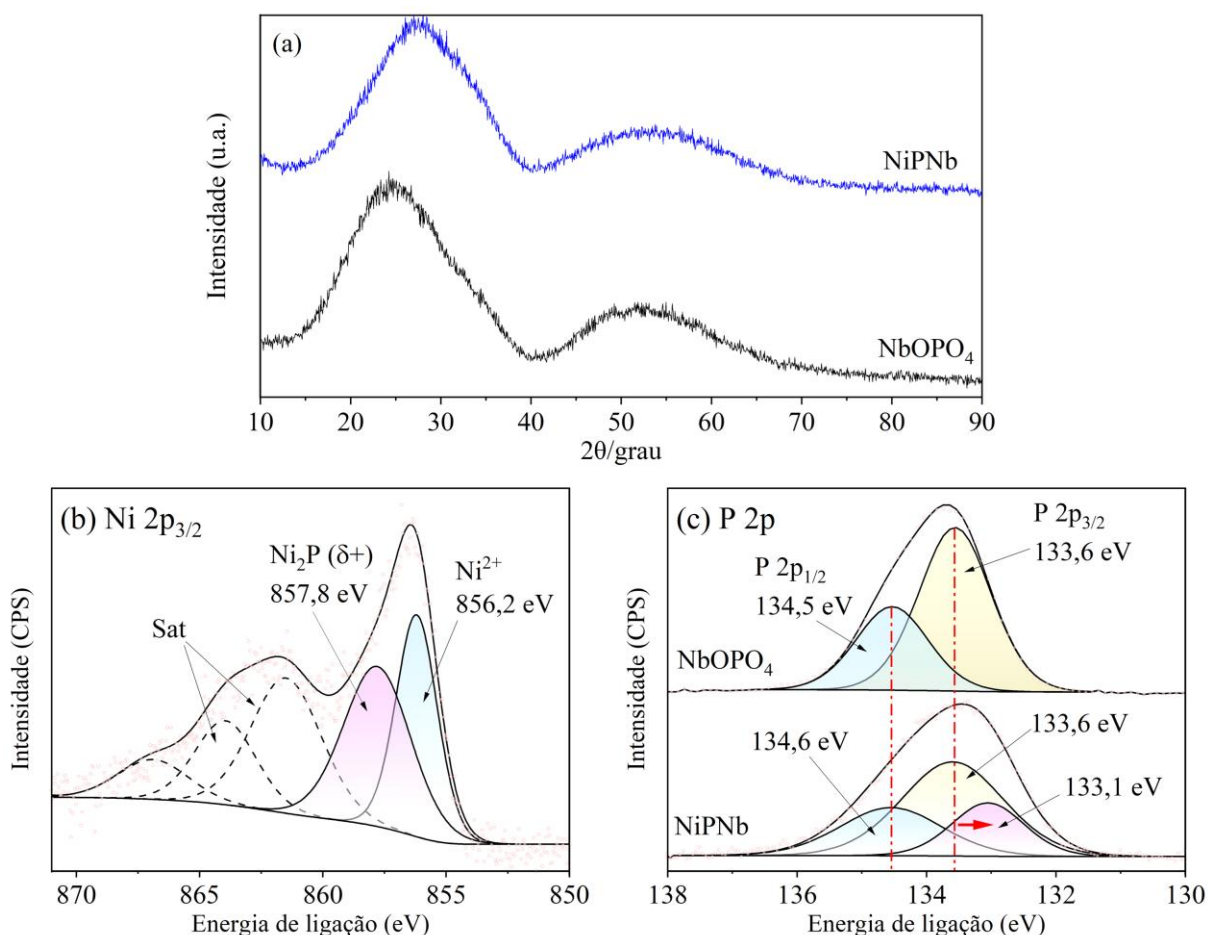


Figura 16. (a) Padrões de DRX do suporte de NbOPO₄ e do catalisador NiPNb e os espectros de XPS de alta resolução do (b) Ni 2p e do (c) P 2p.

Os estados eletrônicos das espécies de Ni presentes na superfície do catalisador foram avaliados pela análise de XPS, com o espectro de alta resolução do Ni 2p apresentado na Figura 16(b). Nesse espectro, observou-se uma banda que pode ser atribuída a presença do Ni 2p_{3/2}, localizado em BE de 856,5 eV. A deconvolução desse espectro mostra um pico com BE de 856,2 eV que pode ser associado a presença da espécie de Ni(OH)₂ na superfície do catalisador, enquanto o pico localizado em 861,5 eV pode ser relacionado como seu pico satélite [135]. No entanto, pode-se notar a presença de um outro pico em torno de 857,8 eV, que pode ser relacionado a presença das espécies divalentes de Ni, com menor densidade eletrônica, tais como as encontradas no fosfeto de níquel (oxidados) [136,137]. O aparecimento desse pico em altos valores de BE pode indicar que a densidade eletrônica do níquel pode estar sendo transferida para o fósforo do suporte de NbOPO₄, efeito que pode promover o deslocamento da BE para valores maiores [138].

Para confirmar esse fenômeno, os espectros de alta resolução do P 2p do suporte NbOPO₄ e do catalisador NiPNb foram comparados e apresentados na Figura 16(c). No espectro de alta resolução do P 2p do suporte de NbOPO₄, observou-se um duplete spin-órbita

com valores de BE de 133,6 eV e 134,5 eV, que podem ser atribuídos ao P 2p_{3/2} e P 2p_{1/2} dos grupos PO₄³⁻, respectivamente [115,139]. Com a impregnação do Ni no catalisador, nota-se adicionalmente o surgimento de uma nova espécie de P, localizada no valor de BE de 133,1 eV. O aparecimento desta espécie em menores valores de BE demonstra que o fósforo pode estar roubando a densidade eletrônica do Ni, conforme discutido anteriormente, e isso sugere a formação das espécies de Ni₂P na superfície do catalisador [136,138]. Esses resultados indicam que o Ni pode estar interagindo fortemente com o P do suporte, e essa forte interação potencialmente pode ser responsável pela excelente dispersão metálica do Ni sobre a superfície do catalisador.

Para tentar avaliar as partículas de Ni neste catalisador, foi empregada a técnica de MET, cujas micrografias foram apresentadas na Figura 17. As imagens revelam que a superfície do catalisador apresenta características predominantemente amorfas (Figura 17a e Figura 17b). Mesmo ao se aplicar o filtro de campo escuro (Figura 17c), não foi possível observar as partículas metálicas na superfície deste catalisador, indicando que esta não é a técnica mais adequada para este catalisador. Complementarmente, a análise de DEAS (Figura 17d) não revelou a presença de planos cristalográficos definidos, comportamento semelhante ao observado no padrão de DRX (Figura 16a). Ademais, ao aumentar a magnitude nas imagens de HR-MET, não foi possível identificar as partículas de Ni individualizadas, o que reforça essa hipótese de excelente dispersão do metal na superfície do catalisador, mesmo para um elevado conteúdo metálico.

Ressalta-se que este catalisador apresenta elevado potencial, tendo sido empregado em diversos processos de conversão de óleos vegetais em reatores de fluxo contínuo e em batelada, nos quais demonstrou excelente atividade e estabilidade operacional em testes com duração superiores a 3.000 horas. A extrapolação dos dados de desativação indicou uma perda de eficiência de apenas 1% após um ano de uso contínuo. Adicionalmente, o desenvolvimento e aplicação deste catalisador resultaram no depósito de uma patente, na veiculação de uma reportagem no Jornal Nacional da TV Globo, e nos resultados que subsidiaram a criação da startup **NSGreen Fuels**, a qual obteve o segundo lugar no edital NAVE da ANP. Todas essas conquistas evidenciam ainda mais o potencial deste catalisador para o desenvolvimento de processos industriais voltados à conversão de biomassa. A primeira página do depósito da patente, a reportagem exibida no Jornal Nacional da TV Globo e a classificação da startup no edital NAVE foram apresentadas na sessão 1.1 do apêndice. No entanto, ressaltam-se que em

razão do potencial industrial deste catalisador, poucas reações e caracterizações foram usadas nesta tese para resguardar sua composição, sendo protegidas como *Know-How*.

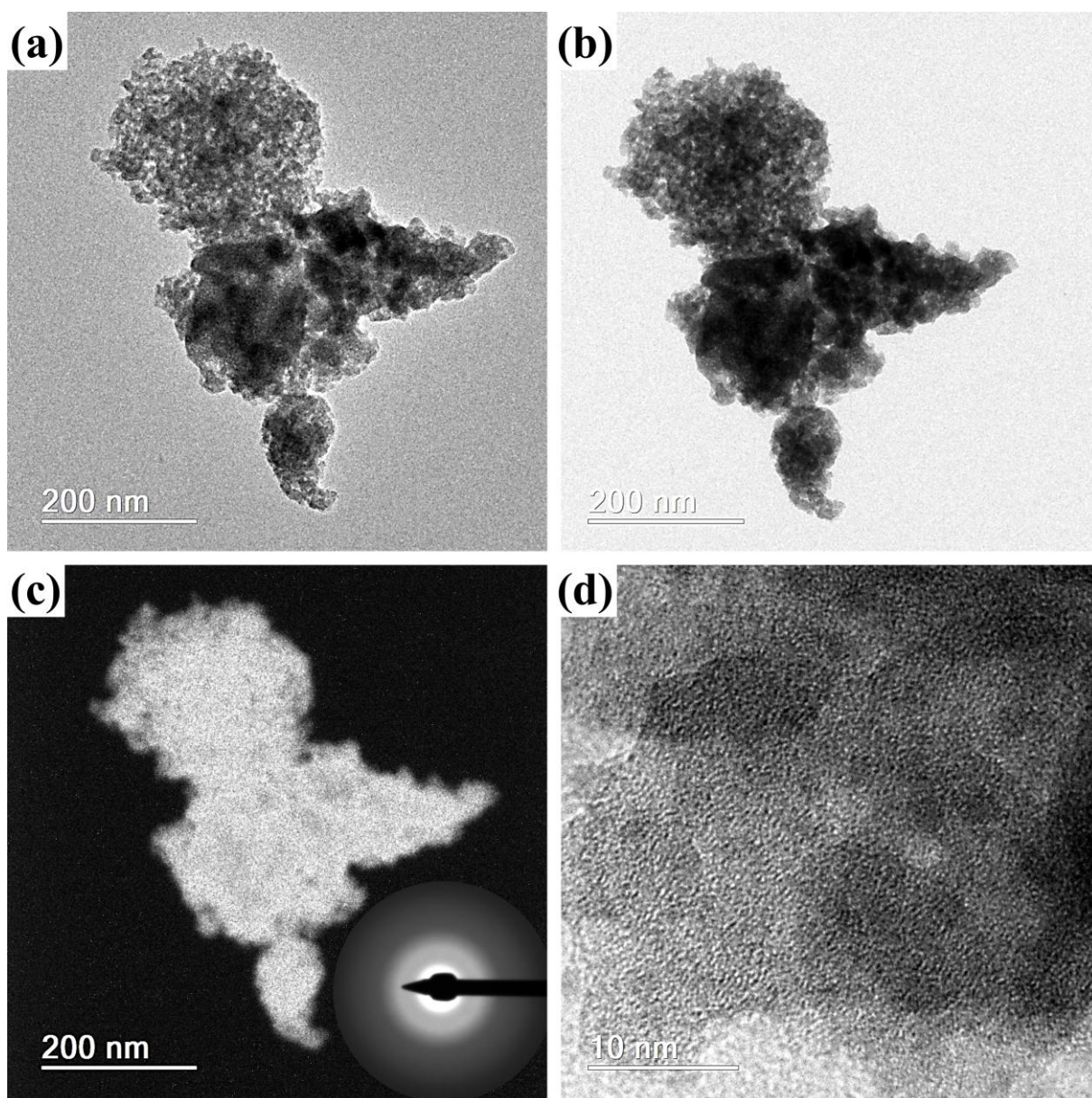


Figura 17. Imagens de (a) MET, (b) campo claro, (c) campo escuro e (d) HR-MET do NiPNb.

3.3 Caracterização do bio-óleo

O bio-óleo empregado neste trabalho consiste em uma mistura complexa de metoxifenóis (Figura 18), obtida por meio da destilação a vácuo do bio-óleo de eucalipto (*Eucalyptus sp.*), após a remoção das frações pesadas (piche vegetal), aquosas e leves (ricas em ácido acético). Esta matéria-prima representa a fração mais significativa do bio-óleo da pirólise

da madeira de eucalipto, sendo aquela com maior potencial para a produção de biocombustíveis em razão do maior teor de compostos fenólicos. Por este motivo, sua conversão em hidrocarbonetos representa um desafio relevante. De acordo com a literatura (Tabela 2), os bio-óleos usados em investigações similares apresentam composições comparáveis à aqui reportada.

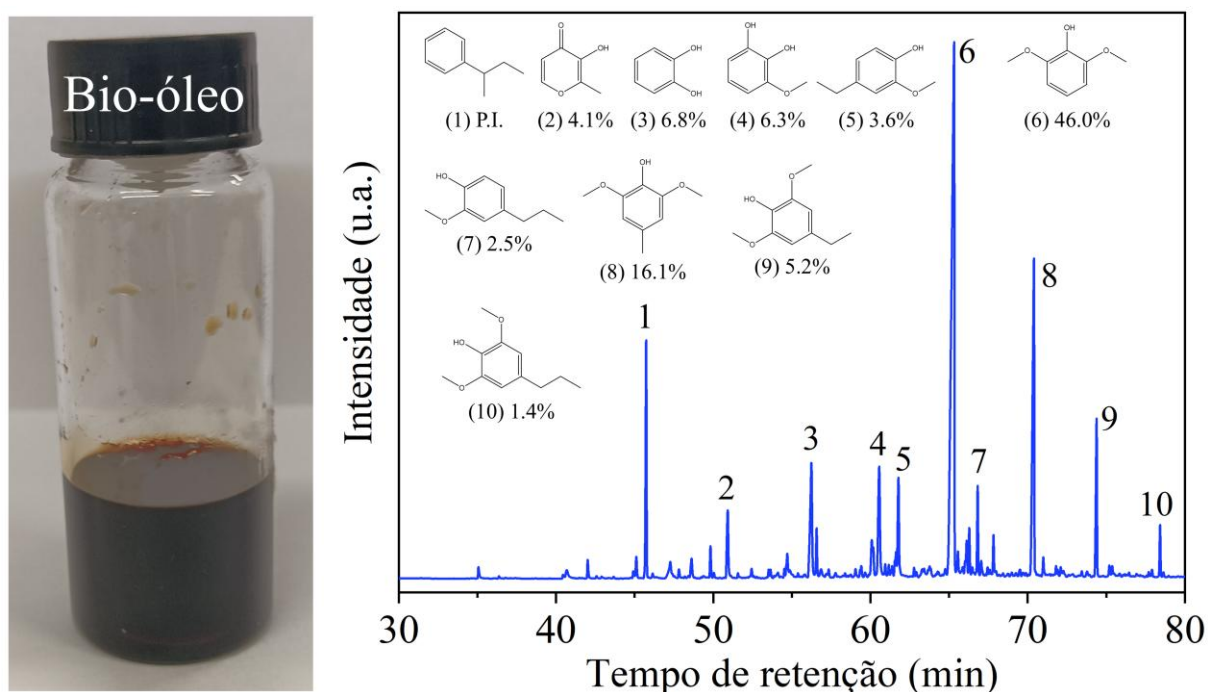


Figura 18. Imagem e cromatograma de CG-DIC do bio-óleo de eucaliptos destilado.

O cromatograma obtido na análise do bio-óleo por cromatografia gasosa acoplada à detecção por ionização de chama (CG-DIC) foi apresentado na Figura 18. Este cromatograma mostra que este bio-óleo é constituído principalmente por metoxifenóis, com uma fração molar de 89,6%. A fração remanescente deste bio-óleo, correspondente a 10,4%, é composta por cetonas, alquilfenóis, di-hidroxiarenos, ácidos carboxílicos e outros compostos presentes em menores proporções. O principal constituinte identificado neste bio-óleo é o 2,6-dimetoxifenol (composto 6, siringol), cuja fração molar foi de 46,1%. A composição completa, obtida pela análise cromatográfica, encontra-se detalhada na Tabela A1.

A análise elementar do bio-óleo mostra uma composição de 63,7% de carbono, 6,7% de hidrogênio e 29,6% de oxigênio, em massa. As razões atômicas de H/C e O/C foram 1,26 e 0,35, respectivamente, enquanto a fórmula molecular média foi $C_{8,1}H_{10,2}O_{2,8}$. A massa molecular média ficou em 152,6 g/mol, sendo um valor muito próxima ao do siringol.

3.4 Reações de hidrodessoxigenação (HDO)

As reações em batelada foram conduzidas sob diferentes condições reacionais, com o objetivo de otimizar a dessoxigenação do bio-óleo, utilizando os catalisadores 4,8%Pd, 4,6%Ru e NiPNb (Tabela 4). O efeito da temperatura foi avaliado na faixa de 200 °C a 350 °C, enquanto a pressão de H₂ variou entre 1 e 4 MPa. A razão mássica dos catalisadores em relação à massa do bio-óleo foi fixada em 10%. Em cada experimento, foram utilizados 10,0 g de bio-óleo, com tempo de reação de 4 horas e agitação mecânica constante a 400 rpm. Todos os valores de conversão, rendimento de hidrocarbonetos (HC) e grau de dessoxigenação, bem como as respectivas condições reacionais, encontram-se apresentados na Tabela 4. A conversão do bio-óleo foi avaliada considerando-se a transformação dos constituintes da matéria-prima em compostos originados das reações de DMO, DME e de HDO.

Tabela 4. Condições reacionais e performance catalítica do catalisador de 4,8%Pd nas reações de dessoxigenação do bio-óleo.

N	Condições reacionais		Performance catalítica		
	T (°C)	Pressão de H ₂ (MPa)	Conversão (%)	Rendimento de HC ^a (%)	Dessoxigenação (%)
1	200	4	25,8	1,2	5,1
2	250	4	29,2	6,9	13,0
3	300	4	97,0	39,1	67,6
4	350	4	100	28,0	68,3
5	350	1	100	13,0	60,5
6	350	2	100	17,7	62,1
7	350	3	100	21,2	63,0
8 ^b	350	4	100	53,0	84,6
9 ^c	350	4	100	5,5	54,3

Condições reacionais gerais: 350 °C, 4 MPa de H₂, 400 rpm por 4 horas, usando 1,0 g dos catalisadores e 10,0 g do bio-óleo. Foi alterado apenas 1 parâmetro reacional por reação.

^a HC corresponde a hidrocarbonetos.

^b Reação realizada na presença do catalisador 4,6%Ru.

^c Reação realizada na presença do catalisador NiPNb.

A Figura 19 ilustra a aparência do produto obtido ao realizar as reações de desoxigenação do bio-óleo na presença do suporte de NbOPO₄. Nestas reações, os compostos fenólicos passaram por etapas de repolimerização, formando um produto sólido resinoso, o que representa o maior desafio na valorização de bio-óleos reais. Tal polimerização normalmente pode ser induzida pelo aquecimento, chegando até a desativar os catalisadores presentes, ao inibir a transferência de massa entre a matéria-prima e o catalisador. Esse efeito pode impactar diretamente em um baixo rendimento de produtos líquidos. Este estudo demonstrou que os catalisadores contendo os metais de Pd, Ru e Ni impregnados em NbOPO₄ foram capazes de evitar esta repolimerização, conforme desejado.

A composição do produto obtido na presença do suporte NbOPO₄ foi relatada na Tabela A2, mas em razão da formação de um elevado teor de sólidos ao término da reação, caracterizados como os produtos de polimerização dos derivados do bio-óleo, ela não foi comparada com os produtos obtidos na presença dos catalisadores de Pd, Ru e Ni. Nesta fração líquida, foram identificados diversos compostos, incluindo o fenol, metoxifenóis, alquilfenóis e cetonas, tais como ciclohexanona. A identificação desses compostos pode contribuir para o entendimento das possíveis vias reacionais na presença do suporte de NbOPO₄.



Figura 19. Produto de repolimerização do bio-óleo de eucaliptos destilado na presença do suporte de NbOPO₄.

3.4.1 Efeito das condições reacionais

Os compostos semelhantes formados a partir da desoxigenação do bio-óleo foram agrupados em classes similares, com o objetivo de aprimorar a análise da influência das condições reacionais no rendimento dos produtos. A Figura 20 apresenta a variação do rendimento dos produtos gerados nas reações do bio-óleo, sob diferentes condições reacionais e na presença dos catalisadores 4,8%Pd, 4,6%Ru e NiPNb. Nestas reações, foram alcançadas conversões que variaram entre 25,8% até 100%, conforme apresentado na Tabela 4.

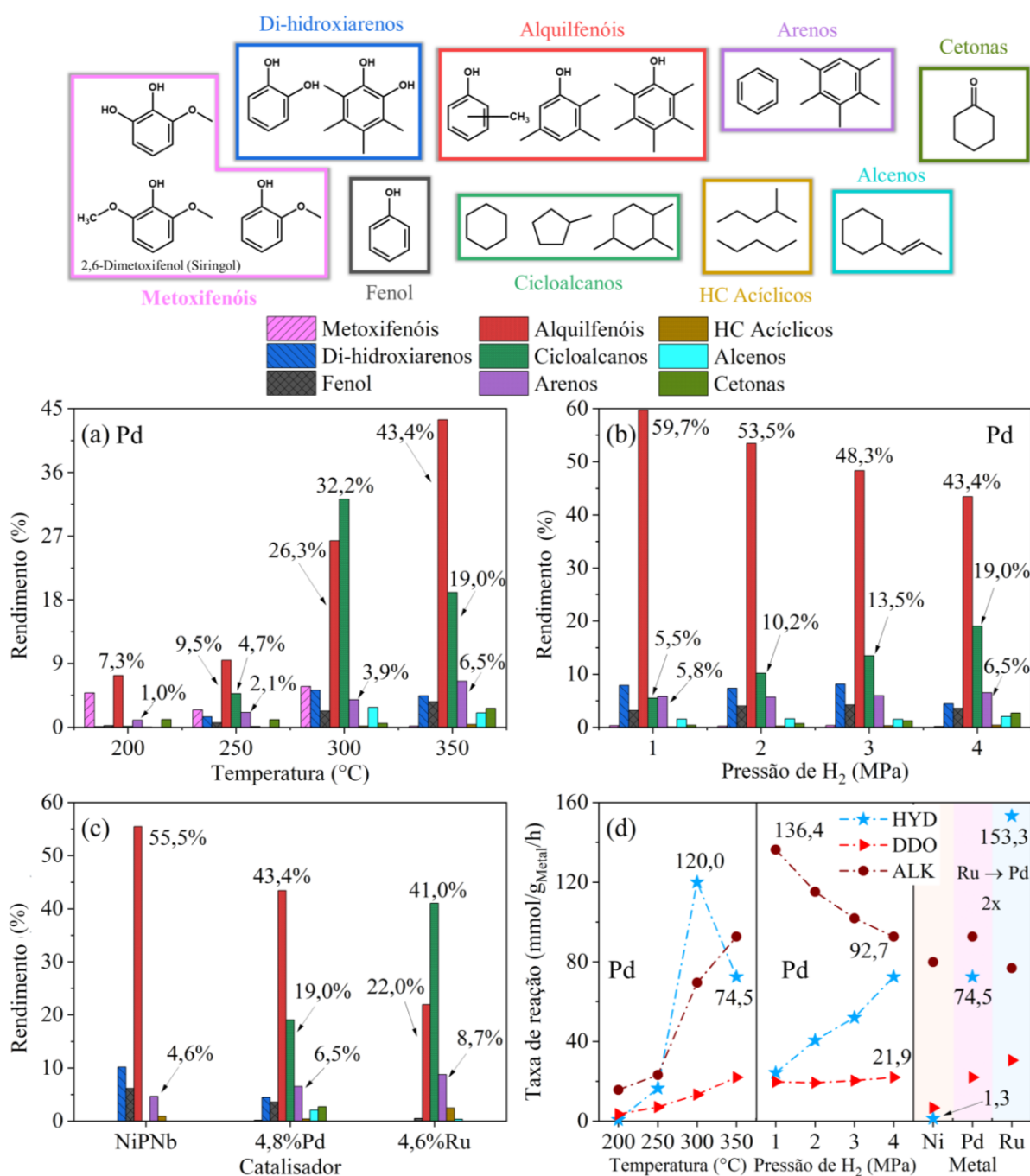


Figura 20. Efeito da (a) temperatura, (b) pressão de H_2 e do (c) catalisador no rendimento dos produtos e as (d) taxas das reações de hidrogenação (HYD), desoxigenação direta (DDO) e transalquilação (ALK) em cada condição reacional avaliada. Condições reacionais: 10,0 g de bio-óleo, 1,0 g de catalisador, 350 °C, 4 MPa de H_2 por 4 h e agitação de 400 rpm.

A Figura 20(a) ilustra o efeito da temperatura no rendimento dos produtos de desoxigenação do bio-óleo na presença do catalisador 4,8%Pd. A 200 °C, a reação alcançou uma conversão de 25,8% dos compostos presentes no bio-óleo, resultando em uma desoxigenação de 5,1%. Entre os produtos obtidos, o rendimento de metoxifenóis foi de 4,9%, enquanto o rendimento de alquilfenóis foi de 7,3%. Neste produto, teve-se a formação de 1,1% de cetonas, 1,0% de rendimento de arenos e 0,1% de cicloalcanos, que são produtos gerados nas etapas de HDO dos compostos fenólicos. Ao aumentar a temperatura da reação para 250 °C, a conversão dos compostos presentes no bio-óleo aumentou para apenas 29,2%, enquanto a desoxigenação ficou em 13,0%. Neste produto foi observado um rendimento de 9,5% de alquilfenóis, seguido por 4,7% de cicloalcanos e 2,1% de arenos. Esses resultados sugerem que as reações de HDO podem ocorrer, mas lentamente em razão da baixa temperatura o que leva a um baixo rendimento de hidrocarbonetos (6,9%). Além disso, esses produtos gerados sugerem que as reações de HDO podem estar ocorrendo por meio dos caminhos de tautomerização e desoxigenação direta.

Quando as reações de desoxigenação foram conduzidas a 300 °C (Figura 20a), a conversão do bio-óleo atingiu 97,0%, com o rendimento de cicloalcanos elevando-se para 32,2%, enquanto os rendimentos de arenos e alcenos foram de 3,9% e 2,8%, respectivamente. Por outro lado, o rendimento de compostos fenólicos (fenol, alquilfenóis e di-hidroxiarenos) foi de 39,6%, enquanto o de metoxifenóis ficou em 5,8%. Esses resultados demonstram que temperaturas mais elevadas podem promover as reações de DMO, DME e HDO do bio-óleo, ao superar as barreiras energéticas necessárias para a hidrogenação do anel aromático e para a clivagem da ligação C–O [9]. Ao aumentar a temperatura para 350 °C (Figura 20a), a conversão atinge seu valor máximo de 100% no entanto, o rendimento de cicloalcanos reduz para 19,0%, enquanto o rendimento de compostos fenólicos (fenol, alquilfenóis e di-hidroxiarenos) aumenta para 51,4%. Nota-se que o rendimento de hidrocarbonetos atinge seu máximo em 300 °C (39,1%), reduzindo-se consideravelmente ao alcançar 350 °C (28,0%), possivelmente devido à rápida dessorção das espécies de hidrogênio da superfície do catalisador, tornando as reações de hidrogenação menos favoráveis [9,140]. Assim, a melhor condição de temperatura para maximizar o rendimento de hidrocarbonetos foi de 300 °C. Contudo, ao analisar o grau de desoxigenação dos produtos obtidos (Tabela 4), observa-se que a 350 °C este valor é superior, possivelmente em razão do favorecimento das reações de DMO, que promovem a redução do

número de OCH_3 presentes nos compostos fenólicos dos produtos. Dessa forma, para aumentar o poder calorífico dos produtos, o grau de desoxigenação deve ser priorizado, o que implica na necessidade de realizar as reações em temperaturas mais elevadas. Essa diferença no grau de desoxigenação pode ser atribuída à presença dos metoxifenóis entre os constituintes dos produtos do bio-óleo, que, em geral, apresentam no mínimo dois átomos de oxigênio em sua estrutura.

A Figura 20(b) indicou que o aumento da pressão inicial de H_2 , de 1 para 4 MPa, resultou em uma redução do rendimento de alquilfenóis de 59,7% para 43,4%. Paralelamente, o rendimento de cetonas aumentou de 0,4% para 2,7%, enquanto o rendimento de cicloalcanos elevou-se de 5,5% para 19,0%. Esses resultados sugerem que pressões mais elevadas de H_2 podem inibir as reações de transalquilação, possivelmente em razão da competição por sítios ativos na superfície do catalisador ou da conversão das espécies CH_3 em metano (CH_4) [13]. Por outro lado, o efeito da pressão de H_2 demonstrou um impacto mínimo no rendimento dos hidrocarbonetos aromáticos, mantendo-se próximo a 6%, sugerindo que as propriedades do catalisador, em especial a presença dos sítios ácidos de Lewis Nb^{5+} , desempenham papel fundamental na promoção das reações para clivagem das ligações $\text{C}-\text{O}$ [28,30]. A ausência de metoxibenzenos e metanol entre os produtos pode ser atribuída à adsorção eficiente do grupo OCH_3 nas vacâncias de Nb^{5+} , promovendo a clivagem da ligação $\text{C}-\text{O}$. Assim, o ajuste da pressão de H_2 pode ser utilizado como ferramenta para controlar o rendimento dos produtos, favorecendo a formação de fenóis ou de hidrocarbonetos, conforme o objetivo do processo.

Independente da condição de temperatura e pressão de H_2 usadas, o maior grau de desoxigenação alcançado na presença do catalisador 4,8%Pd foi de 68,3%, na condição de 350 °C e 4 MPa de H_2 , alcançando um rendimento de hidrocarbonetos de 28,0%. Para tentar melhorar este grau de desoxigenação e até o rendimento de hidrocarbonetos, foi pensado em comparar o efeito do metal, ao testar três catalisadores, usando os metais de Ru, Ni e Pd, cujo rendimentos foram apresentados na Figura 20(c). Entre os catalisadores testados, o catalisador de 4,6%Ru demonstrou o maior grau de desoxigenação, de 84,6%, sendo bastante superior quando comparado aos catalisadores 4,8%Pd (68,3%) e NiPNb (54,3%). Além disso, o rendimento de hidrocarbonetos alcançado na presença deste catalisador foi de 52,5%, sendo quase o dobro do valor alcançado na presença do catalisador de Pd (28,0%). Esses resultados demonstram que o catalisador de Ru possui uma maior atividade de HDO e de desoxigenação, quando comparado ao Pd e isso impacta diretamente no rendimento de hidrocarbonetos obtidos. Essa maior atividade pode ser relacionada as propriedades do Ru, que podem promover a adsorção dos compostos fenólicos por meio do oxigênio e ainda favorecer as reações de

hidrogenólise das ligações C-C e C-O [25,27,141,142]. Por outro lado, o rendimento de hidrocarbonetos na presença do catalisador NiPNb foi de apenas 5,5%, com grau de desoxigenação de 54,3%, sendo favorecida a formação preferencial de alquilfenóis com rendimento de 55,5%. Esses resultados sugerem que o catalisador de NiPNb possui uma baixa atividade de HDO do bio-óleo, mas pode favorecer a formação de produtos de transalquilação.

A variação das taxas das reações para a hidrogenação do anel aromático, desoxigenação direta e transalquilação, sob as diferentes condições reacionais investigadas neste trabalho foram apresentadas na Figura 20(d). As maiores taxas de reação para a hidrogenação do anel aromático (HYD) foram observadas nas condições de temperatura de 300 °C e pressão de 4 MPa de H₂, alcançando o valor de 120 mmol/g_{Pd}/h. Nessa temperatura, tanto a hidrogenação do anel aromático quanto a clivagem da ligação C–O demonstraram serem favorecidas, criando um ambiente rico em espécies de hidrogênio, que aumentou a disponibilidade de hidretos na superfície dos catalisadores [9,140]. Por esse motivo, as reações de hidrogenação são favorecidas nesta condição. Em contraste, com aumento da temperatura para 350 °C, combinado com a redução da pressão de H₂ para 1 MPa, as taxas de transalquilação (ALK) foram favorecidas, alcançando um valor de 136 mmol/g_{Pd}/h. Essas taxas mostram que temperaturas mais elevadas tendem a favorecer mais as reações de DMO, ampliando a formação das espécies CH₃ no sistema e, conseqüentemente, favorecendo as reações de transalquilação [143]. Uma menor concentração de hidrogênio dificulta as reações de hidrogenação, reduzindo a conversão das espécies de CH₃ em CH₄ e tornando-as mais disponíveis para essas reações. Os metais Pd e Nb podem promover a adsorção paralela dos compostos fenólicos (desmetoxilados) por meio dos anéis aromáticos, facilitando as reações de transalquilação [144,145]. E adicionalmente, as temperaturas mais elevadas favoreceram o aumento das taxas das reações de desoxigenação direta (DDO), ao favorecer a clivagem direta da ligação C–O dos compostos fenólicos, aumentando o rendimento de hidrocarbonetos aromáticos [112]. A maior taxa de DDO foi registrada nas condições de 350 °C e 4 MPa de H₂, com o valor de 22 mmol/g_{Pd}/h. Esses resultados indicam que o rendimento dos produtos é altamente dependente das condições reacionais usadas.

Quando comparado as taxas de HYD para os catalisadores contendo os metais Ru, Pd e Ni, nota-se uma grande diferença, na qual o Ru demonstra o dobro do valor (153,3 mmol/g_{Ru}/h) quando comparado ao Pd (74,5 mmol/g_{Pd}/h). Por outro lado, a taxa de HYD observada para o catalisador contendo Ni foi de apenas 1,3 mmol/g_{Ni}/h, sendo um valor bastante inferior aos outros catalisadores. Essa observação indica que o Ru possui características mais relevantes para ser aplicado em processos de conversão de matérias-primas fenólicas. Ademais, as taxas

de ALK mostram valores similares, com uma diferença bem menor quando comparado as taxas de HYD. Essa similaridade possivelmente está relacionada as propriedades do suporte de NbOPO₄, cuja massa é similar nas reações alternando o metal, indicando que essa reação provavelmente ocorre na superfície do NbOPO₄, auxiliadas pelos metais que inibem as reações de repolimerização. Enquanto as reações de DDO demonstraram ser favorecidas principalmente na presença do catalisador de Ru, que pode promover as etapas de hidrogenólise.

3.4.2 Efeito do conteúdo de Ru e da massa do catalisador 5,6%Ru

Para avaliar os efeitos do conteúdo de Ru e da massa do catalisador 5,6%Ru, todas as reações de HDO foram conduzidas em um reator em batelada, utilizando 10,0 g de bio-óleo, a 350 °C, sob pressão de H₂ de 4 MPa, agitação de 400 rpm e durante 4 horas. As massas dos catalisadores e a performance catalítica foram descritas na Tabela 5. Para avaliação do efeito do conteúdo de Ru nos catalisadores, empregou-se 1,0 g dos catalisadores e o efeito da massa do catalisador foi avaliado especificamente para o catalisador 5,6%Ru. Os gráficos de conversão e rendimento, em função do conteúdo de Ru impregnado no suporte de NbOPO₄, foram ilustrados na Figura 21(a).

Tabela 5. Massa dos catalisadores usados nas reações do efeito do conteúdo e da massa do catalisador 5,6%Ru.

R	Catalisador		Performance catalítica		
	Nome	Massa (g)	Conversão (%)	Rendimento de HC (%)	Desoxigenação (%)
1	0,5%Ru	1,0	99,6	1,5	52,2
2	1,4%Ru	1,0	100	3,6	53,9
3	2,4%Ru	1,0	100	14,7	59,1
4	4,6%Ru	1,0	100	52,5	84,6
5	5,6%Ru	1,0	100	64,4	95,5
6	5,6%Ru	0,5	100	18,8	61,2
7	5,6%Ru	0,8	100	56,1	88,2
8	5,6%Ru	2,5	100	64,3	100,0

Condições reacionais: 350 °C, 4 MPa de H₂, 400 rpm por 4 horas.

Na reação realizada na presença do catalisador 0,5%Ru (Figura 21a), observou-se uma conversão de 99,6% dos compostos presentes no bio-óleo, com uma redução de 52,2% no teor de oxigênio em relação à matéria-prima (Tabela 5). Nesse produto, a fração de metoxifenóis foi reduzida a 0%, enquanto o rendimento de fenol ficou em 6,2%, de di-hidroxiarenos em 14,1% e de alquilfenóis em 68,4%. Por outro lado, o rendimento de arenos obtidos via as reações de HDO foi de apenas 1,5%, não sendo detectada a formação de cicloalcanos entre os produtos. Esses resultados demonstram que um baixo conteúdo de Ru no catalisador pode promover eficientemente as reações de DMO, catalisadas pelos sítios ácidos de Lewis, como Nb^{5+} , levando à formação de fenóis desmetoxilados [12,13]. A elevada atividade de DMO sugere que tais sítios de Lewis podem ter sido formados durante as reações, sob atmosfera redutora, catalisando, de modo eficiente, as etapas de desoxigenação. Ademais, as reações de DME também podem ocorrer, resultando na formação de di-hidroxiarenos, embora em menor extensão, possivelmente devido à baixa concentração de sítios metálicos hidrogenantes, como Ru^0 [13]. A partir dessa eficiente atividade de DMO/DME, podem ocorrer as reações de transalquilação dos grupos CH_3 , mediadas pelos sítios ácidos dos catalisadores (conforme discutido anteriormente na sessão 3.2.2), favorecendo a produção de alquilfenóis [13,146]. A predominância dos sítios H^+ nesse catalisador evidencia sua excelente atividade para as reações de transalquilação.

Com o aumento do conteúdo de Ru para 1,4% em massa (Figura 21a), a conversão dos compostos presentes no bio-óleo atingiu seu valor máximo (100%). No entanto, o teor de oxigênio permaneceu semelhante ao observado na reação anterior, com grau de desoxigenação de 53,9% (Tabela 5). Nesse produto, o maior rendimento continuou sendo o de alquilfenóis, com 67,3%, seguido por 6,3% de fenol e 11,5% de di-hidroxiarenos, evidenciando uma composição similar àquela obtida na presença do catalisador 0,5%Ru. Por outro lado, observou-se um aumento no rendimento de cicloalcanos para 1,9%, enquanto o rendimento de arenos foi de 1,7%. Esses resultados indicam que esse conteúdo de Ru ainda é insuficiente para promover de forma significativa as reações de HDO.

Quando o conteúdo de Ru aumentou para 2,4% em massa (Figura 21a), a conversão manteve-se em 100%, com grau de desoxigenação de 59,1% (Tabela 5). Contudo, o rendimento de alquilfenóis diminuiu para 59,8%, embora essa ainda permaneça como a principal classe de compostos obtidos. Neste produto, os rendimentos de fenol e di-hidroxiarenos foram de 5,4% e 7,4%, respectivamente. Em contrapartida, o rendimento de cicloalcanos aumentou para 11,8%, enquanto o de arenos foi de 2,8%. Esses resultados demonstram que o aumento do conteúdo de Ru é essencial para promover a conversão dos compostos fenólicos em cicloalcanos.

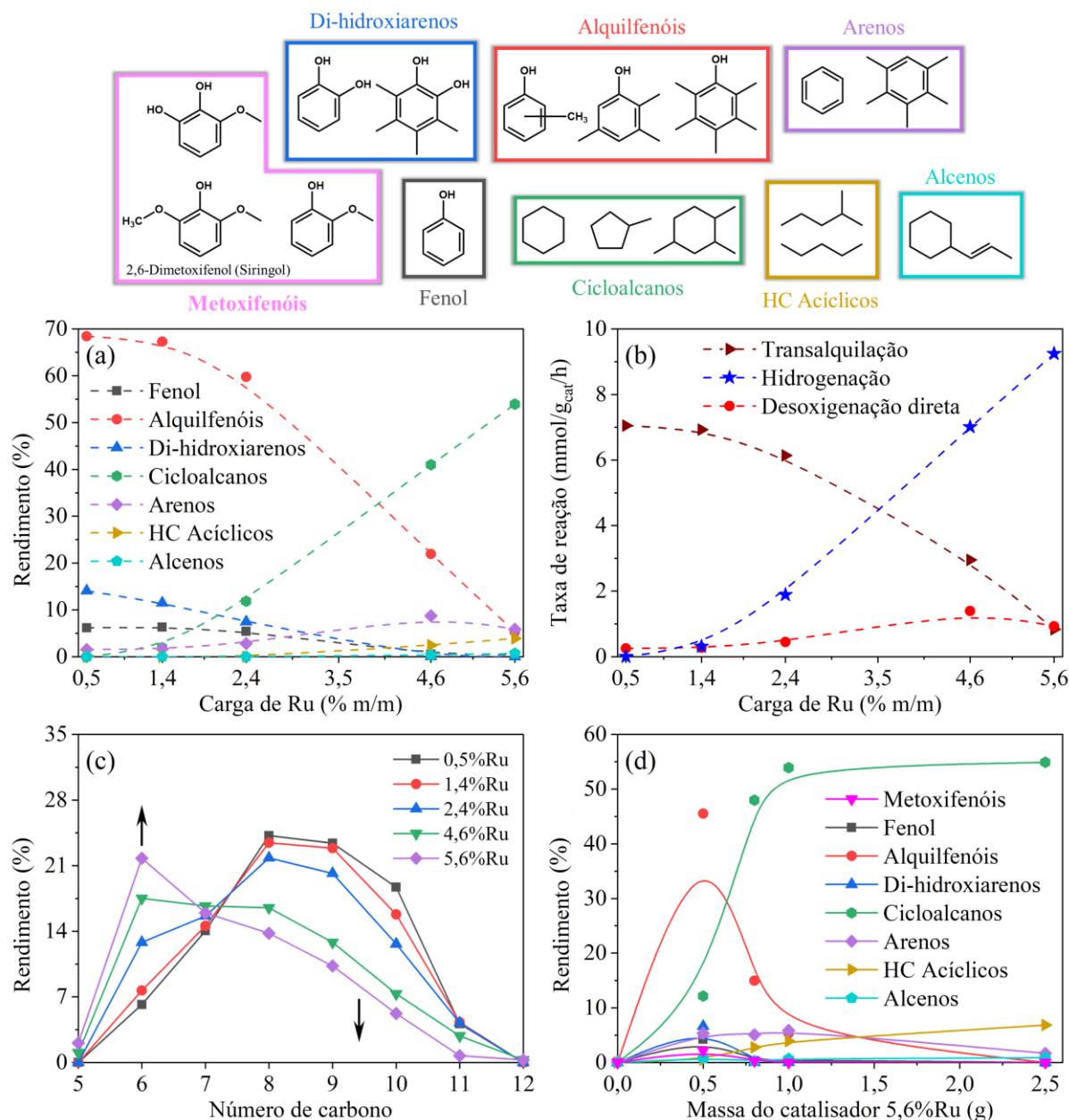


Figura 21. Efeito do conteúdo de Ru no (a) rendimento, nas (b) taxas de reação e na (c) distribuição do número de carbonos, bem como o efeito da (d) massa do catalisador 5,6%Ru no rendimento dos produtos de HDO do bio-óleo. Condições reacionais: 350 °C, 4 MPa de H₂, 400 rpm por 4 horas, utilizando 10,0 g de bio-óleo e 1,0 g de catalisador para avaliação do efeito do (a, b, c) conteúdo de Ru.

Na reação conduzida na presença do catalisador 4,6%Ru (Figura 21a), o teor de oxigênio do produto diminuiu consideravelmente, alcançando uma redução de 84,6% (Tabela 5), enquanto a conversão permaneceu em 100%. O rendimento de alquifenóis diminuiu para 21,9%, o de fenol para 0,5% e o de di-hidroxiarenos para 0%. O aumento do conteúdo de Ru promoveu substancialmente a atividade de HDO, resultando na formação de 41,0% de cicloalcanos e 8,7% de arenos. Esse produto também apresentou 2,4% de hidrocarbonetos acíclicos e 0,4% de alcenos, formados por meio das reações de desidrogenação e cisão- β dos cicloalcanos, catalisadas pela presença do Ru e dos sítios ácidos [73,147]. E ao continuar a

aumentar o conteúdo de Ru para 5,6% em massa (Figura 21a), o grau de desoxigenação alcançou 95,5%, com um rendimento de hidrocarbonetos de 64,4% (Tabela 5). Neste produto foram obtidos 53,9% de cicloalcanos, 5,9% de arenos, 3,9% de hidrocarbonetos acíclicos e 0,7% de olefinas. Em contrapartida, os rendimentos de fenol e alquilfenóis caíram para 5,3% e 0,4%, respectivamente. Esses resultados ilustram que o aumento do conteúdo de Ru favorece significativamente as reações de hidrogenação e até a desoxigenação direta, influenciando positivamente o processo de HDO dos compostos fenólicos para a produção de hidrocarbonetos. Essa tendência é ainda mais evidenciada com a redução do rendimento de arenos à medida que o conteúdo de Ru aumentou de 4,6% para 5,6%, provavelmente em decorrência da intensificação das reações de hidrogenação dos anéis aromáticos.

As taxas das reações de transalquilação, hidrogenação e desoxigenação direta em função do conteúdo de Ru nos catalisadores foram apresentadas na Figura 21(b). Para a avaliação da taxa de transalquilação, foram considerados apenas os compostos alquilados contendo grupos CH_3 , excluindo-se o 4-metilfenol, que pode ser formado via reações de DMO. Conforme ilustrado na Figura 21(b), um baixo conteúdo de Ru favoreceu preferencialmente as reações de transalquilação. Essa maior taxa de transalquilação está provavelmente relacionada à menor atividade de hidrogenação, a qual favoreceu as etapas de acoplamento dos grupos metila ao anel fenólico sem a competição com as reações de hidrogenação. Dentre as taxas de transalquilação observadas, o maior valor foi obtido com o catalisador 0,5%Ru, atingindo 1423,3 $\text{mmol/g}_{\text{Ru}}/\text{h}$. Esses resultados são corroborados pela análise da distribuição do número de carbonos nos produtos da reação apresentados na Figura 21(c), a qual se desloca para valores mais elevados à medida que o conteúdo de Ru é reduzida.

Por outro lado, o aumento do conteúdo de Ru nos catalisadores promoveu a formação de hidrocarbonetos saturados, desta forma, a taxa de hidrogenação aumentou com o aumento do conteúdo de Ru (Figura 21b), alcançando o valor máximo na presença do catalisador 5,6%Ru, registrada em 165,0 $\text{mmol/g}_{\text{Ru}}/\text{h}$. Esses resultados indicam que as reações de HDO são favorecidas em relação às reações de transalquilação, com o aumento da atividade de hidrogenação, conforme evidenciado pela predominância de hidrocarbonetos com seis átomos de carbono, em conteúdos mais elevados de Ru (Figura 21c). Em outras palavras, as reações de HDO ocorrem de forma mais rápida que as de transalquilação, estabelecendo uma competição entre ambos os processos. Essa tendência é reforçada pela análise dos gráficos de balanço de carbono em função da seletividade para hidrocarbonetos (Figura 22a). Observou-se que, à medida que a seletividade para hidrocarbonetos aumentou, ocorreu um declínio correspondente no balanço de carbono. Isso sugere que as reações de HDO promovem rapidamente a saturação

do anel aromático, reduzindo o tempo disponível para o acoplamento dos grupos CH_3 , o que resulta consequentemente em uma maior perda de carbono na fração gasosa (como metano – CH_4). Ademais, os catalisadores de Ru/NbOPO_4 apresentaram uma baixa taxa de desoxigenação direta, atingindo $1,4 \text{ mmol/g}_{\text{cat}}/\text{h}$ na presença do catalisador $4,6\%\text{Ru}$, valor que diminui para $0,9 \text{ mmol/g}_{\text{cat}}/\text{h}$ na presença do catalisador $5,6\%\text{Ru}$. Essa variação pode estar associada à ocorrência preferencial das reações de hidrogenação.

As curvas de conversão e rendimento em função da massa do catalisador $5,6\%\text{Ru}$ foram apresentados na Figura 21(d). Em todas as reações realizadas, foram obtidas conversões de 100% dos compostos presentes no bio-óleo, com grau de desoxigenação entre 61,2% e 100% e rendimentos de hidrocarbonetos entre 18,8% e 64,4%, conforme apresentado na Tabela 5. O uso de 0,5 g do catalisador $5,6\%\text{Ru}$ resultou em um grau de desoxigenação de 61,2%, valor que aumentou para 88,2% com a aplicação de 0,8 g, atingindo 100% com a utilização de 2,5 g do catalisador. O aumento da massa do catalisador de 0,5 g para 2,5 g promoveu de forma eficiente a redução do rendimento de compostos fenólicos (fenol, alquilfenóis e di-hidroxiarenos) de 56,4% para 0%, enquanto o rendimento de cicloalcanos aumentou de 12,1% para 55,1%. Por outro lado, os arenos provavelmente foram convertidos em cicloalcanos por hidrogenação, o que se reflete na diminuição do rendimento de 5,3% para 1,7%. A aplicação de 2,5 g do catalisador $5,6\%\text{Ru}$ resultou em um rendimento total de hidrocarbonetos de 64,5% ou 48,0% m/m. Embora esse produto tenha sido constituído exclusivamente por hidrocarbonetos, o rendimento obtido foi semelhante ao observado com 1,0 g de catalisador (64,4%), que ainda apresentava 5,7% de compostos fenólicos residuais. Esses resultados sugerem que a desoxigenação completa pode ser alcançada mediante o aumento da massa do catalisador; entretanto, tal ajuste pode impactar negativamente o rendimento de carbono (Figura 22a), devido à maior perda de carbono durante a formação de produtos gasosos, como CH_4 .

Neste estudo, a maior taxa de reação de HDO observada foi de $205,6 \text{ mmol/g}_{\text{Ru}}/\text{h}$, durante a reação realizada com 0,8 g do catalisador $5,6\%\text{Ru}$. Isso evidencia que o aumento da quantidade de Ru favorece as reações de HDO, promovendo a saturação do anel aromático. Além disso, o emprego do excesso do catalisador possibilitou a observação da formação de ciclopentanos e hidrocarbonetos acíclicos, atribuída aos processos de isomerização esquelética e cisão- β , respectivamente. No produto obtido com o uso de 2,5 g do catalisador $5,6\%\text{Ru}$, os rendimentos de ciclopentanos e de compostos acíclicos foram de 7,2% e 6,4%, respectivamente. Esses resultados sugerem que os hidrocarbonetos podem ser isomerizados na presença dos catalisadores de Ru/NbOPO_4 .

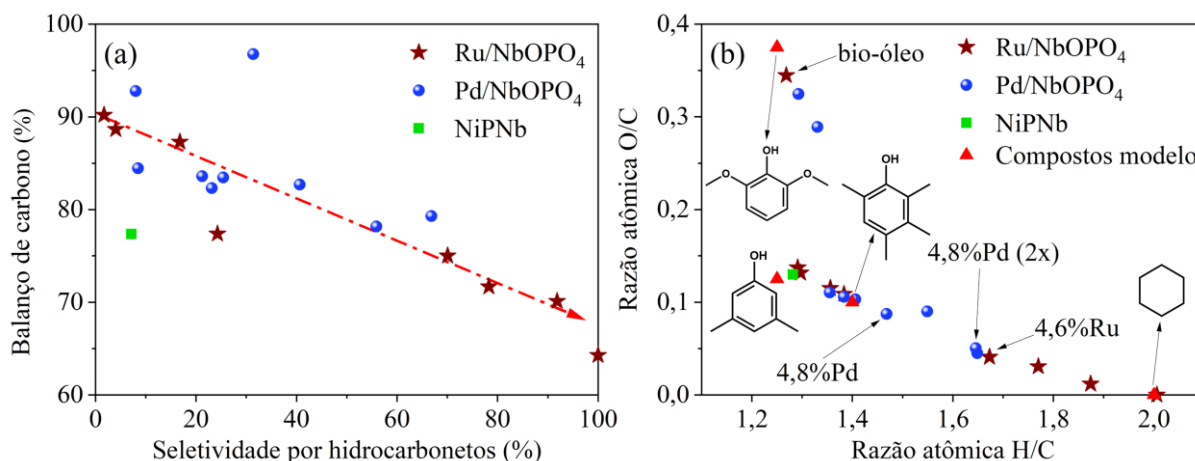


Figura 22. Gráfico de rendimento de balanço de carbono em função da seletividade por hidrocarbonetos e diagrama de Van Krevelen com as razões atômicas entre H/C e O/C do bio-óleo, produtos de HDO e compostos modelo.

As proporções atômicas H/C e O/C do bio-óleo e dos produtos obtidos após as reações de HDO na presença dos catalisadores Pd/NbOPO₄, Ru/NbOPO₄ e NiPNb foram representadas no diagrama de Van Krevelen na Figura 22(b) e posteriormente comparadas aos compostos modelos identificados durante as reações. Essa abordagem possibilita uma análise abrangente das modificações estruturais geradas nos produtos ao longo das reações de HDO do bio-óleo. O diagrama evidencia que as reações de HDO conduzidas na presença dos catalisadores de Ru, Pd e Ni suportados em NbOPO₄ promoveram o aumento da razão atômica H/C, ao mesmo tempo em que reduziram a razão atômica O/C, em todos os casos analisados. Essa observação indica a ocorrência simultânea das reações de hidrogenação e de desoxigenação. Adicionalmente, verificou-se que os produtos com as maiores razões O/C apresentam valores próximos aos de 3,5-dimetilfenol e 2,3,4,6-tetrametilfenol, sugerindo a predominância das reações de transalquilação nesses casos. Observa-se ainda que as razões H/C e O/C diferem substancialmente daquelas observadas para o fenol, corroborando a conclusão de que os compostos fenólicos passam, predominantemente, por processos de alquilação ou hidrogenação. À medida que a extensão das reações de HDO aumentou, a razão H/C se aproxima de 2,0, enquanto a razão O/C tende a zero, indicando que a fórmula molecular média do produto de completa HDO se aproxima de C_nH_{2n}, característica dos cicloalcanos. Esses resultados também demonstraram que o Ru pode ser o metal mais apropriado, entre os metais testados, para promover as reações de HDO dos compostos fenólicos.

3.4.3 Caracterização do produto de completa HDO

O cromatograma de CG-DIC do produto da reação obtido na presença de 2,5 g do catalisador 5,6%Ru, juntamente com a identificação de seus principais constituintes e uma imagem representativa do produto líquido, foi apresentado na Figura 23(a). Esse produto exibiu uma aparência visual distinta da matéria-prima (Figura 18), sendo incolor e assemelhando-se a solventes puros. No cromatograma, foram identificados oito picos principais, dos quais quatro (3, 4, 7 e 8) correspondem aos principais constituintes: ciclohexano (C_6H_{12}), metilciclohexano (C_7H_{14}), etilciclohexano (C_8H_{16}) e propilciclohexano (C_9H_{18}), com frações molares de 25,3%, 18,5%, 6,7% e 5,1%, respectivamente. O nono pico pode ser associado ao padrão interno utilizado, sec-butilbenzeno. A composição molar desse produto consistiu em 72,6% de ciclohexanos, 12,2% de ciclopentanos, 12,1% de hidrocarbonetos acíclicos, 2,1% de arenos e 1,0% de alcenos. Com essa composição, a razão atômica H/C do produto foi de 2,0, característica dos ciclohexanos (C_nH_{2n}), enquanto o poder calorífico inferior (PCI) aumentou de 25,9 MJ/kg para 43,6 MJ/kg, em relação ao bio-óleo, representando um incremento de 68%. Esses resultados evidenciam a eficiência dos catalisadores de Ru/NbOPO₄ na HDO de compostos fenólicos derivados de bio-óleos.

Os espectros de FTIR do bio-óleo e do produto obtido na reação com 2,5 g do catalisador 5,6%Ru foram apresentados na Figura 23(b). Esses espectros evidenciam uma alteração significativa após a reação de HDO, marcada pelo desaparecimento das bandas de estiramento associadas aos modos vibracionais de O–H, C=O, C=C, C–O e C–O–C, localizados em 3417 cm^{-1} , 1712 cm^{-1} , 1612 cm^{-1} , 1210 cm^{-1} e 1099 cm^{-1} , respectivamente [148]. Por outro lado, observa-se uma intensificação das bandas correspondentes aos modos de estiramento assimétrico e simétrico de CH₂, bem como das bandas de dobramento assimétrico e simétrico de CH₃, situadas em 2921 cm^{-1} , 2852 cm^{-1} , 1449 cm^{-1} e 1377 cm^{-1} , respectivamente [148]. Adicionalmente, o desaparecimento da banda correspondente ao grupo C=O pode indicar a conversão dos compostos carbonílicos, tais como maltol (composto 2, Figura 18) e até do ácido acético residual, durante a etapa de HDO.

Esses resultados sugerem que o catalisador de Ru/NbOPO₄ avaliado promoveu de forma eficaz a HDO dos compostos fenólicos e carbonílicos, corroborando as observações anteriores quanto à completa hidroxigenação dos compostos presentes no bio-óleo. Destaca-se que os resultados obtidos neste estudo diferem dos relatados na literatura (Tabela 2), especialmente no que tange à completa conversão dos compostos fenólicos do bio-óleo sob condições na

ausência de solventes. Em comparação aos outros trabalhos que usam os catalisadores de Ru/NbOPO₄, mesmo na presença de solventes, este estudo apresenta desempenho superior em termos de conversão (100%), eficiência de desoxigenação (100%), seletividade (100%) e rendimento de hidrocarbonetos (64,5% ou 48,0% m/m) [40,55,149]. Esses resultados indicam que os grandes nanocristais de Ru podem ter melhorado a eficiência da HDO em catalisadores de Ru/NbOPO₄. No entanto, uma vez que os produtos obtidos foram predominantemente constituídos por hidrocarbonetos leves, principalmente cicloalcanos na faixa de C₆ a C₉, sua aplicação direta como biocombustíveis avançados, como biogasolina ou combustíveis sustentáveis de aviação (SAFs), é limitada, sendo necessárias etapas adicionais de transalquilação e subsequente isomerização para adequar sua composição e suas propriedades às especificações exigidas.

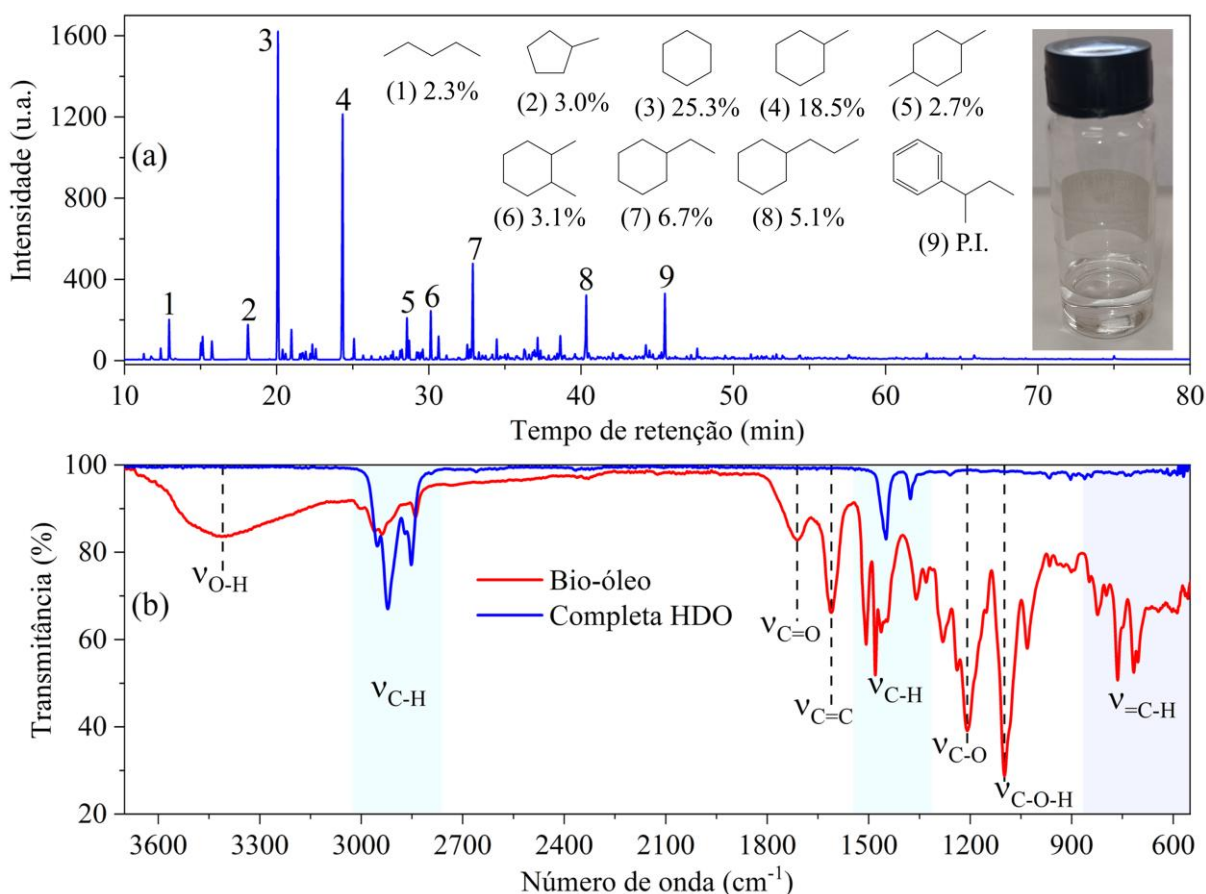


Figura 23. (a) Cromatograma de CG-DIC, com a foto do produto líquido obtido, representando os principais constituintes e o (b) espectro de FTIR do produto de completa HDO do bio-óleo na presença do catalisador 5,6%Ru. Condições reacionais: 350 °C, 4 MPa de H₂, 400 rpm por durante 4 horas, usando 10,0 g de bio-óleo e 2,5 g de catalisador.

A etapa inicial proposta para a desoxigenação do bio-óleo pode envolver dois caminhos alternativos e concorrentes. O primeiro, denominado desmetilação (DME), ocorre por meio da clivagem da ligação O-CH₃, a qual apresenta uma menor barreira energética, favorecendo a formação de di-hidroxiarenos e metano (CH₄) a partir dos compostos metoxilados [10]. Essa rota pode ser catalisada pelos sítios metálicos de Pd⁰, Ru⁰ e Ni⁰, que apresentam atividade de hidrogenação [13]. Adicionalmente, os di-hidroxiarenos gerados por essa via podem ser convertidos em fenóis por meio das reações de desidroxilação (DEH) [12,14]. O segundo caminho, denominado desmetoxilação (DMO), ocorre quando compostos fenólicos são adsorvidos nos sítios ácidos Nb⁵⁺ do catalisador, via interação com o átomo de oxigênio dos grupos OCH₃ [11]. Essa adsorção favorece a clivagem da ligação C-OCH₃ (fenólica), promovendo a formação de fenol e metanol (CH₃OH) [12]. Ambas as vias contribuem para a diversidade de compostos fenólicos presentes nos produtos da reação. Entre elas, a DMO tende a prevalecer na presença desses catalisadores de Nb, favorecendo a formação de alquilfenóis em detrimento de di-hidroxiarenos, possivelmente devido à maior contribuição em massa do suporte de NbOPO₄.

Posteriormente, esses compostos fenólicos podem sofrer reações de transalquilação, envolvendo a transferência ou remoção dos grupos CH₃ durante as etapas de DMO/DME [12,150]. Essas reações ocorrem quando compostos fenólicos são adsorvidos na superfície do catalisador, que pode ocorrer nos sítios de Nb⁵⁺ ou metálicos (Pd⁰ e Ru⁰), resultando na formação de produtos contendo de um até cinco grupos metila (CH₃) [13,46,150]. A disponibilidade de grupos OCH₃ pode influenciar diretamente no grau de alquilação dos compostos, permitindo que a transalquilação ocorra múltiplas vezes [13]. Observou-se que, nas reações realizadas com baixo conteúdo de Ru ou baixas pressões de H₂, tem-se a predominância de alquilfenóis gerados a partir dos grupos CH₃, reforçando a ocorrência da via de transalquilação. A baixa atividade de hidrogenação, típica dos catalisadores com menor teor de Ru ou de Ni, que leva a uma baixa disponibilidade de hidretos, favorece essas reações, possivelmente devido à menor conversão dos grupos CH₃ em CH₄. Esses fatores levam a uma menor competitividade entre as reações de hidrogenação e transalquilação. Entre os compostos identificados, foram observados produtos contendo de um até cinco grupos CH₃ acoplados ao anel fenólico e até seis grupos CH₃ em hidrocarbonetos aromáticos (hexametilbenzeno). Ademais, a presença dos compostos alquilados no produto líquido da reação com o uso do suporte NbOPO₄, sem metais (Figura A1), indica que essas reações são facilitadas pelos sítios ácidos do suporte de nióbio [146]. Em ambas os catalisadores com teores de metais similares, 4,6%Ru e 4,8%Pd, a atividade de transalquilação foi similar, possivelmente em razão da

quantidade semelhante de suporte usado em ambas as reações, o que fortalece essa observação feita anteriormente. Adicionalmente, di-hidroxiarenos podem ser alquilados com grupos CH_3 e em seguida passar por etapas de DEH, para formação dos alquilfenóis correspondentes.

Com o aumento da temperatura e do conteúdo metálico nos catalisadores, as reações de HDO passam a ser favorecidas com a formação de cicloalcanos e arenos. Com a predominância da formação de cicloalcanos, a principal via proposta para a HDO dos compostos fenólicos na presença dos catalisadores de Ru/NbOPO_4 e Pd/NbOPO_4 envolve a rota indireta de tautomerização, seguida da hidrogenação do anel aromático. Essa rota é favorecida na presença dos catalisadores com alta afinidade pelo oxigênio [28], aliada à presença dos metais (Ru e Pd) que promovem as reações de hidrogenação [37]. Nessa via, a etapa inicial consiste na conversão do fenol em um intermediário ceto-enólico, após uma forte adsorção nos sítios Nb^{5+} [25,28]. Essa interação com o catalisador facilita a tautomerização do hidrogênio da hidroxila fenólica para o carbono adjacente, rompendo a aromaticidade do anel [25]. A ligação O–Metal (OM) formada pode ser considerada suficientemente forte, aproximando-se de uma ligação covalente, o que reduz a barreira energética para a clivagem da ligação C–O [30]. Durante essa etapa, as ligações duplas do anel aromático podem ser hidrogenadas, conduzindo à formação de compostos saturados [90]. Na presença do catalisador de Pd, essa ligação OM aparenta ser mais fraca, favorecendo a dessorção das cetonas da superfície do catalisador, sem que essas passem pelas etapas subsequentes de hidrogenólise para a formação dos hidrocarbonetos. Por outro lado, no caso do catalisador de Ru, não foi observada a presença de cetonas entre os produtos, sugerindo que as etapas de redução, hidrogenação e hidrogenólise ocorrem de forma mais rápida e eficiente, resultando na formação direta do cicloalcano. Adicionalmente, em nenhuma das reações foram identificados álcoois como intermediários, indicando que as etapas de hidrogenação sequencial não são favorecidas na presença destes catalisadores de nióbio. Com a saturação do anel aromático e a formação da ligação $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{–ONb}$, a desoxigenação pode ocorrer via hidrogenólise, resultando na formação direta do cicloalcano, sem a passagem pelo ciclohexeno como intermediário [10,23,24]. Esta via indireta de HDO, mediada pela tautomerização, pode consumir quatro mols de H_2 por mol de fenol, gerando um mol de cicloalcano e um mol de água.

A presença de cetonas saturadas entre os produtos obtidos na presença do catalisador 4,8%Pd podem reagir com outras moléculas de cetonas ou olefinas, para promover as reações de condensação ácida [151]. Essas reações podem ser catalisadas pelos sítios ácidos do suporte de NbOPO_4 [152,153] promovendo a formação de compostos dicíclicos [115,154]. Na presença do catalisador de Pd foram observados produtos contendo até 5,4% em massa, mas quando

usado os catalisadores de Ru, essa quantidade chegou a apenas 0,3% em massa, sendo bastante inferior. Essa diferença pode ser associada principalmente a formação de cetonas que é favorecida na presença dos catalisadores de Pd, mas desfavorecida na presença do catalisador de Ru. Esses resultados fortalecem as vias de HDO propostas anteriormente, na qual os catalisadores de Ru/NbOPO₄ promovem eficientemente as reações para quebra da ligação C–O, sem que a cetona possa dessorver.

Por outro lado, a formação dos hidrocarbonetos aromáticos pode ser relacionada as vias diretas de desoxigenação, favorecida principalmente pelas propriedades do suporte de NbOPO₄. Essa via pode ocorrer por dois caminhos alternativos, por meio da hidrogenólise direta da ligação C–O na presença das pequenas partículas de Ru ou Ni (DDO) ou da tautomerização seguida pelas reações de desidratação (DE) nos sítios ácidos do suporte [3]. Ambas as vias de reação podem ser ativadas na presença dos ácidos de Lewis (Nb⁵⁺) e Brønsted (-OH) do suporte, que promovem as etapas de tautomerização, a redução da barreira energética para quebra da ligação C–O e a desidratação dos álcoois [28,30]. Na presença do catalisador NiPNb, esta é a via principal de HDO, com formação dos hidrocarbonetos aromáticos. Nessas vias, formam-se um mol de hidrocarboneto aromático e um mol de água, com o consumo de um mol de H₂ [30]. Pode ser interessante pensar que a segunda via de desidratação poderia ocorrer até sem um metal hidrogenante, no entanto, a ausência desse metal poderia favorecer as reações de repolimerização, interrompendo a transferência de massa e inibindo as reações de HDO.

Ressalta-se que as reações de HDO podem ocorrer tanto no fenol como em alquilfenóis, para a formação de hidrocarbonetos saturados ou aromáticos, via as etapas de HDO. Os hidrocarbonetos aromáticos podem ainda passar por etapas posteriores de alquilação com grupos CH₃ presentes no sistema para formar compostos com até 6 átomos de carbono. A presença de hexametilbenzeno entre os produtos da reação demonstra a ocorrência dessa via proposta. Além disso, as grandes estruturas de Ru ainda podem promover a hidrogenação desses hidrocarbonetos aromáticos em cicloalcanos.

Os hidrocarbonetos de cadeias lineares e ramificadas podem ser formados por meio da quimissorção desidrogenativa dos cicloalcanos, seguida das reações de cisão-β e isomerização esquelética [69–71]. Alternativamente, as reações de isomerização esquelética podem converter os ciclohexanos em ciclopentanos, tais como a formação do metilciclopentano a partir do ciclohexano [147]. A formação de um centro de carbono terciário pode facilitar a clivagem e a isomerização subsequente das ligações C–C, podendo abrir esses compostos cíclicos para produzir compostos de cadeia aberta [155]. As reações de desidrogenação podem ocorrer com a formação de olefinas após uma etapa de isomerização [156]. Essas reações podem ser

intensificadas pelas propriedades ácidas do NbOPO_4 ao ser combinadas com o Ru, que facilitam as etapas de desidrogenação necessárias para a criação dos carbocátions, que iniciam essas reações [27]. Em produtos com rendimentos de hidrocarbonetos similares, na presença do catalisador 4,6%Ru, o rendimento de compostos acíclicos foi 6 vezes superior ao rendimento obtido na presença do catalisador 4,8%Pd, indicando que o metal possui um grande efeito nestas reações. Adicionalmente, até os hidrocarbonetos dicíclicos podem passar por etapas de isomerização esquelética.

Nestas reações, uma das principais diferenças observadas na atividade catalítica entre os catalisadores de Pd e Ru está relacionada à formação do composto 1-propenilbenzeno. Este composto foi identificado apenas entre os produtos obtidos na presença do catalisador 4,8% Pd, indicando que este metal pode favorecer as etapas de desidrogenação do propilbenzeno, gerado a partir da rota de desoxigenação direta do 4-propilfenol [157–159]. A formação do 1-propenilbenzeno possibilita que as reações subsequentes de isomerização, que favorecem a produção do 1H-indeno. Este, por sua vez, pode reagir com grupos os CH_3 , acoplando-os em sua cadeia carbônica para em seguida passar por etapas de isomerização e levar a formação do naftaleno [158,160]. Tais hidrocarbonetos aromáticos podem ainda passar por etapas subsequentes de polimerização, promovendo a formação de coque pesado na superfície do catalisador 4,8%Pd [161]. Adicionalmente, outros caminhos reacionais, como os envolvendo o 4-etil-3-metilfenol, também podem contribuir para a formação desses compostos [159]. Esses hidrocarbonetos aromáticos (1H-indeno e naftaleno) podem ser hidrogenados para a formação dos cicloalcanos correspondentes. Nas reações de reuso, observou-se que, com a desativação do catalisador, o 1-propenilbenzeno foi detectado em maior proporção em relação aos outros hidrocarbonetos, fortalecendo essa via de polimerização proposta.

3.5 Reuso, balanço de massa e caracterizações pós-reação

3.5.1 Formação de coque e lixiviação dos metais

O reuso e a formação de coque no catalisador 4,8%Pd foi avaliado após as reações de HDO nas condições de 350 °C, 4 MPa de H_2 , 400 rpm por 4 horas, usando 2,0 g do catalisador

(esta reação foi apresentada no artigo publicado pelo autor [52]). O desempenho do catalisador foi avaliado em 3 reações consecutivas sem regeneração (apenas lavando o catalisador) e 2 reações regenerando o catalisador antes do uso (550 °C por 3 horas, temperatura selecionada a partir da curva TG do catalisador usado). Os produtos foram avaliados por CG-DIC e os catalisadores caracterizados por TG/DTG e ICP-OES, com os resultados apresentados na Figura 25. O catalisador utilizado foi previamente lavado com hexano, ciclohexano e acetato de etila, a fim de remover contaminantes solúveis, seguido de secagem a 120 °C para isolar o coque insolúvel.

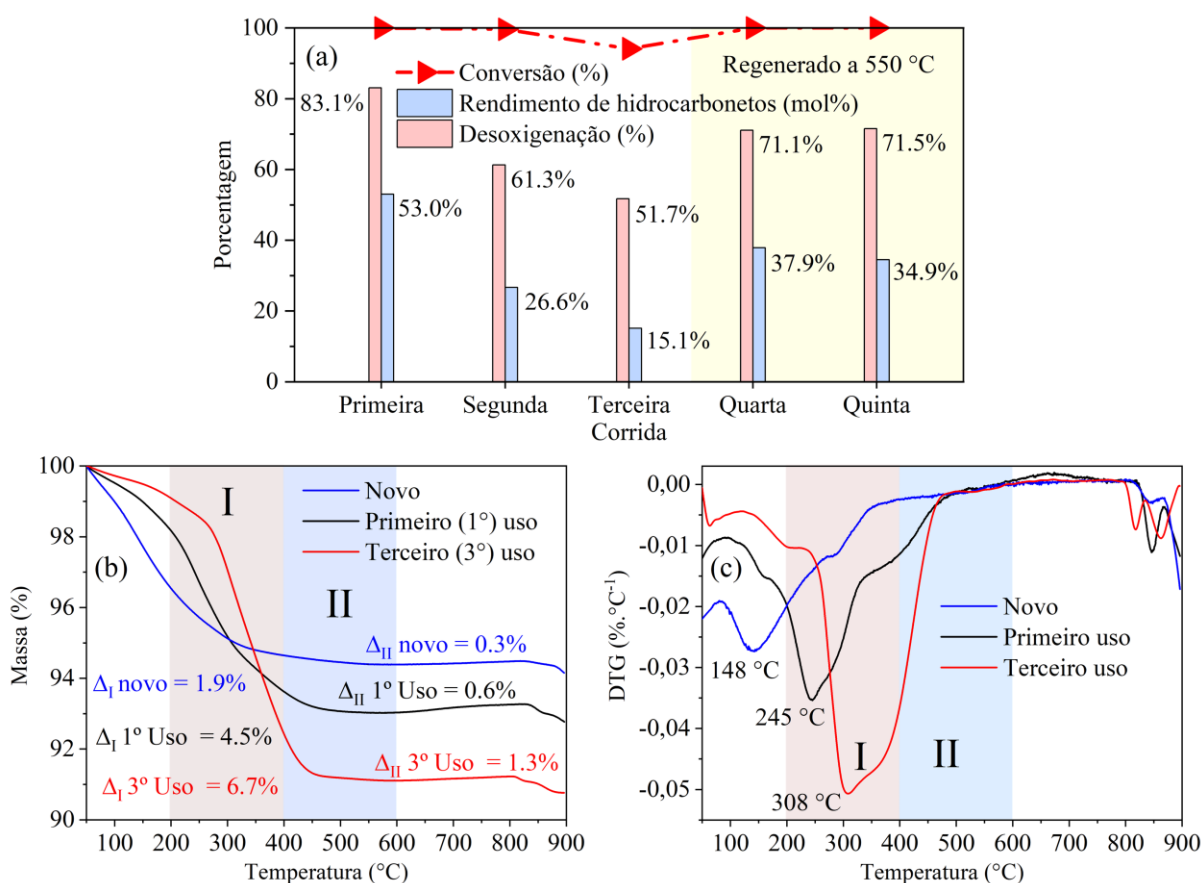


Figura 25. Reações de reuso do catalisador 4,8%Pd, com 3 usos consecutivos sem regeneração e 2 empregando a regeneração previa a 550 °C por 3 horas, e curvas TG e DTG do catalisador novo, usado 1 e 3 vezes nas reações de HDO do bio-óleo. Condições reacionais: 350 °C, 4 MPa de H₂, 400 rpm por 4 horas, usando 10,0 g de bio-óleo e 2,0 g do catalisador.

Ao realizar a reação de HDO do bio-óleo usando 2,0 g do catalisador 4,8%Pd nas condições de 350 °C, 4 MPa de H₂, 400 rpm por 4 horas, os resultados demonstraram a conversão completa do bio-óleo (100%), com grau de desoxigenação de 83,1% e rendimento de hidrocarbonetos de 53,0% ou 39,1% m/m (Figura 25a). No entanto, após o terceiro ciclo, empregando uma simples lavagem com acetato de etila, hexano e ciclohexano, seguida de secagem a 105 °C ao final de cada etapa, resultou em uma queda significativa do rendimento de hidrocarbonetos, que passou de 53,0% para 15,1%. Por outro lado, a conversão apresentou

redução de apenas 5,9%, de 100% para 94,1%, enquanto o grau de desoxigenação diminuiu de 83,1% para 51,7%. Após a primeira regeneração do catalisador (quarta corrida), realizada com o processo de calcinação a 550 °C durante 3 horas, a atividade de HDO foi parcialmente restaurada, resultando em um rendimento de hidrocarbonetos de 37,9% e grau de desoxigenação de 71,1%. Essa atividade manteve-se praticamente estável após uma segunda regeneração nas mesmas condições (quinta execução), com grau de desoxigenação semelhante e rendimento de hidrocarbonetos de 34,9%. No entanto, esse valor permanece inferior ao rendimento inicial (53,0%), possivelmente devido à lixiviação do Pd da superfície do catalisador, cujo conteúdo metálico diminuiu de 4,8% para 4,0% em massa após a quinta reutilização, conforme determinado pela análise de ICP-OES.

Para entender essa desativação, as análises de TG/DTG do catalisador novo e usado foram apresentadas nas Figura 25(b) e Figura 25(c). A curva TG do catalisador 4,8%Pd novo (Figura 25b) mostrou uma perda de massa de 1,9% na faixa de temperatura entre 200 °C e 400 °C, seguida por uma perda adicional de 0,3% entre 400 °C e 600 °C. Essas perdas de massa podem ser atribuídas à liberação dos compostos voláteis e à remoção de moléculas de H₂O da superfície do catalisador. A curva DTG correspondente ao catalisador novo (Figura 25c) confirmou esse evento em baixas temperaturas, evidenciado por um pico em 148 °C. Após a reação de HDO, a curva DTG revelou o aparecimento de um novo pico em torno de 245 °C. O catalisador utilizado apresentou uma perda de massa de 4,5% na faixa de 200-400 °C (região I) e de 0,6% entre 400-600 °C (região II), correspondentes à oxidação de coque mole e coque duro, respectivamente [162,163]. A comparação dessas perdas com as observadas para o catalisador novo indicou que 2,7% da massa do catalisador correspondeu a formação de coque mole e 0,3% de coque duro, equivalendo a 0,6% em massa de produtos sólidos formados a partir do bio-óleo de eucalipto destilado. Essa formação de coque é provavelmente decorrente da polimerização dos compostos aromáticos gerados durante as reações de HDO [157–159]. Após a terceira reutilização do catalisador, sem regeneração, os eventos de perda de massa intensificaram-se de forma significativa (Figura 25b). A perda de massa na fase I (200 a 400 °C) aumentou de 1,9% para 6,7%, enquanto na fase II (400 a 600 °C) passou de 0,3% para 1,3%. Além disso, o pico observado nas curvas DTG (Figura 25c) deslocou-se para 308 °C, sugerindo a formação de espécies carbonáceas mais refratárias. A análise das perdas em cada estágio permitiu determinar que, após o terceiro uso do catalisador sem regeneração, foram produzidos 4,8% em massa de coque mole e 1,0% em massa de coque duro. Esses resultados indicam um acúmulo progressivo de coque no catalisador a cada reutilização sem regeneração, confirmando as observações feitas anteriores.

Esses resultados sugerem que a formação de coque pode contribuir para a desativação das partículas de Pd antes do processo de regeneração. Essa desativação observada parece estar associada principalmente às reações de desidrogenação do propilbenzeno para 1-propenilbenzeno. Notavelmente, a fração molar de 1-propenilbenzeno aumentou de 0,8% para 3,6%, tornando-se o principal constituinte do produto no terceiro ciclo, sem a regeneração do catalisador. O 1-propenilbenzeno é suscetível às reações de ciclização, levando à formação de indeno, que subsequentemente pode originar o naftaleno [157,158]. Esses aromáticos bicíclicos têm potencial para polimerizar, formando materiais carbonosos que podem contribuir para a desativação do catalisador [161]. Esses resultados demonstram que a formação de coque pode promover a desativação rápida do catalisador, a qual pode ser parcialmente revertida pelo processo de calcinação. Contudo, esse processo também pode favorecer a lixiviação do Pd da superfície do catalisador (que reduziu de 4,8% para 4,0% em massa, após o quinto uso), constituindo outro fator da desativação dos catalisadores impregnados com Pd.

As curvas TG e DTG do catalisador 5,6%Ru novo e usado na reação de completa HDO do bio-óleo de eucalipto foram apresentadas na Figura 26. Ambas as curvas TG (Figura 26a) exibem comportamentos semelhantes, com um declínio significativo observado antes de 400 °C. Nas curvas DTG (Figura 26b), o pico referente ao catalisador novo ocorre em aproximadamente 101 °C, enquanto o pico do catalisador usado foi deslocado para 259 °C. A região de temperatura até 200 °C pode ser associada à volatilização das espécies adsorvidas na superfície do catalisador, enquanto a faixa entre 200 °C e 400 °C pode ser atribuída à oxidação das espécies de coque mole presentes no catalisador [162,163]. Adicionalmente, foi registrado um evento de ganho de massa em torno de 497 °C para o catalisador usado, esse fenômeno não é observado para o catalisador novo e pode indicar um aumento na quantidade de átomos de oxigênio na estrutura do catalisador, como nos sítios que podem ser vacâncias de oxigênio [164].

Com base nas diferenças de perda de massa entre 200 °C e 400 °C para os catalisadores novo e usado, o teor de coque mole gerado após a reação de HDO foi determinado em 0,9% em massa, sendo um valor consideravelmente baixo. Em relação ao bio-óleo empregado, o rendimento de produtos sólidos formados durante essa reação foi de 0,2% em massa. Esse baixo teor de coque evidencia a eficiência do catalisador nas reações de HDO, inibindo as reações de polimerização (tanto a partir das moléculas do bio-óleo, quanto de formação de coque), especialmente em uma abordagem na ausência de solventes. Quando comparado ao catalisador de 4,8%Pd, esse valor é bastante inferior (2,7% de coque leve e 0,3% de coque pesado, em massa), indicando que o catalisador de 5,6%Ru tem uma maior resistência a formação de coque, possivelmente em decorrência da maior atividade de hidrogenação.

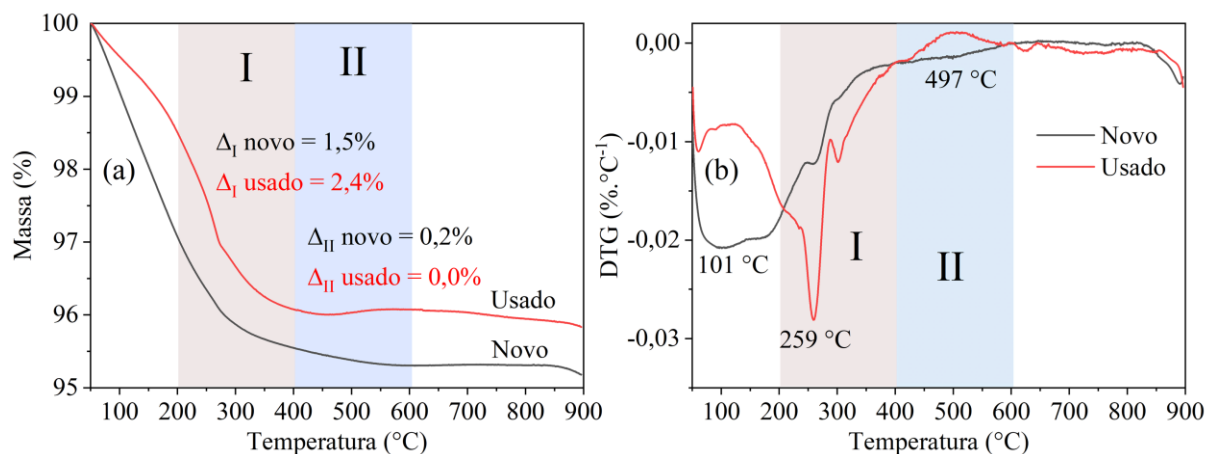


Figura 26. Curvas (a) TG e (b) DTG do catalisador 5,6%Ru novo e usado na reação para completa HDO do bio-óleo. Condições reacionais: 350 °C, 4 MPa de H₂, 400 rpm por 4 horas, usando 2,5 g do catalisador.

3.5.2 Balanço de massa e carbono na reação de completa HDO

O balanço de massa para a reação conduzida na presença de 2,5 g do catalisador 5,6%Ru para completa HDO constituiu em 33,3% em massa de água, 18,5% em massa de produtos gasosos, 0,2% em massa de coque mole, e aproximadamente 48,0% em massa de hidrocarbonetos líquidos (obtido por diferença). O balanço de carbono resultou em 64,5%, em razão da produção de compostos gasosos, tais como CH₄. Considerando a estrutura do 2,6-dimetoxifenol como composto modelo, é possível obter, teoricamente, 18,9% em massa de CH₄, 31,8% em massa de água e 49,4% em massa de ciclohexano, com rendimento de carbono de 66,3% na fração líquida. Em outras palavras, os rendimentos experimentais obtidos estão próximos dos valores teóricos previstos para a composição deste bio-óleo. Esses valores calculados desconsideram a massa de hidrogênio usado nas reações, em decorrência da dificuldade para medição do consumo de H₂, que precisa ser feito teoricamente, por meio de simulações.

3.5.3 Caracterização do catalisador 5,6%Ru pós-reação

Após a reação de completa HDO do bio-óleo derivado de eucalipto, realizada sob as condições de 10,0 g de bio-óleo, 2,5 g do catalisador 5,6%Ru, a 350 °C, 4 MPa de H₂, 400 rpm

durante 4 horas, o catalisador foi novamente caracterizado a fim de compreender as alterações estruturais decorrentes durante o processo reacional. Na Figura 27 foram apresentadas as micrografias de MET (Figura 27a, Figura 27b, Figura 27c), incluindo as imagens de HR-MET (Figura 27d, Figura 27e) e o DEAS (Figura 27f) do catalisador 5,6%Ru utilizado.

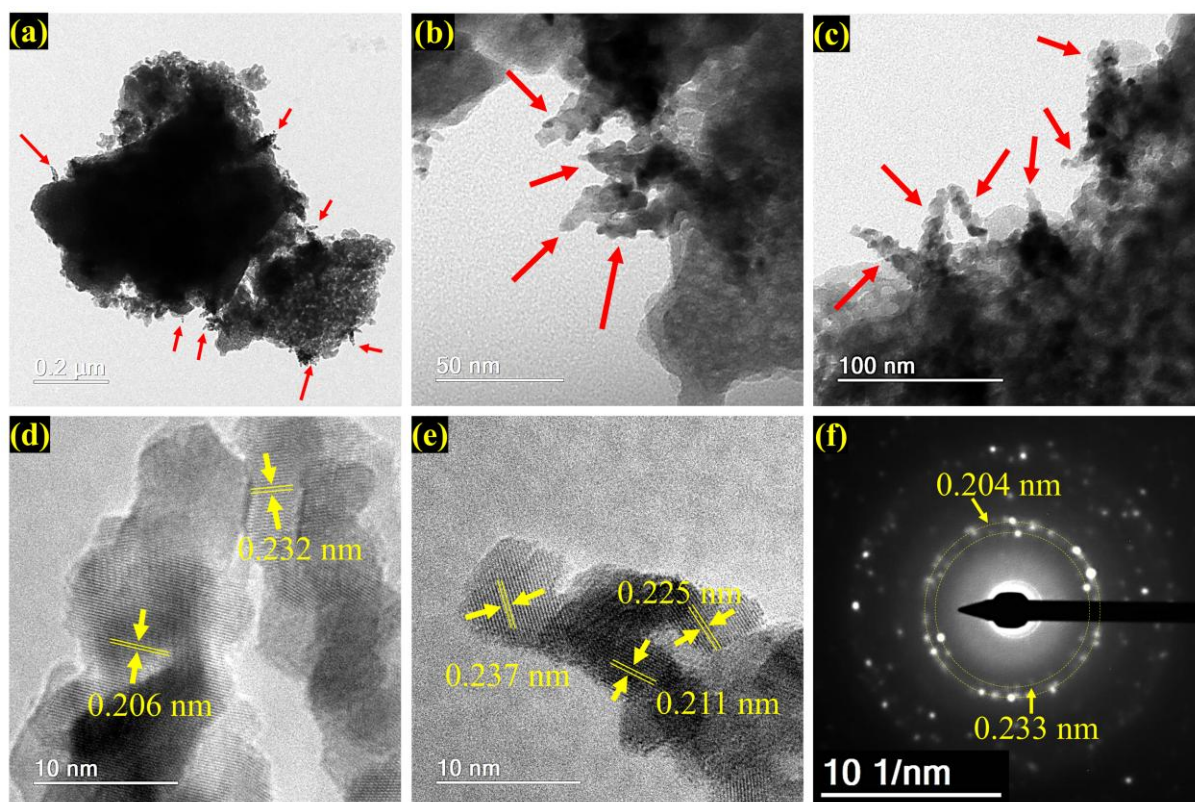


Figura 27. (a, b, c) Micrografias de MET, imagens de (d, e) HR-MET e (f) DEAS do catalisador 5,6%Ru após a reação de completa HDO do bio-óleo.

As imagens de MET (Figura 27) revelaram a presença de nanocristais com formas diferentes das observadas inicialmente para o RuO_2 no catalisador com 5,6% de Ru. Nas Figura 27(a, b, c) foram observadas estruturas semelhantes a tentáculos na superfície do catalisador usado. As imagens HR-MET (Figura 27d e Figura 27e) exibiram franjas de difração com valores de espaçamentos interplanares variando de 0,211 nm a 0,237 nm, dependendo da região medida. O padrão DEAS (Figura 27f) mostrou dois valores de espaçamentos interplanares, de 0,233 nm e 0,204 nm, correspondentes aos planos (100) e (101) de Ru^0 , respectivamente [165]. Esses resultados demonstraram a conversão do RuO_2 em Ru^0 durante as reações de HDO, confirmando que a redução realmente ocorreu *in situ*.

Os padrões de DRX do catalisador 5,6%Ru antes e após o uso foram ilustrados na Figura 28(a). Esses padrões revelaram que as reflexões associadas ao RuO_2 desaparecem após o processo de redução do catalisador durante a reação de HDO, com o surgimento de um novo

pico intenso no valor de 2θ de $40,0^\circ$, que pode ser associado a presença do plano (101) do Ru^0 . Esses resultados corroboram com os discutidos anteriormente nas análises de MET/DEAS. Adicionalmente, observou-se um pico de baixa intensidade no valor de 2θ de $38,3^\circ$, que pode ser atribuído ao plano (100) do Ru^0 . O aparecimento dos planos de reflexão do Ru^0 no catalisador utilizado confirma a ocorrência da redução *in situ* do catalisador durante as reações de HDO.

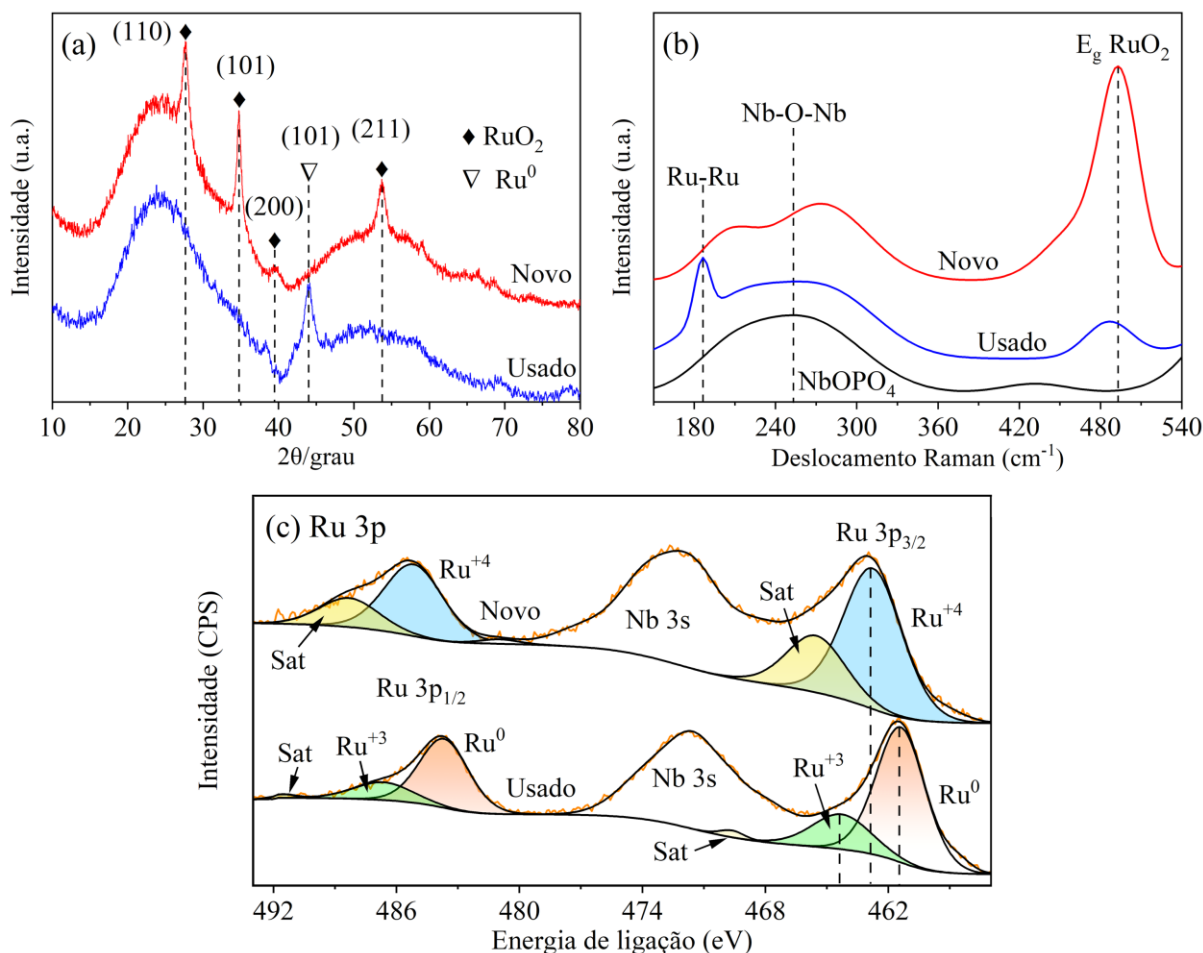


Figura 28. (a) Padrões de DRX, (b) espectros Raman e (c) espectros de alta resolução de XPS do Ru 3p obtidos na análise do catalisador 5,6%Ru antes e após a reação de completa HDO do bio-óleo.

Os espectros Raman dos catalisadores de 5,6%Ru, novo e usado, bem como do suporte NbOPO_4 , foram apresentados na Figura 28(b). Todos os espectros exibem uma banda em torno de 252 cm^{-1} que pode ser atribuída ao modo de estiramento da ligação Nb–O–Nb, característica do suporte de NbOPO_4 . Após a reação de HDO, o espectro Raman do catalisador utilizado revelou uma nova banda em 187 cm^{-1} , a qual pode ser associada ao modo de estiramento da ligação entre Ru–Ru [166,167]. Adicionalmente, uma banda residual foi observada em aproximadamente 486 cm^{-1} no espectro do catalisador usado, ausente no espectro do NbOPO_4 puro e intensa no espectro do catalisador 5,6%Ru (novo). Essa região geralmente pode ser

atribuída à presença das ligações Ru–O; contudo, como não foi detectado nenhum plano de difração correspondente ao RuO₂ nos padrões de DRX, essa ligação possivelmente não está relacionada a presença das estruturas iniciais do catalisador, indicando uma possível transformação.

Para avaliar a composição superficial e os estados eletrônicos do Ru no catalisador 5,6%Ru, novo e usado, foi realizada a análise de XPS. Os espectros de alta resolução para a região do Ru 3p foram apresentados na Figura 28(c). A análise da composição superficial revelou que a razão atômica Nb/Ru diminuiu de 5,7 para 5,3, indicando um aumento na concentração de Ru na superfície do catalisador após a reação de HDO. Além disso, a razão atômica O/(Nb + P + Ru) diminuiu de 2,6 para 2,5, sugerindo que o catalisador foi parcialmente reduzido durante o processo. Em contrapartida, a razão Nb/P permaneceu constante em 1,2, indicando que não houve uma modificação ou lixiviação destes elementos dos catalisadores.

A análise por FRX indicou que o conteúdo de Ru diminuiu de 5,6% para 5,5% em massa, no catalisador 5,6%Ru após ser usado, enquanto a massa de Nb passou de 47,9% para 47,1% após a reação de HDO do bio-óleo. Ao avaliar a razão atômica Nb/Ru, observou-se que ela permaneceu constante em 8,6, sugerindo que essa redução na massa dos metais possivelmente está relacionada à presença de coque depositado no catalisador, e não da lixiviação do Ru da superfície. Esses resultados corroboram com a análise de XPS e indicam que o catalisador apresenta uma excelente estabilidade estrutural sob as condições empregadas para os processos de HDO de compostos fenólicos.

O espectro de alta resolução do Ru 3p do catalisador 5,6%Ru novo (Figura 28c) revelou três picos com valores de BE de 463,1 eV, 472,3 eV e 485,4 eV, que podem ser atribuídos ao Ru 3p_{3/2}, Nb 3s e Ru 3p_{1/2}, respectivamente. A deconvolução desses picos sugere a presença do duplete spin-órbita do Ru⁴⁺ em 462,7 eV e 485,1 eV, com uma separação spin-órbita de 22,4 eV [168]. Além disso, seus satélites foram observados em 465,5 eV e 488,2 eV, com uma separação spin-órbita de 2,8 eV. Após a reação de HDO, os picos de Ru 3p_{3/2} e Ru 3p_{1/2} deslocaram-se para menores valores de BE, em 461,6 eV e 483,9 eV, respectivamente no catalisador 5,6%Ru (usado). Nesse catalisador, foi identificado um duplete spin-órbita do Ru⁰ em 461,3 eV e 483,6 eV, com separação spin-órbita de 22,3 eV [168]. Adicionalmente, outro duplete spin-órbita, associado à presença de Ru³⁺ foi observado em 464,2 eV e 486,5 eV, também com essa separação de 22,3 eV [168]. A razão atômica Ru⁰/Ru³⁺ no catalisador usado foi de 3,2, indicando que o catalisador foi reduzido *in situ*. Possivelmente, a banda Raman observada em torno de 486 cm⁻¹ pode estar relacionada à presença das ligações Ru^{δ+}–O das espécies Ru³⁺ [169]. Além disso, a presença desta espécie de Ru³⁺ pode sugerir que o próprio metal pode ter

promovido as reações de desoxigenação, a partir da adsorção dos compostos fenólicos pelo oxigênio que se mantém conectado a este metal. Esse efeito pode ser o responsável por favorecer eficientemente as reações de desoxigenação dos compostos fenólicos. Os resultados obtidos pelas análises de MET, DRX, Raman e XPS confirmam que o catalisador passou por um processo de redução *in situ*, evidenciada pelo desaparecimento do RuO_2 e pela formação de Ru^0 , demonstrando mudanças estruturais e ainda que a etapa de redução previa pode ser removida destes processos. Adicionalmente, essas caracterizações também sugerem que o Ru pode participar das reações de desoxigenação dos compostos fenólicos, além de promover as reações de hidrogenação e hidrogenólise.

3.6 Conclusões do capítulo

Neste capítulo foram desenvolvidos três catalisadores de paládio, rutênio e níquel impregnados em fosfato de nióbio, e avaliados nas reações de desoxigenação do bio-óleo destilado de eucaliptos. O catalisador Ru/NbOPO_4 apresentou uma formação inédita de nanocristais de RuO_2 com diferentes morfologias, incluindo nanobastões e nanoestrelas. Por outro lado, o catalisador NiPNb exibiu uma elevada dispersão metálica, sugerindo até a presença de átomos isolados. As reações de HDO do bio-óleo na presença do catalisador Pd/NbOPO_4 demonstraram que temperaturas mais elevadas (350 °C) favoreceram as reações de desoxigenação dos compostos fenólicos metoxilados. As reações de hidrogenação do anel aromático demonstraram serem mais eficientes nas condições de 300 °C sob altas pressões de H_2 (3-4 MPa). Por outro lado, as reações de transalquilação foram favorecidas nas condições de altas temperaturas (350 °C) e baixas pressões de H_2 (1-2 MPa). Entre os catalisadores testados, o catalisador com o maior conteúdo de Ru (5,6% em massa) foi o mais ativo nas reações de HDO dos compostos fenólicos presentes no bio-óleo, obtendo-se rendimentos de 48,0% em massa de hidrocarbonetos saturados. Por outro lado, quando usados conteúdos mais baixos de Ru (0,5% em massa) teve-se a formação preferencial de alquilfenóis, com rendimento fenólico de 68,4% em massa. As reações de HDO do bio-óleo, na presença dos catalisadores a base de nióbio, resultaram majoritariamente em hidrocarbonetos cicloalcanos, com cadeia carbônica na faixa entre C_6 e C_9 , sendo inadequados para aplicação direta como SAF

(hidrocarbonetos leves) ou biogasolina (de baixa octanagem), sugerindo a necessidade de processos adicionais de (trans)alquilação.

4 HIDRODESOXIGENAÇÃO DO LÍQUIDO DA CASCA DA CASTANHA-DE-CAJU

4.1 Introdução

A biomassa representa uma interessante alternativa para a substituição parcial dos derivados do petróleo, contribuindo para a mitigação dos efeitos das mudanças climáticas. Abrangendo uma variedade de resíduos agrícolas e subprodutos da indústria alimentícia, esse recurso oferece vantagens significativas para aplicações industriais. A utilização de matérias-primas residuais proporciona uma excelente relação custo-benefício em comparação com outras matérias-primas convencionais, o que torna os processos ainda mais viáveis. Entre as diversas matérias-primas residuais, o líquido da casca da castanha-de-caju (LCC) tem um grande potencial para diversificar a matriz energética brasileira. Como subproduto da indústria do processamento da castanha-de-caju, o LCC pode ser extraído das cascas por meio de um processo de torrefação [170]. Nesse processo, o ácido anacárdico é convertido em cardanol a partir das reações de descarboxilação, resultando na liberação de CO₂. Esse gás proporciona o aumento da pressão interna da casca, levando à sua ruptura para a subsequente liberação da castanha [68,171]. A castanha-de-caju é constituída tipicamente por 55-65% em massa de casca e 35-45% em massa de castanha, com o LCC correspondendo a 15-30% da massa da casca [171]. Em 2022, a produção global estimada de castanhas-de-caju atingiu aproximadamente 2,5 milhões de toneladas [172]. Mesmo que essa quantidade seja pequena quando comparada a demanda por biocombustíveis, a integração desta matéria-prima pode promover a diversificação da matriz energética brasileira e ainda gerar renda e empregos para o norte e nordeste do Brasil.

A composição típica do LCC, derivado do processo de torrefação, consiste majoritariamente em três compostos fenólicos: cardanol (68-94%), cardol (4-22%) e metilcardol (1-5%), sendo denominado técnico [68,171,173–176]. Esses compostos são caracterizados pela presença de núcleos fenólicos ligados a uma cadeia alifática composta por 15 átomos de carbono, com o número de insaturações que podem variar entre 0 e 3 ligações. Em consequência destas ligações duplas, quando o LCC é submetido a um processo de aquecimento, em temperaturas moderadas (>180 °C), as reações de oligomerização podem

aumentar significativamente sua viscosidade, gerando compostos extremamente pesados [177]. Como esses compostos são grandes e têm propensão à oligomerização, o seu uso direto como biocombustível necessita de processos prévios de *upgrading*, como a conversão do LCC em hidrocarbonetos via as reações de HDO.

A Tabela 6 apresenta uma visão geral dos estudos de *upgrading* do LCC, conforme relatado na literatura. Esses estudos descrevem o uso de vários catalisadores para a conversão dos compostos fenólicos em hidrocarbonetos. No entanto, nenhum desses trabalhos relatou uma desoxigenação completa, destacando as complexidades associadas ao uso dos compostos fenólicos. Para atingir esse objetivo, o presente trabalho avaliou a eficácia do catalisador Ru/NbOPO₄ para a HDO do LCC.

Tabela 6. Trabalhos da literatura que reportam o melhoramento do LCC.

N	Cat.	Condições reacionais	Conv (%)	Hidrocarbonetos		Ref
				Sel (%)	Rend (%)	
1	Ni/NiO	300 °C, 7 MPa de H ₂ por 5 h	100	-	59	[178]
2	Pd/C	300 °C, 4 MPa de H ₂ por 10 h	98	92	-	[68]
3	Pd/MOR	450 °C, 20 mL/min de H ₂ por 2 h	97	-	35	[179]
4	Co/MOR	450 °C, 20 mL/min de H ₂ por 2 h	98	-	36	[179]
5	HZSM-5	525 °C e 7,7 catalisador/LCC	82	-	47	[172]

Cat. – Catalisador; Conv – Conversão; Sel – Seletividade; Rend – Rendimento; Ref – Referência.

Neste capítulo, foi avaliado o uso dos grandes nanocristais de RuO₂, com formas de nanobastões, agulhas e nanoestrelas, suportados em NbOPO₄ (Ru/NbOPO₄), reduzidas *in situ*, nas reações de HDO do LCC para obtenção de hidrocarbonetos. O catalisador demonstrou uma excelente atividade de HDO, alcançando uma completa conversão e desoxigenação dos compostos fenólicos. As caracterizações do catalisador após a reação confirmaram a redução *in situ* dos nanocristais de RuO₂, obtendo-se grandes estruturas de Ru⁰. Os resultados das análises sugerem que expansões da rede dos nanocristais de Ru⁰ podem ter contribuído para o aumento da atividade catalítica do Ru/NbOPO₄.

4.2 Caracterização dos catalisadores de Ru/NbOPO₄

As caracterizações dos catalisadores com diferentes teores de Ru foram apresentados na sessão “3.2.2”, sendo aqui complementadas com os espectros de alta-resolução de XPS dos catalisadores 1,4%Ru, 2,4%Ru e 4,6%Ru, apresentados na Figura 29.

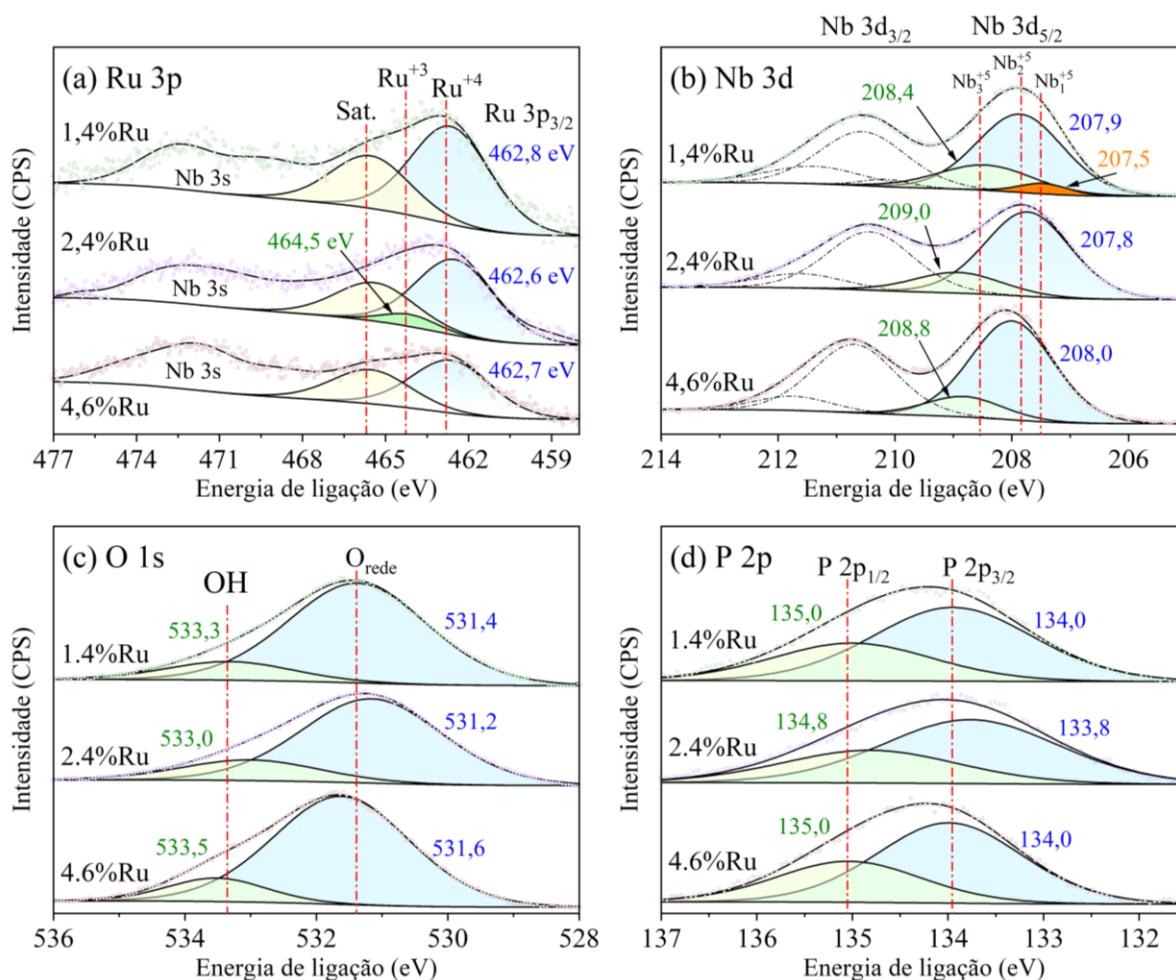


Figura 29. Espectros de alta resolução de XPS do (a) Ru 3p, (b) Nb 3d, (c) O 1s e (d) P 2p dos catalisadores com conteúdo de Ru entre 1,4% e 4,6% em massa.

Na deconvolução do espectro de alta resolução do Ru 3p apresentado na Figura 29(a), foram identificados dois picos característicos em todos os catalisadores, exibindo valores de BE de 462,6-462,8 eV e 465,6-465,7 eV, que podem ser atribuídos ao RuO₂ e ao seu pico satélite correspondente, respectivamente [168]. Foi registrada uma divisão spin-órbita de 2,9 eV entre os picos do RuO₂ e o satélite, alinhando-se com os valores da literatura [168]. Além disso, um pico em BE de 464,5 eV foi observado no catalisador 2,4%Ru, sugerindo a presença de RuCl₃ residual [168]. O deslocamento observado para valores mais baixos de BE no

catalisador 2,4%Ru pode ser atribuído à presença das espécies de cloreto, que podem aumentar a densidade de elétrons no Ru [180]. Além disso, uma ligeira diferença na BE pode ser observada em todos os catalisadores, possivelmente devido ao aumento do conteúdo de Ru. Consequentemente, as variações na densidade eletrônica das espécies de Ru podem impactar diretamente nos perfis TPR-H₂ dos catalisadores (Figura 15d) e, subsequentemente, modificar as temperaturas de redução do Ru⁴⁺ em Ru⁰ [180]. Essas descobertas corroboram com as análises de TPR discutidas anteriormente.

A Figura 29(b) ilustra o duplete spin-órbita do Nb 3d_{5/2} e Nb 3d_{3/2} dos catalisadores contendo entre 1,4% e 4,6% em massa de Ru. Os valores de BE observados para Nb 3d_{5/2} nos catalisadores 1,4%Ru, 2,4%Ru e 4,6%Ru foram 208,0 eV, 207,8 eV e 208,1 eV, respectivamente. Após o processo de deconvolução foram observados três picos distintos, correspondendo as espécies de Nb⁵⁺ com diferentes densidades eletrônicas [115]. Esses picos foram observados nos valores de BE de 207,5 eV (Nb₁⁵⁺), 207,8-208,0 eV (Nb₂⁵⁺) e 208,4-209,0 eV (Nb₃⁵⁺). Notavelmente, a espécie Nb₁⁵⁺ exibiu a maior densidade eletrônica e foi observada na presença do catalisador 1,4%Ru, perto de 207,5 eV. Em contraste, a espécie com a menor densidade eletrônica, Nb₃⁵⁺, foi detectada no catalisador 2,4%Ru, apresentando uma BE de 209,0 eV. Em todos os catalisadores, a espécie principal foi Nb₂⁵⁺, observada na faixa de BE de 207,8-208,0 eV. Essas espécies podem estar sujeitas a deslocamentos com base no aumento do conteúdo de Ru e pela presença do Cl, que impacta em valores mais baixos de BE [180].

Os espectros de alta resolução de XPS do O 1s (Figura 29c) dos catalisadores exibiram dois picos distintos, com valores de BE entre 531,2-531,6 eV e 533,0-533,5 eV. Esses picos indicam a presença de O_{rede} e dos sítios OH superficiais nos catalisadores [115]. Não foram observados picos entre 531,9 e 532,4 eV, uma faixa normalmente associada a presença de espécies de oxigênio adsorvido nas possíveis O_v, como os sítios ácidos de Lewis [115]. Essa ausência é consistente com os resultados observados nas análises de quimissorção de piridina. Além disso, os espectros P 2p dos catalisadores, ilustrados na Figura 29(d), demonstraram a presença de duplete spin-orbita do P 2p_{3/2} e P 2p_{1/2}, localizados nos valores BE de 133,8-134,0 eV e 134,8-135,0 eV, respectivamente. Esse valor de BE confirma a existência de grupos fosfato na superfície dos catalisadores [115].

4.3 Caracterização do líquido da casca da castanha-de-caju (LCC)

O líquido da casca da castanha-de-caju (LCC) utilizado neste trabalho, foi doado pela Cashol Resibras – Indústria Brasileira de Castanhas, caracterizado com viscosidade de Brookfield de 460 mPa.s e densidade a 25 °C de 0,957 g/cm³. A composição molar e as estruturas dos principais constituintes do LCC foram apresentadas na Figura 30. Os resultados foram coerentes com o LCC técnico reportado na literatura, com uma única exceção da presença de 2,4% do 3-heptadecilfenol [68], que possivelmente pode ser um produto das reações secundárias ocorridas durante o processo de torrefação das castanhas-de-caju. Neste LCC, o metil-cardol corresponde a 1,6% da fração molar de toda a composição.

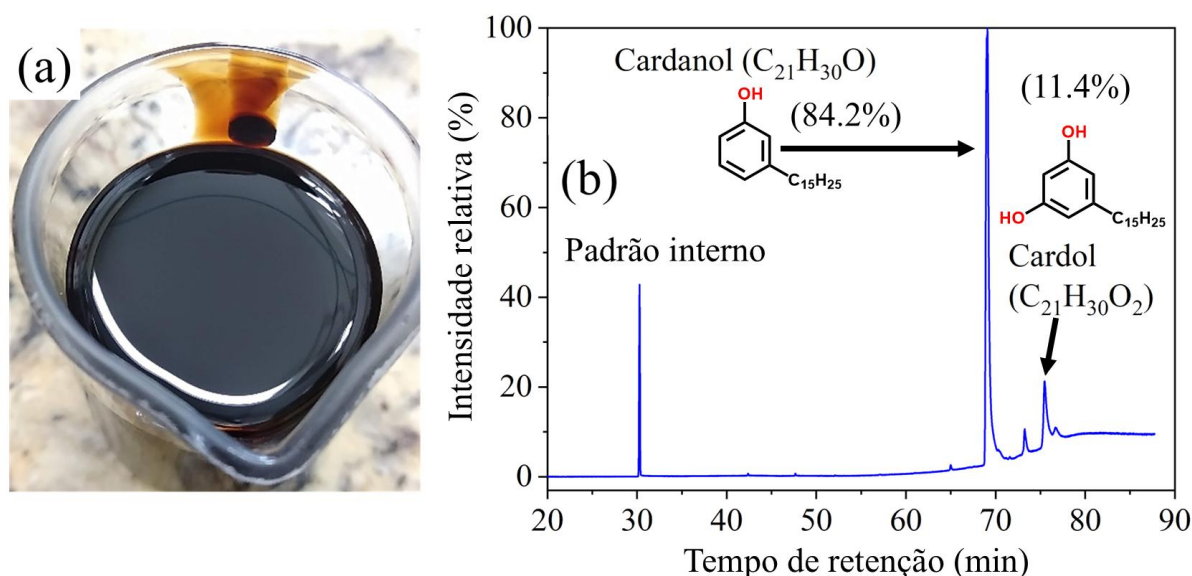


Figura 30. (a) Foto e (b) cromatograma de CG-EM do líquido da casca da castanha-de-caju com as frações molares dos principais constituintes usados nas reações de hidredesoxigenação na presença dos catalisadores de Ru/NbOPO₄.

A análise elementar do LCC mostrou que a matéria-prima tem um teor de 83,2% em massa de carbono, 10,9% em massa de hidrogênio e 5,9% em massa de oxigênio, com a razão atômica entre H/C e O/C de 1,56 e 0,05, respectivamente. O PCI desta matéria-prima foi de 38,8 MJ/kg e a sua fórmula molecular média foi determinada como C_{21,1}H_{32,9}O_{1,1} e a massa molecular média de 303,6 g/mol.

4.4 Reações de hidrodesoxigenação (HDO)

As reações HDO do LCC foram realizadas em um reator em batelada usando as condições de: 350 °C de temperatura, 5 MPa de pressão inicial de H₂ e velocidade de agitação de 400 rpm por durante 4 horas. Cada reação foi realizada usando 10,0 g de LCC puro, ou seja, uma abordagem sem solventes, misturado apenas ao catalisador. Ressalta-se que os catalisadores foram reduzidos durante a própria reação, processo que pode ocorrer conforme confirmado pela análise de TPR-H₂ (Figura 15d), e que consequentemente eliminou a etapa de ativação previa dos catalisadores. Na Figura 31 foram apresentadas as fotos dos produtos obtidos nas reações de HDO do LCC, juntamente das caracterizações dos produtos por FTIR, TG, resultados de conversão e rendimento, e o diagrama de Van Krevelen do LCC e dos produtos de HDO.

Na reação conduzida na presença do suporte de NbOPO₄, o produto obtido não apresentou evidências da atividade de HDO, resultando em um produto viscoso com características de oligomerização (Figura 31b) e, portanto, não foi incluído no escopo deste trabalho. No entanto, o espectro FTIR foi fornecido no apêndice (Figura A2) para referência e foi comparado ao espectro do produto obtido na ausência de catalisadores. Em contraste, os produtos das reações realizadas com os catalisadores 1,4%Ru (Figura 31c), 2,4%Ru (Figura 31d) e 4,6%Ru (Figura 31e) demonstraram características diferentes do produto de oligomerização. Esses produtos exibiram menor viscosidade e maior fluidez. Notavelmente, à medida que o conteúdo de Ru aumentou para 4,6% em massa, o produto resultante tornou-se translúcido, com uma tonalidade mais clara, diferenciando-se dos produtos observados anteriormente (Figura 31e), particularmente em comparação com o LCC (Figura 31a).

Para avaliar as reações de HDO do LCC com diferentes conteúdos de Ru nos catalisadores, os espectros FTIR dos produtos da reação foram apresentados na Figura 31(f). Inicialmente, a análise de FTIR revelou as bandas características do LCC, associadas aos estiramentos das ligações O-H em 3329 cm⁻¹, C=C de anéis aromáticos em 1589 cm⁻¹ e C-O de fenóis em 1153 cm⁻¹ [148]. Essas bandas indicaram a presença dos grupos fenólicos presentes no LCC. À medida que as reações de HDO progrediram, observou-se uma redução na intensidade das bandas correspondentes aos estiramentos das ligações O-H, C=C e C-O. Nos produtos obtidos na presença dos catalisadores 2,4%Ru e 4,6%Ru, essas bandas tornaram-se quase indetectáveis, sugerindo que um maior conteúdo de Ru pode promover eficientemente as

reações de HDO do LCC. O desaparecimento das bandas relacionadas às ligações O-H e C-O sugere a ocorrência das etapas de desoxigenação. Por outro lado, a perda da banda de C=C pode ser atribuída às reações de hidrogenação dos anéis aromáticos. Além disso, observou-se um aumento na intensidade das bandas associadas ao estiramento da ligação C-H, localizadas próximo de 2920 cm^{-1} e 2851 cm^{-1} [148]. Esse aumento na intensidade sugere a formação de hidrocarbonetos durante o processo de HDO.

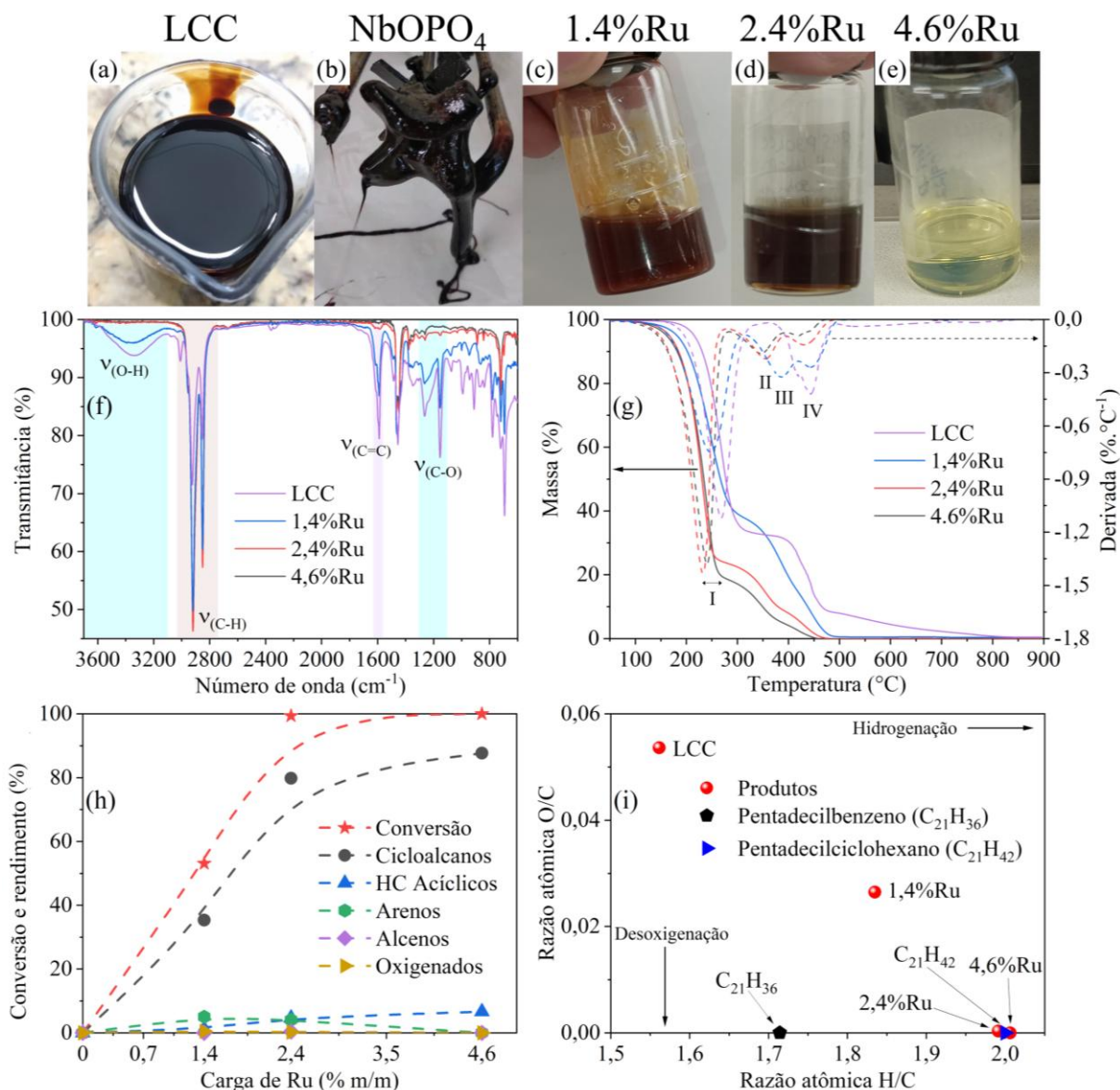


Figura 31. (a) Fotografia do LCC e dos produtos de HDO obtidos na presença dos catalisadores de (b) NbOPO₄, (c) 1,4%Ru, (d) 2,4%Ru e (e) 4,6%Ru; (f) espectros de FTIR e (g) curvas TG/DTG do LCC e dos produtos de HDO; (h) conversão e rendimento em função do teor de Ru; e (i) diagrama de Van Krevelen do LCC, dos produtos de HDO e dos compostos modelo. Condições reacionais: 350 °C, 5 MPa de H₂, 400 rpm, 4 h, utilizando 10,0 g de LCC e 1,0 g de catalisador.

As curvas TG e DTG, obtidas em fluxo de N₂, podem fornecer informações interessantes sobre os eventos de perda de massa associados aos componentes presentes no LCC e nos

produtos de HDO, conforme ilustrado na Figura 31(g). No LCC, dois eventos distintos de perda de massa foram identificados na análise de TG/DTG. O primeiro evento (I) ocorreu em aproximadamente 269 °C com uma perda de massa de 67,7%, enquanto o segundo evento (IV) foi observado em 444 °C com uma perda de massa de 24,2% do LCC, essa maior perda de massa no evento 1 pode ser relacionada a maior contribuição do cardanol [181]. Por outro lado, na temperatura de 500 °C, a massa restante no LCC foi de 7,9%, o que pode corresponder à presença de compostos mais pesados, tais como oligômeros e polímeros, formados durante esse processo de aquecimento [177].

Na avaliação dos produtos de HDO obtidos na presença dos catalisadores de Ru (Figura 31g), observou-se uma redução significativa na intensidade do evento IV, juntamente com o surgimento de um novo evento em torno de 387 °C (evento III), o qual foi deslocado para 346 °C (evento II) com o aumento do conteúdo de Ru nos catalisadores. Além disso, o evento I apresentou um deslocamento de 269 °C no LCC para aproximadamente 235 °C, à medida que o conteúdo de Ru foi elevado para 4,6% em massa. A 500 °C, a massa residual do produto obtido com o catalisador 1,4%Ru foi de 0,5% em massa. Para conteúdo mais elevados de Ru, observou-se a redução completa da massa residual para 0%. No produto obtido com o catalisador 4,6%Ru, o primeiro evento apresentou um pico em aproximadamente 232 °C, associado a uma perda de massa de 81,7%, enquanto o segundo evento foi observado em 346 °C, com uma perda de massa de 13,8%. Notavelmente, a 457 °C, a massa residual desse produto atingiu 0%, valor consideravelmente inferior a massa do LCC na mesma temperatura (31,0%). Esses resultados indicam que o aumento do conteúdo de Ru nos catalisadores promoveu a conversão dos compostos fenólicos em produtos mais leves, inibindo as reações de oligomerização do LCC, que normalmente resultam na formação de produtos mais pesados (oligômeros e polímeros).

As curvas de conversão e rendimento dos produtos de HDO em função do conteúdo de Ru nos catalisadores foram representadas na Figura 31(h). A reação utilizando o catalisador 1,4%Ru alcançou 53,2% da conversão dos compostos fenólicos do LCC. O rendimento dos cicloalcanos neste produto foi de 35,3%, arenos de 5,0% e hidrocarbonetos acíclicos (lineares e ramificados) de 1,2%. Na presença do catalisador 2,4%Ru, a conversão aumentou significativamente para 99,4%, produzindo 79,8% de cicloalcanos, 4,0% de arenos, 4,7% de hidrocarbonetos acíclicos e 0,4% de alcenos. E em seguida, com o aumento do conteúdo de Ru para 4,6% em massa, foi alcançada uma conversão de 100%, com rendimento de 87,7% de cicloalcanos e 6,7% de hidrocarbonetos acíclicos. Estes resultados confirmam que um maior conteúdo de Ru no catalisador pode promover eficientemente a conversão dos compostos

fenólicos em hidrocarbonetos. A predominância dos cicloalcanos nos produtos sugere uma preferência pelas vias de hidrogenação durante as reações de HDO, o que provavelmente pode ser atribuído às maiores estruturas de Ru. O trabalho realizado por Nelson *et al.* (2015) apoia essa observação, indicando que as grandes estruturas de Ru facilitam as reações de hidrogenação dos compostos aromáticos e, ao mesmo tempo, inibem as reações de hidrogenólise, devido às maiores barreiras energéticas [25].

A ausência de compostos oxigenados, tais como álcoois ou cetonas, entre os produtos da reação destaca a eficiência excepcional dos catalisadores Ru/NbOPO₄ nas reações de HDO. O único produto oxigenado identificado foi o metil-cardanol, resultante da desidroxilação do metil-cardol. Essa eficiência notável pode ser atribuída à presença dos sítios Nb⁵⁺, que, em condições redutoras, promovem significativamente a adsorção dos compostos fenólicos pelo oxigênio, e reduz a barreira energética para a clivagem das ligações C-O [11,30]. Esses resultados sugerem que a combinação dos sítios Nb⁵⁺ com as grandes estruturas de Ru podem otimizar ainda mais a eficiência de HDO, facilitando a conversão dos compostos fenólicos em cicloalcanos.

As proporções atômicas de H/C e O/C do LCC e dos produtos de HDO foram apresentadas no diagrama de Van Krevelen na Figura 31(i). Conforme discutido anteriormente, um aumento no conteúdo de Ru impregnado no suporte NbOPO₄ promoveu eficientemente as reações de desoxigenação e hidrogenação para produzir cicloalcanos a partir do LCC. Nessas reações, foram observadas alterações nas proporções atômicas de O/C e H/C, indicando a remoção do oxigênio e a saturação dos anéis aromáticos presentes nos compostos fenólicos. Nas condições para a completa HDO, na presença do catalisador 4,6%Ru, a proporção atômica de O/C atingiu 0, enquanto a proporção atômica de H/C aumentou para 2,01. Esses valores obtidos fortalecem que o pentadecilciclohexano (C₂₁H₄₂) é o produto majoritário formado a partir da HDO do LCC, na presença do catalisador Ru/NbOPO₄ com um conteúdo de Ru superior a 1,4% em massa. Esses resultados indicam que as reações de HDO ocorreram predominantemente por vias que favoreceram a hidrogenação do anel aromático. Além disso, o PCI aumentou de 38,8 MJ/kg no LCC para 43,6 MJ/kg no produto de HDO, sugerindo sua aplicação como um possível biocombustível.

Os rendimentos obtidos nas reações HDO do LCC utilizando várias massas dos catalisadores 1,4%Ru (2,5 g), 2,4%Ru (1,7 g) e 4,6%Ru (1,0 g), foram reportados na Figura 32(a). Cada quantidade de catalisador foi projetada para fornecer aproximadamente 40 mg ± 5 mg de Ru por reação. Essa metodologia foi empregada para avaliar a eficiência dos catalisadores com diferentes conteúdos de Ru e até avaliar como as estruturas poderiam afetar

o rendimento de produtos, ao manter constante a massa de Ru usada nas reações. Além disso, foi apresentada uma análise comparativa dos produtos obtidos com 2,5 g dos catalisadores 1,4%Ru e 4,6%Ru.

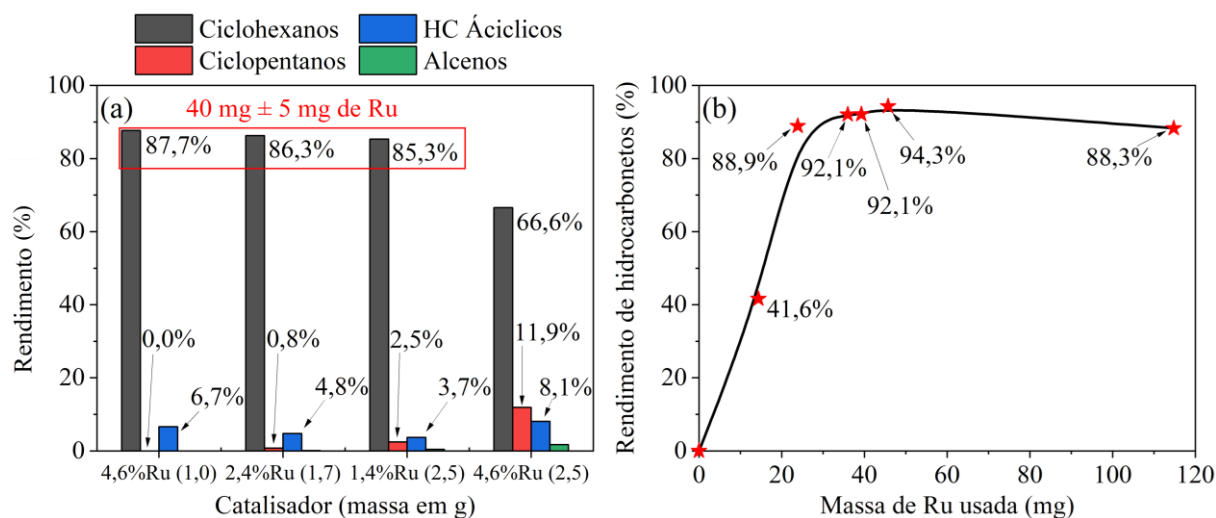


Figura 32. Efeitos do (a) conteúdo de Ru nas reações de HDO usando aproximadamente 40 mg $\pm$ 5 mg de Ru por reação e do (b) efeito da massa de Ru no rendimento de hidrocarbonetos. Condições reacionais: 350 °C, 5 MPa de H₂, 400 rpm por 4 horas.

Com base nos dados apresentados na Figura 32(a), todos os catalisadores demonstraram uma alta capacidade de promover as reações de HDO do LCC, alcançando conversões completas em hidrocarbonetos, predominantemente cicloalcanos. Ao comparar os produtos com quantidades semelhantes de massa de Ru utilizada (40 mg) em cada reação, os rendimentos de cicloalcanos foram similares, com uma média de 86,4%. Esses resultados sugerem que todos os catalisadores possuem atividades comparáveis nessas reações de HDO, independentemente de suas variações estruturais iniciais e do conteúdo de Ru impregnado.

Foram observadas pequenas diferenças na análise dos produtos das reações na presença da mesma massa de Ru (Figura 32a). Nestas reações, observou-se um aumento no rendimento de cicloalcanos com anéis de 5 membros, de 0,0% para 2,5%, à medida que a massa dos catalisadores usados aumentou de 1,0 para 2,5g. Esses resultados sugerem que essas reações são favorecidas com o aumento da quantidade de sítios ácidos de Brønsted no sistema catalítico, que promovem as reações de isomerização esquelética dos ciclohexanos [147,182]. Simultaneamente, o rendimento dos compostos de cadeia aberta (HC acíclicos) aumentou de 3,7% para 6,7% à medida que o conteúdo de Ru aumentou de 1,4% para 4,6% no catalisador. Este aumento no rendimento dos compostos de cadeia aberta pode ser atribuído a uma maior quantidade de sítios de Ru [73], que pode promover a etapa de quimissorção desidrogenativa

[27] e facilitar a clivagem das ligações C-C, por meio das reações de cisão- β , catalisadas pelos sítios ácidos [69,72], formando, em última instância, produtos acíclicos.

Ao aumentar a massa do catalisador 4,6%Ru, de 1,0 para 2,5 g, notou-se um aumento do rendimento de ambos os produtos, ciclopentanos e HC acíclicos, comportamento similar quando comparado com efeito do conteúdo de Ru usando 2,5 g dos catalisadores (1,4%Ru e 4,6%Ru). Esses resultados demonstraram um efeito sinérgico entre o aumento da quantidade de sítios ácidos e o conteúdo de Ru no catalisador, sugerindo que a combinação desses sítios pode favorecer as etapas de isomerização e abertura de anel. Adicionalmente, a formação de 1,7% de olefinas no produto obtido com 2,5g do catalisador 4,6%Ru sugere que as etapas de abertura do anel são favorecidas na presença do Ru.

Além disso, o gráfico de rendimento em função da massa de Ru da Figura 32(b) demonstrou que o aumento da massa de Ru usada nas reações de HDO pode resultar em maiores rendimentos de hidrocarbonetos, exibindo uma tendência uniforme, independente do catalisador usado, o que reforça as observações anteriormente mencionadas. No entanto, quando a massa de Ru excede os níveis ideais, os rendimentos de hidrocarbonetos tendem a diminuir. Esse declínio pode ser atribuído à formação dos produtos gasosos, resultantes das reações de hidrogenólise catalisadas pelo Ru [73] ou pelas reações de cisão- β , catalisadas pelos sítios ácidos do suporte [69,72].

4.4.1 Caminhos reacionais para HDO do LCC

As vias de reação propostas para a HDO do LCC foram ilustradas na Figura 33. Para maior clareza, o cardol foi utilizado como composto inicial e apenas os principais produtos foram representados nesta figura. A escolha do cardol teve como motivo demonstrar que ele pode ser convertido no cardanol por meio das reações de desidroxilação. Além disso, ressalta-se que as reações de hidrogenação das ligações duplas da cadeia alifática foram excluídas desta ilustração, uma vez que estas reações ocorrem em baixas temperaturas e são as primeiras a ocorrerem, o que inibe a polimerização do LCC [183].

Em etapa seguinte, o pentadecilciclohexano pode ser submetido as reações de isomerização esquelética, na presença dos sítios ácidos de Brønsted do suporte de NbOPO₄, produzindo o hexadecilciclopentano [182]. Ambos os hidrocarbonetos cíclicos podem ainda passar pelas reações de abertura de anel, que são intensificadas pela presença do Ru [27,73]. Essa reação pode favorecer a formação de olefinas ou de carbocátions, e as cargas geradas nesta etapa podem deslocar-se ao longo da cadeia carbônica [71]. Esse deslocamento facilita a formação de vários compostos por meio das reações de isomerização esquelética [71]. Os novos carbocátions ou olefinas resultantes têm o potencial de serem hidrogenados, produzindo os hidrocarbonetos saturados correspondentes, ou serem craqueados por meio das reações de cisão-β e hidrogenólise, o que pode resultar na geração de hidrocarbonetos menores e produtos gasosos, como o metano (CH₄).

4.4.2 Caracterização dos produtos de completa HDO do LCC

Os produtos de completa HDO do LCC obtidos com os catalisadores 1,4%Ru e 4,6%Ru foram caracterizados por meio das técnicas de CG-DIC, FTIR, TG, SimDis e DSC. Os resultados foram apresentados na Figura 34. As eficientes reações de HDO promoveram a formação de produtos com diferenças significativas em relação ao LCC. Os produtos apresentaram maior fluidez, eram inodoros e incolores e muito semelhantes a solventes puros (Figura 34a). Além disso, a obtenção do produto ocorreu imediatamente após a conclusão da reação, sem a necessidade das etapas adicionais de purificação e separação.

Os cromatogramas de CG-EM dos produtos da reação de HDO do LCC (Figura 34a) demonstram semelhanças notáveis entre as duas composições. Nesses cromatogramas, o sec-butilbenzeno (composto 1) foi usado como padrão interno para quantificação. O principal componente entre os produtos foi o pentadecilciclohexano (composto 5), com frações molares de 81,3% na presença do catalisador 1,4%Ru e 60,3% na presença do catalisador 4,6%Ru. No produto obtido na presença do catalisador 4,6%Ru, o 1-henicosano (composto 3) apresentou uma fração molar de 2,0%, enquanto o hexadecilciclopentano (composto 4) compreendeu 12,9%. Por outro lado, no produto obtido na presença do catalisador 1,4% Ru, foram observados apenas 0,3% de 1-henicosano e 2,5% de hexadecilciclopentano. As principais diferenças entre esses produtos podem ser observadas nas quantidades desses compostos (3 e 4), que se originam

das reações de abertura do anel e de isomerização. Além disso, foram identificados outros produtos de abertura de anel, tais como 4-metil-eicosano (composto 2), juntamente com produtos de HDO do metil-cardol e 3-heptadecilfenol, sendo o 1-metil-4-pentadecilciclohexano (composto 6) e heptadecilciclohexano (7), respectivamente. Ambos os produtos contêm compostos com cadeia carbônica entre 7 e 23 átomos de carbono.

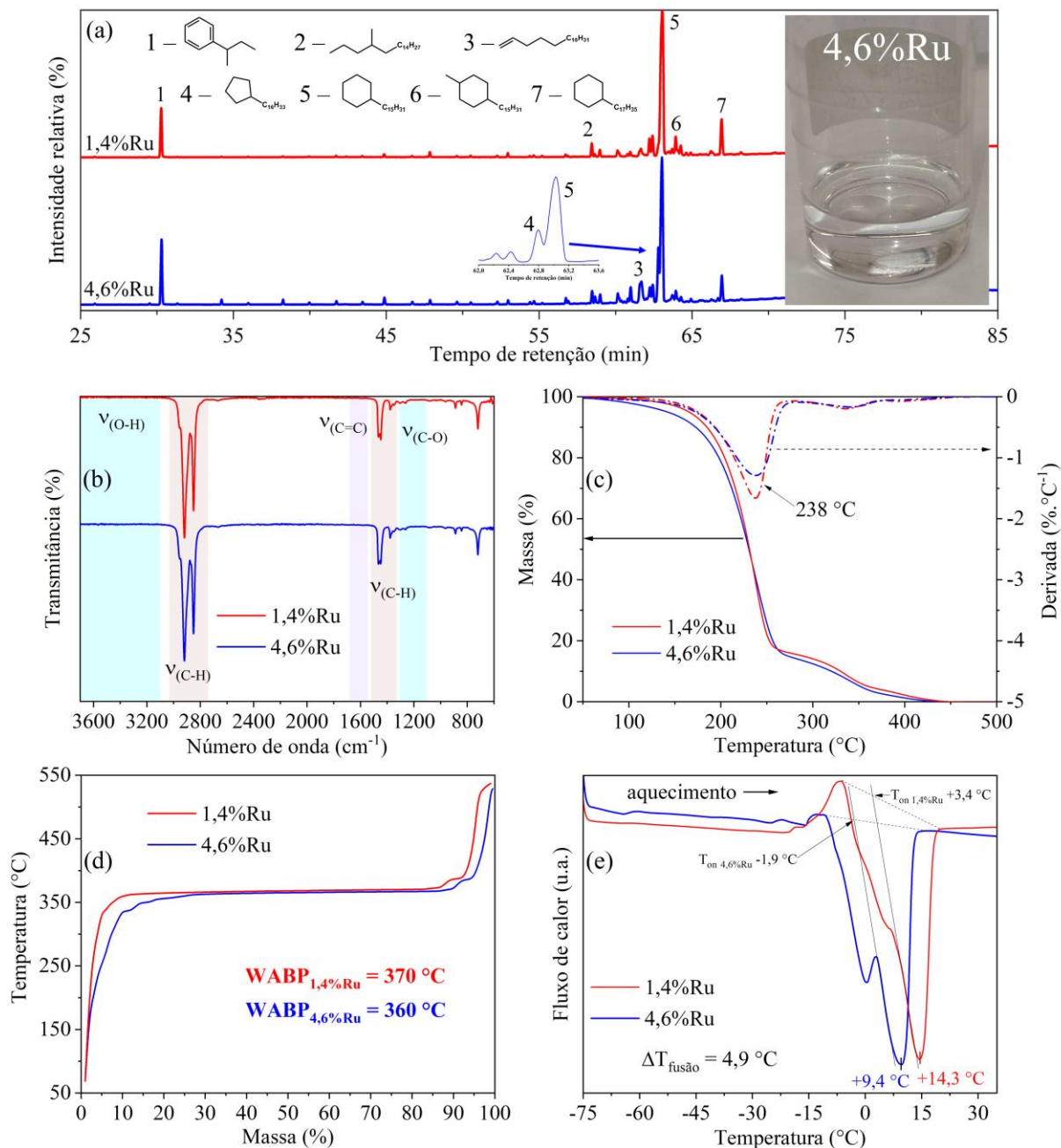


Figura 34. Cromatograma de CG-EM, espectros de FTIR, curvas TG/DTG, curvas de SimDis e curvas de aquecimento obtidas por DSC dos produtos das reações de completa HDO na presença dos catalisadores de 1,4%Ru e 4,6%Ru. Condições reacionais: 350 °C, 5 MPa de H₂, 400 rpm por 4 horas, usando 10,0 g de LCC e 2,5 g dos catalisadores.

Os espectros de FTIR mostraram que os produtos analisados possuem características bastante semelhantes, com a ausência das bandas correspondentes aos modos vibracionais dos

compostos fenólicos (O-H, C=C, C-O), conforme ilustrado na Figura 34(b). As bandas mais proeminentes foram identificadas nos números de onda de 2919, 2850, 1464, 1447 e 720 cm^{-1} e podem estar relacionadas ao estiramento assimétrico e simétrico das ligações C-H dos grupos CH_2/CH_3 , ao dobramento das ligações C-H dentro da cadeia alifática e das estruturas do anel, bem como aos movimentos oscilatórios das longas cadeias de carbono contendo mais de quatro átomos de carbono [148]. Além disso, as curvas TG e DTG, reportadas na Figura 34(c), mostraram um comportamento térmico comparável para ambos os produtos. O primeiro evento foi registrado em aproximadamente 238 °C, indicando perdas de massa de 83,5% e 85,3% para os produtos das reações na presença dos catalisadores 1,4%Ru e 4,6%Ru, respectivamente. Para comparação, a perda total de massa na presença do catalisador 1,4%Ru foi observada em 451 °C, enquanto para o catalisador 4,6%Ru essa perda se deslocou para 437 °C. Esses resultados sugerem uma maior presença de produtos mais leves na reação realizada na presença do catalisador 4,6%Ru.

As principais diferenças nas curvas de SimDis (Figura 34d), obtidas por meio da norma ASTM 2887, podem ser observadas nas regiões abaixo de 20% de massa recuperada, que indicam a presença de compostos mais leves gerados durante as reações de craqueamento, e nas regiões que excedem os 80%, sugerindo a presença de produtos mais pesados. Notavelmente, a curva SimDis do produto de HDO na presença do catalisador 1,4%Ru mostrou temperaturas de ebulição mais elevadas, refletindo a presença dos compostos pesados neste produto, com $T_{10\%}$ em 359,3 °C, $T_{50\%}$ em 368,1 °C e $T_{90\%}$ em 386,8 °C. O ponto de ebulição médio (T_{WABP}) deste produto foi calculado em 370 °C, com base nas temperaturas médias medidas em $T_{10\%}$, $T_{30\%}$, $T_{50\%}$, $T_{70\%}$ e $T_{90\%}$ [187]. Em contrapartida, o produto de HDO na presença do catalisador 4,6%Ru mostrou $T_{10\%}$ de 335,4 °C, $T_{50\%}$ de 365,2 °C e $T_{90\%}$ de 371,7 °C, resultando em um T_{WABP} de 360 °C. Essa variação na composição levou a uma redução de 10 °C no ponto de ebulição médio ao comparar os dois produtos de HDO do LCC.

Com base nos dados de SimDis e sua correlação com as normas ASTM D86, o produto gerado com o catalisador 1,4%Ru apresentou um índice de cetano de 63,5 (calculado pela ASTM D976-21) e um ponto de fulgor de 98,9 °C (calculado pela ASTM D7215-22). Por outro lado, o produto obtido na presença do catalisador 4,6%Ru apresentou um índice de cetano de 64,5 e um ponto de fulgor de 81,8 °C. No entanto, ambos os produtos são muito pesados para serem usados diretamente como diesel verde em caminhões, sendo necessária etapas posteriores de isomerização e craqueamento. No entanto, com alto índice de cetano (min 40) e ponto de fulgor (min 60 °C), esses hidrocarbonetos podem ser misturados ao diesel marítimo para serem

usados em navios, reduzindo as emissões de GEE e aumentando o PCI desses combustíveis (43,6 MJ/kg).

As curvas de aquecimento obtidas a partir da análise de DSC (Figura 34e) podem fornecer informações valiosas sobre os pontos de fusão dos produtos de HDO obtidos. Notavelmente, a temperatura de fusão de ambos os produtos é relativamente alta, em razão dos grandes hidrocarbonetos presentes nesses produtos. No entanto, ao comparar ambos os produtos, nota-se que ao aumentar a contribuição dos hidrocarbonetos isomerizados (ciclopentanos e ramificados), a temperatura de fusão reduziu de 14,3 °C para 9,4 °C, sendo favorecido à medida que o conteúdo de Ru no catalisador aumentou de 1,4% para 4,6%, em massa. Esses resultados mostraram que o produto do catalisador 4,6%Ru tem uma temperatura de fusão mais baixa, atribuída à presença de compostos mais leves e isomerizados, conforme mencionado anteriormente.

Como ambos os produtos consistem em hidrocarbonetos com 21 átomos de carbono, sua aplicação direta como biocombustíveis pode ser limitada pelas especificações mínimas estabelecidas pelas agências reguladoras (ANP e ASTM). Por outro lado, ressalta-se que esses hidrocarbonetos podem até ser misturados ao diesel marítimo, capazes de aumentar o poder calorífico, o ponto de fulgor e o número de cetano desses combustíveis. A síntese desses hidrocarbonetos maiores, particularmente compostos cíclicos, mostra oportunidades significativas para o desenvolvimento de biocombustíveis inovadores, como combustíveis sustentáveis de aviação (SAFs), por meio dos processos subsequentes de isomerização e craqueamento (conforme foi apresentado no capítulo 5). Além disso, devido ao alto ponto de ebulição e de fulgor, esses compostos ainda poderiam servir como fluidos de resfriamento, eficazes em sistemas de computador, representando uma alternativa promissora na busca pela sustentabilidade.

4.5 Caracterizações do catalisador pós-reação e balanço de massa

4.5.1 Formação de coque

Conforme demonstrado anteriormente, todos os catalisadores promoveram eficazmente as reações para completa HDO do LCC, resultando na conversão dos compostos fenólicos em hidrocarbonetos, simplesmente por meio do controle da massa de Ru usada. No entanto, as variações no conteúdo de Ru podem influenciar nas propriedades superficiais dos catalisadores, incluindo a S_{BET} , a acidez e até mesmo nos tamanhos e nas formas estruturais dos cristais de RuO_2 . Para entender como os catalisadores com a menor (1,4%Ru) e o maior (4,6%Ru) conteúdo de Ru sofrem desativação, eles foram analisados por TG antes e após o uso, conforme apresentado na Figura 35(a, b).

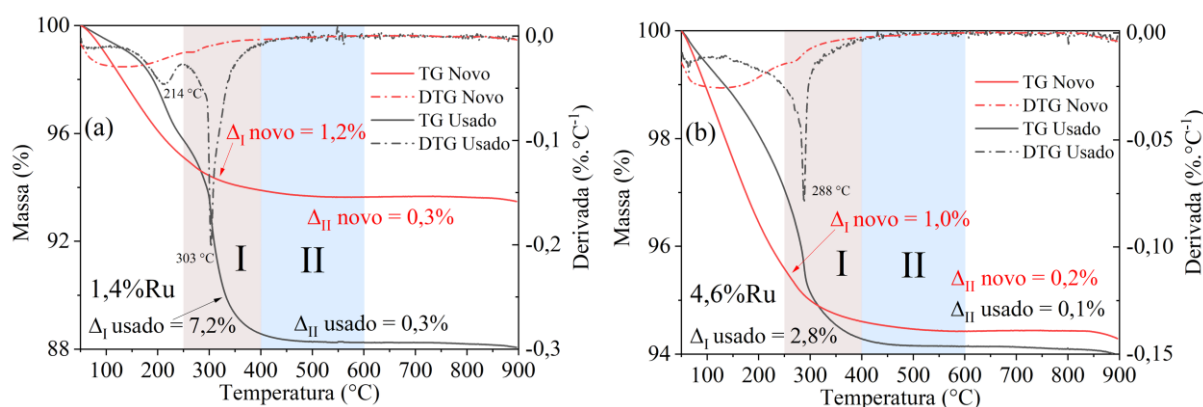


Figura 35. Curvas TG/DTG dos catalisadores (a) 1,4%Ru e (b) 4,6%Ru antes e após o uso na reação de HDO do LCC, usando 2,5 g de catalisador.

As curvas TG e DTG para o catalisador 1,4%Ru, novo e usado, foram apresentadas na Figura 35(a). Inicialmente, o catalisador mostrou uma perda de massa em torno de 120 °C, o que provavelmente pode ser atribuído à dessorção das moléculas de água adsorvidas na superfície do catalisador. Após a reação de HDO, a curva TG demonstrou uma alteração notável na perda de massa, revelando dois picos adicionais em 214 °C e 303 °C, conforme apresentado na curva DTG (Figura 35a). O primeiro pico em 214 °C provavelmente é indicativo da dessorção dos compostos orgânicos da superfície do catalisador, enquanto o segundo pico, observado em 303 °C, dentro da faixa de 250 a 400 °C (designada como região I), pode estar associado à oxidação dos materiais carbonosos, que se formam durante a reação, comumente referidos como coque mole [162,163]. Nessa região, foi registrada uma perda de massa de 7,2%

para o catalisador usado, em contraste com apenas 1,2% para o catalisador novo. Notavelmente, nenhum pico foi identificado na região II (400 a 600 °C), sugerindo a ausência da formação de coque duro durante as reações [162,163].

Nas curvas TG e DTG do catalisador 4,6%Ru, apresentadas na Figura 35(b), o catalisador 4,6%Ru novo exibiu um único evento de perda de massa, em aproximadamente 120 °C, o que também é interpretado como a remoção das moléculas de água da superfície do catalisador. Após a reação HDO, a análise da DTG do catalisador 4,6%Ru usado revelou um novo evento próximo da temperatura de 288 °C, que também pode estar associado à formação de coque leve (região I). A perda de massa observada nesta região foi de 2,8% para o catalisador 4,6%Ru, excedendo a perda registrada para o novo catalisador (1,8%), mas significativamente inferior à perda atribuída ao catalisador 1,4%Ru (7,2%). Da mesma forma, não foram observados eventos na região II para o catalisador 4,6%Ru.

Uma análise comparativa das perdas de massa dos catalisadores novos e usados indicou que 6,0% da massa do catalisador 1,4%Ru pós-reação pode ser atribuído à formação de coque mole. Em contrapartida, para o catalisador 4,6%Ru, esse valor corresponde a apenas 1,8%. Esses resultados sugerem que o rendimento dos produtos sólidos gerados durante a reação com o catalisador 1,4%Ru (1,5% em massa) foi três vezes maior do que o produzido na presença do catalisador com 4,6%Ru (0,5% em massa). Essa tendência ressalta o potencial dos conteúdos mais altos de Ru em mitigar a formação de depósitos carbonosos nas superfícies dos catalisadores. Consequentemente, otimizar o conteúdo de Ru nos catalisadores pode representar uma estratégia eficaz para controlar a formação de coque.

4.5.2 Balanço de massa e de carbono

Na Figura 36(a), foram apresentados os rendimentos dos produtos gasosos das reações realizadas com 25% de massa dos catalisadores 1,4%Ru e 4,6%Ru. Em ambos os produtos gasosos, o metano (CH_4) foi o constituinte predominante, apresentando rendimentos de 2,3% para o catalisador 1,4%Ru e 6,2% para o catalisador 4,6%Ru. A formação de CH_4 pode ser atribuída às reações de hidrogenólise das ligações C-C, promovidas pela presença do Ru [73]. Notavelmente, a presença de um maior conteúdo de Ru resultou em um maior rendimento de CH_4 , como evidenciado pelo desempenho do catalisador 4,6%Ru [25].

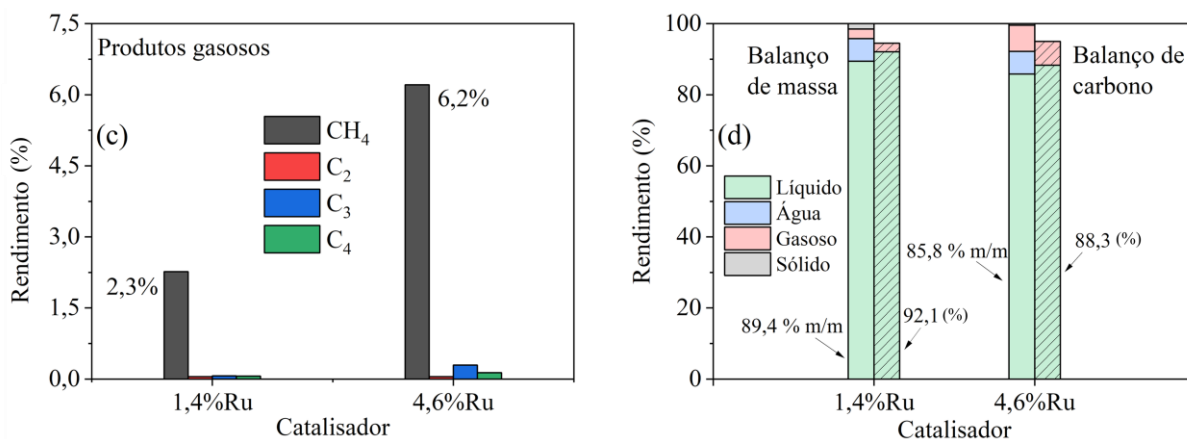


Figura 36. (a) Composição do produto gasoso analisado por CG-DIC e (b) balanço de massa e de carbono nas reações de completa HDO na presença de 25% em massa dos catalisadores 1,4%Ru e 4,6%Ru.

Os balanços de massa e de carbono para as reações utilizando 25% em massa dos catalisadores 1,4%Ru e 4,6%Ru foram apresentados na Figura 36(b). As equações utilizadas para calcular os balanços de massa e carbono foram apresentadas no capítulo 2. A reação envolvendo o catalisador 1,4%Ru resultou na formação de 89,4% em massa de hidrocarbonetos líquidos, 6,4% em massa de água, 2,7% em massa de produtos gasosos e 1,4% em massa de produtos sólidos. O balanço de carbono total alcançado nesta reação foi de 94,5%, com 92,1% do carbono na fração líquida e 2,4% na fração gasosa. Em contrapartida, o rendimento da reação com o catalisador 4,6%Ru alcançou 85,8% em massa de hidrocarbonetos líquidos, 6,4% em massa de água, 7,4% em massa de produtos gasosos e 0,4% em massa de produtos sólidos. O balanço de carbono para este processo foi de 95,0%, com 88,3% do carbono encontrado na fração líquida e 6,7% na fração gasosa. Embora ambos os conjuntos de resultados sejam comparáveis, o maior conteúdo de Ru no catalisador 4,6%Ru favoreceu uma maior formação de produtos gasosos.

No geral, este estudo destaca a eficácia da HDO do LCC na presença dos catalisadores de Ru/NbOPO₄ com diferentes conteúdos de Ru, demonstrando uma melhoria significativa no rendimento de hidrocarbonetos em comparação com estudos anteriores documentados na literatura (Tabela 6). Notavelmente, esta pesquisa foi conduzida sem solventes e sem a necessidade da ativação prévia do catalisador, indicando seu potencial para aplicações industriais.

4.5.3 Caracterização do catalisador 4,6%Ru pós-reação

Uma consideração crucial na avaliação da desativação do catalisador é a lixiviação dos sítios metálicos durante as reações de HDO. Para compreender este parâmetro, os catalisadores usados foram analisados por FRX, com o uso de curvas de calibração para os metais Ru e Nb. Inicialmente, o conteúdo de Ru no catalisador 1,4%Ru foi registrada com 1,4% em massa, enquanto o teor de Nb foi medido com 47,4% em massa, resultando numa razão atômica de Nb/Ru de 36. Após a reação HDO, esse conteúdo de Ru diminuiu para 1,3% em massas, com o teor de Nb diminuindo para 44,3% em massa. Notavelmente, a razão atômica entre Nb/Ru permaneceu constante em 36, indicando que a redução observada na massa pode ser atribuída à formação de coque no catalisador, e não à lixiviação do metal, conforme observado na análise de TG/DTG.

Por outro lado, no catalisador 4,6%Ru foi observado uma redução no conteúdo de Ru de 4,6% para 4,1% em massa, após a reação, enquanto o teor de Nb reduziu de 48,9% para 48,1% em massa. Essas diferenças resultaram em um aumento na razão atômica entre Nb/Ru de 12 para 13, sugerindo uma leve lixiviação dos sítios metálicos de Ru neste catalisador. Em outras palavras, um maior conteúdo de Ru pode ser mais propenso aos processos de lixiviação. Esses resultados ressaltam a importância de otimizar o conteúdo de Ru nos catalisadores para melhorar os processos catalíticos industriais e, ao mesmo tempo, para minimizar a formação de coque e a lixiviação dos sítios ativos, o que pode contribuir para a desativação do catalisador.

Complementarmente, o catalisador usado foi caracterizado pelas técnicas de MET, DRX, Raman e XPS para avaliar as alterações estruturais e os potenciais impactos na atividade do catalisador 4,6%Ru, usado na reação de HDO do LCC com 25% em massa do catalisador. Os resultados obtidos por estas análises foram apresentados na Figura 37. Este catalisador foi escolhido devido à presença das nanoestrelas de RuO_2 , que são mais ramificadas e ainda maiores, quando comparadas as estruturas do catalisador 1,4%Ru.

As imagens MET mostraram a formação de grandes estruturas na superfície do catalisador utilizado, destacadas pelas setas vermelhas, que diferem das inicialmente observadas (Figura 12 e Figura 13), conforme apresentado na Figura 37(a). Ao aumentar a magnitude das imagens, Figura 37(b), foram identificados grandes aglomerados irregulares, com valores de espaçamentos interplanares entre 0,208 e 0,236 nm (Figura 37c). Além disso, o padrão de DEAS (Figura 37b) demonstrou a presença predominante de dois planos cristalinos, com valores de espaçamento interplanares de 0,243 nm e 0,213 nm. A literatura existente

frequentemente relata que as franjas de difração do Ru^0 têm valores próximos a 0,234 nm e 0,206 nm, associados aos planos de reflexão (110) e (101), respectivamente [119,165]. Esses valores mais altos indicam que a rede cristalina dos nanocristais de Ru^0 neste catalisador podem ter sofrido expansões de rede durante o processo de redução nas reações de HDO. Essa expansão da rede cristalina pode contribuir com deformações locais e até mesmo para a reconfiguração eletrônica do Ru, o que pode aumentar a atividade catalítica e promover a adsorção eficiente dos substratos oxigenados na superfície do catalisador [141,142]. Juntamente com a atividade de hidrogenação aprimorada dessas maiores estruturas de Ru^0 , a adsorção eficaz dos compostos oxigenados pelo Nb e pelo Ru pode promover uma atividade HDO notável, como a observada nessa tese de doutorado.

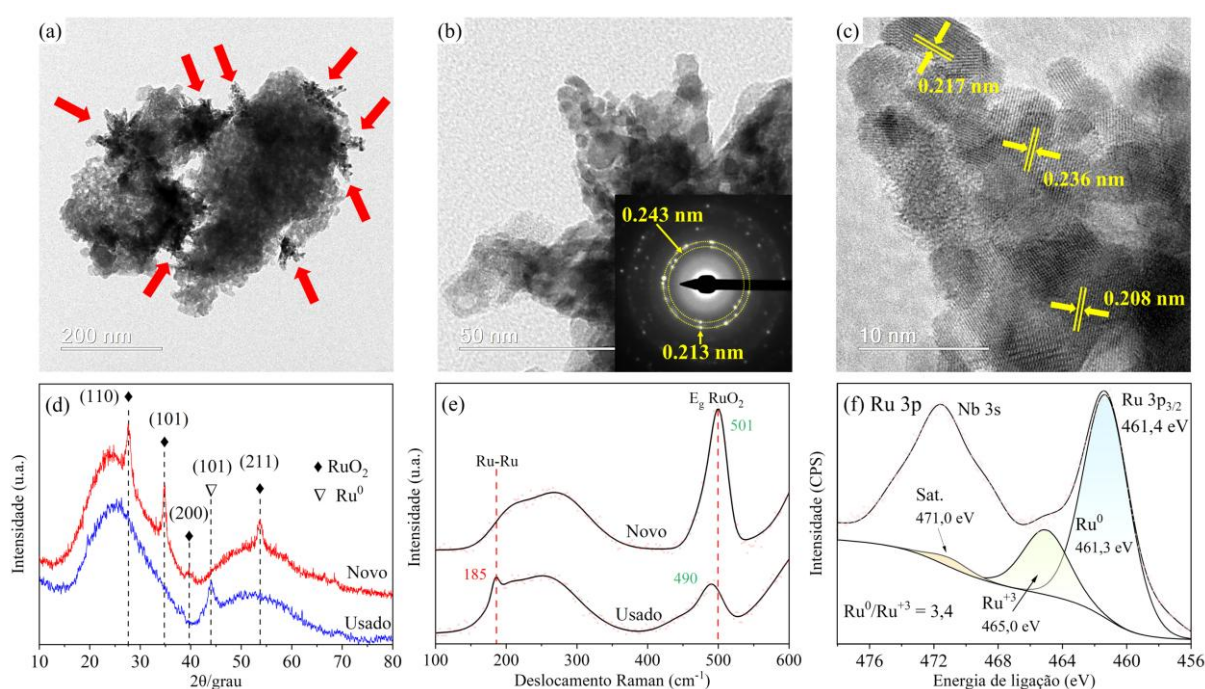


Figura 37. Imagens de (a, b) MET, (c) HR-MET, (d) padrões de DRX, (e) espectro Raman e (f) espectro de alta resolução de XPS do Ru 3p no catalisador 4,6%Ru usado na reação de HDO do LCC usando 25% em massa do catalisador.

Após a reação de HDO, o padrão de DRX do catalisador usado, ilustrado na Figura 37(d), revelou um pico intenso e amplo em aproximadamente $44,1^\circ$, atribuído ao plano (101) do Ru^0 . Além disso, os picos associados aos planos de reflexão das partículas de RuO_2 tornaram-se ausentes após a reação, sugerindo a redução do RuO_2 em Ru^0 , como esperado. O espectro Raman do catalisador usado, representado na Figura 37(e), exibiu uma nova banda em torno de 185 cm^{-1} , indicativa do modo de estiramento das ligações metálicas entre Ru-Ru [166,167]. Além disso, a banda próxima a 501 cm^{-1} , associada ao modo E_g do RuO_2 , apresentou uma redução significativa na intensidade, embora permaneça detectável em 490 cm^{-1} . A

ausência dos padrões de difração para o RuO_2 nas análises de MET e DRX sugere que essa banda Raman pode não corresponder ao modo E_g do RuO_2 .

A análise dos espectros de XPS do catalisador usado, após o processo de deconvolução, revelou três picos distintos (Figura 37f). Esses picos podem ser atribuídos à presença de Ru^0 , caracterizado por uma BE de 461,3 eV, juntamente com seu pico satélite correspondente em 471,0 eV, demonstrando uma divisão spin-órbita de 9,7 eV [168]. Além disso, outro estado de oxidação do Ru 3p foi identificado em BE de 465,0 eV, que provavelmente está associado às espécies Ru^{3+} , que exibem uma baixa densidade eletrônica [168]. A análise de XPS indicou uma relação Ru^0 para Ru^{3+} de 3,4, refletindo uma predominância das espécies Ru^0 no catalisador.

A análise de XPS sugere que a banda Raman observada em 490 cm^{-1} possivelmente está associada às ligações $\text{Ru}^{+\delta}\text{-O}$, cuja origem potencialmente pode ser relacionada as espécies de Ru^{3+} [169]. Essas espécies provavelmente se formam durante o processo de HDO por meio da adsorção dos compostos fenólicos pelos átomos de oxigênio na superfície do Ru. Essa mudança no estado eletrônico do Ru, de 0 para $3+$, pode estar causando uma distorção na estrutura cristalina do Ru, levando à expansão da rede cristalina. A detecção da banda em 490 cm^{-1} , situada em uma região comumente associada às ligações Ru-O, combinada com a menor densidade eletrônica observada para Ru^{3+} , conforme evidenciado pelos valores mais altos de BE (465,0 eV), apoia a noção de que as expansões da rede podem surgir da presença do oxigênio ligado ao Ru [142].

Essas descobertas sugerem que as partículas de Ru^0 , produzidas durante a redução *in situ* na presença do LCC, podem promover significativamente as reações de adsorção, desoxigenação e hidrogenação. Além disso, quando combinada com o suporte NbOPO_4 , essa atividade catalítica pode ser otimizada alcançando um excelente desempenho de HDO para a desoxigenação completa dos compostos fenólicos, conforme demonstrado nesta tese. Além disso, essa expansão da rede cristalina pode facilitar a transferência de carga para promover as reações de hidrogenólise [142], conforme indicado pelo aumento da atividade de abertura do anel e o maior rendimento de produtos gasosos observados na presença do catalisador 4,6%Ru.

4.6 Conclusões do capítulo

Pela primeira vez, foi relatada a produção e o uso de nanocristais ramificados de RuO_2 , caracterizados por formas de nanoestrelas suportadas em NbOPO_4 , em processos de HDO do LCC. Os resultados obtidos demonstram que foi possível alcançar 100% de conversão do LCC com 100% de seletividade e um rendimento superior a 86% em massa de hidrocarbonetos, independentemente do conteúdo de Ru usado nos catalisadores. Essa notável atividade de HDO pode ser atribuída à excelente atividade de hidrogenação e desoxigenação dos grandes nanocristais de Ru^0 , gerados durante a redução *in situ*, auxiliada pela alta afinidade do suporte de NbOPO_4 pelo oxigênio. A caracterização do catalisador após as reações de HDO sugeriu que os cristais de Ru^0 também podem ter promovido as reações de desoxigenação dos compostos fenólicos, evidenciado pela presença das espécies de Ru^{3+} observadas análises de Raman e XPS. Além disso, este processo pode ter provocado uma expansão da rede cristalina das estruturas de Ru^0 , observada por MET, após as etapas de desoxigenação. Outra importante consideração sugeriu que o conteúdo de Ru pode ser otimizado para mitigar a formação de coque e/ou lixiviação dos sítios metálicos de Ru da superfície do catalisador, demonstrando a necessidade do controle da composição do catalisador. Essas descobertas propõem uma nova abordagem para os processos de ativação dos catalisadores empregados nas reações de hidrodesoxigenação de compostos fenólicos, destacando o potencial para o desenvolvimento de novos produtos renováveis derivados de LCC. No entanto, em razão dos compostos presentes nos produtos de HDO terem uma alta temperatura de ebulição e fusão, são necessárias etapas posteriores de isomerização e craqueamento para a conversão desses hidrocarbonetos cicloalcanos em hidrocarbonetos lineares e ramificados, para serem aplicados, em especial, como combustíveis sustentáveis de aviação.

5 PRODUÇÃO DE COMBUSTÍVEIS SUSTENTÁVEIS DE AVIAÇÃO A PARTIR DO LÍQUIDO DA CASCA DA CASTANHA-DE-CAJU

5.1 Introdução

A crescente demanda energética e o aumento do consumo dos combustíveis derivados do petróleo têm sido frequentemente apontados como fatores que promovem a intensificação das mudanças climáticas. Diante desse cenário, a busca por alternativas renováveis tornou-se imprescindível para alcançar a sustentabilidade global. Os SAFs são apontados como as alternativas mais promissoras do setor de aviação para alcançar a transição rumo à neutralidade de carbono até 2050 [3]. Entretanto, os rigorosos padrões técnicos e ambientais estabelecidos pelas agências reguladoras impõem desafios substanciais ao desenvolvimento e à implementação dos SAFs [188]. Ainda assim, a adoção em larga escala deste biocombustível tem potencial para reduzir de forma significativa as emissões globais de CO₂, impulsionando o setor de transportes aéreos em direção a um futuro mais sustentável [189,190].

O uso de matérias-primas residuais pode ser uma interessante alternativa para aumentar a disponibilidade de SAFs no mercado. Com uma ampla extensão territorial e uma grande biodiversidade, o Brasil apresenta uma grande variedade de matérias-primas passíveis de aproveitamento para a produção de biocombustíveis. O LCC configura-se como uma matéria-prima renovável com potencial para a produção de SAF. Contudo, os hidrocarbonetos obtidos a partir do processo de HDO do LCC apresentam elevado número de átomos de carbono, sendo, portanto, predominantemente classificados como frações pesadas para aplicação como SAF (capítulo 4) [68]. Além disso, o teor máximo de cicloalcanos neste biocombustível, conforme as rotas tradicionais de HEFA, Fischer-Tropsch e ATJ, não pode ser superior a 15% em massa, sendo necessário adequar sua composição as resoluções internacionais [61].

Em geral, os SAFs são misturas de hidrocarbonetos lineares, ramificados e naftênicos, cuja proporções pode variar significativamente em função da rota tecnológica empregada em sua produção. Em geral, seus constituintes apresentam, cadeias carbônicas contendo de 8 a 16 átomos de carbono [64–66]. Um dos parâmetros físico-químicos mais críticos para o SAF é a temperatura máxima de congelamento, que não pode exceder -40 °C, assegurando a manutenção da fluidez do combustível mesmo em altitudes elevadas, onde as temperaturas são

extremamente baixas. Além disso, outras propriedades fundamentais, como massa específica, viscosidade e o ponto de fulgor, devem ser rigorosamente controladas, respeitando limites mínimos e máximos estabelecidos por normas internacionais (ASTM D7566). A necessidade de restringir a presença de hidrocarbonetos aromáticos e controlar as propriedades a frio impõe limitações ao tamanho e à estrutura dos compostos permitidos nos SAFs, tornando desafiadora a obtenção de uma mistura que atenda simultaneamente a todos os requisitos técnicos [61]. Este biocombustível é reconhecidamente como sendo o mais complexo do ponto de vista regulatório e tecnológico, sobretudo devido à necessidade de conformidade com rigorosas normas internacionais que estabelecem critérios detalhados para suas propriedades físico-químicas e operacionais.

Os hidrocarbonetos de cadeia mais longa do que aqueles encontrados nos SAFs devem ser submetidos a processos de isomerização e craqueamento, utilizando catalisadores ácidos, como zeólitas e óxidos metálicos [73–76]. Os sítios ácidos presentes nesses catalisadores promovem as reações de desidrogenação, isomerização esquelética, cisão- β e (hidro)craqueamento [69,72,77]. Tipicamente, a incorporação de metais como Pd e Pt aos catalisadores potencializa a etapa inicial de desidrogenação, favorecendo a formação dos carbocátions intermediários [78]. Entretanto, o processo de impregnação dos catalisadores com metais pode modificar significativamente a superfície catalítica, resultando na redução da S_{BET} e da acidez [79]. Por outro lado, os catalisadores ácidos desprovidos de metais impregnados tendem a apresentar maior atividade para as reações de isomerização e craqueamento [80,81]. Contudo, hidrocarbonetos aromáticos podem ser formados a partir das olefinas, por meio das etapas sequenciais de ciclização, desidrogenação e/ou das reações de Diels-Alder, todas essas reações favorecidas na presença de sítios ácidos [77]. Além disso, seria necessária uma terceira etapa para a hidrogenação das insaturações presentes nesses compostos.

Neste cenário, a atual tese pode contribuir para o desenvolvimento de uma rota tecnológica inédita para produção de combustíveis sustentáveis de aviação a partir do líquido da casca da castanha-de-caju. O catalisador de Ru impregnado em fosfato de nióbio demonstrou características únicas, com grandes nanoagulhas de RuO_2 sobre a superfície, não vistas em outros catalisadores reportados na literatura. Além disso, este trabalho usa riquezas brasileiras, como o resíduo da castanha-de-caju, encontrado no norte e nordeste do Brasil e o nióbio, que tem as maiores reservas mundiais localizadas em Minas Gerais. Essas características ressaltam a importância deste trabalho, que está na fronteira do conhecimento, ao desenvolver novas rotas tecnológicas para a integração dos biocombustíveis a matriz energética usando matérias-primas alternativas, que são riquezas brasileiras.

5.2 Caracterização dos catalisadores

A análise de FRX indicou um teor de Ru de 5,0% em massa no catalisador Ru/NbOPO₄ usado neste capítulo, denominado como 5,0%Ru. Os padrões de DRX do NbOPO₄ e do 5,0%Ru (Figura 38a) apresentaram comportamentos semelhantes, ambos exibindo duas bandas amplas características de materiais amorfos. Entretanto, no difratograma do catalisador 5,0%Ru foram observados quatro picos adicionais nos ângulos de $2\theta = 27,6^\circ$, $34,7^\circ$, $39,6^\circ$ e $53,7^\circ$, atribuídos aos planos (110), (101), (200) e (211) da fase rutilo do RuO₂, respectivamente [119]. Esses resultados confirmam a formação do RuO₂ cristalino no catalisador. No padrão de DRX da zeólita H β (Figura 38a) foram observados os picos característicos de sua estrutura cristalina, localizados nos valores de 2θ de $7,6^\circ$, $13,3^\circ$, $22,3^\circ$ e $43,4^\circ$, correspondentes aos planos (101), (004), (302) e (600), respectivamente.

As isotermas de adsorção-dessorção de N₂ dos catalisadores 5,0%Ru e NbOPO₄ (Figura 38b) apresentaram comportamentos típicos de isotermas do tipo IV, indicativo de materiais mesoporosos. Observou-se a presença de loops de histerese do tipo H2 na faixa P/P₀ entre 0,6 e 0,9, para ambos os catalisadores de nióbio [124]. Em contraste, a zeólita H β (Figura 38b) exibiu uma isoterma do tipo I, característica de sólidos microporosos, predominante na faixa de P/P₀ de 0,0 a 0,1, além de um pequeno loop de histerese na faixa de 0,7 a 1,0, atribuído à presença de mesoporos na estrutura da zeólita [191].

A S_{BET} do NbOPO₄ foi determinada como 133 m²/g, com um V_P de 0,40 cm³/g e D_{BJH} de 6,5 nm. Após a impregnação com Ru, observou-se uma redução da S_{BET} para 97 m²/g e do V_P para 0,31 cm³/g. Por outro lado, o D_{BJH} aumentou para 9,6 nm, sugerindo um possível bloqueio dos poros menores. Em comparação, a zeólita H β apresentou uma S_{BET} de 572 m²/g, V_P de 0,55 cm³/g e D_{BJH} de 3,8 nm, valores estes consistentes com os reportados na literatura [154,191,192].

O perfil de redução do catalisador 5,0%Ru obtido pela análise de TPR-H₂ foi avaliado, conforme apresentado na Figura 38(c). O perfil obtido revelou dois picos distintos: o primeiro, em torno de 165 °C que provavelmente está relacionado à redução das espécies de RuO₂ altamente dispersas em Ru⁰ [193]. O segundo pico, registrado em uma temperatura mais elevada, aproximadamente 370 °C, indica a redução das espécies de RuO₂ com alta cristalinidade em Ru⁰ [133]. É importante destacar que outros estudos envolvendo o catalisador Ru/NbOPO₄, bem como outros catalisadores de Ru, não reportaram a presença desse pico em

temperaturas superiores a 300 °C, sugerindo tratar-se de uma característica exclusiva deste catalisador. Ressalta-se, ainda, que o catalisador 5,0%Ru pode ser efetivamente reduzido nas condições reacionais usadas, que envolvem a temperatura de 350 °C. O perfil de redução observado para esse catalisador se diferenciou dos reportados anteriormente na Figura 15(d), indicando uma pequena diferença estrutural entre os catalisadores.

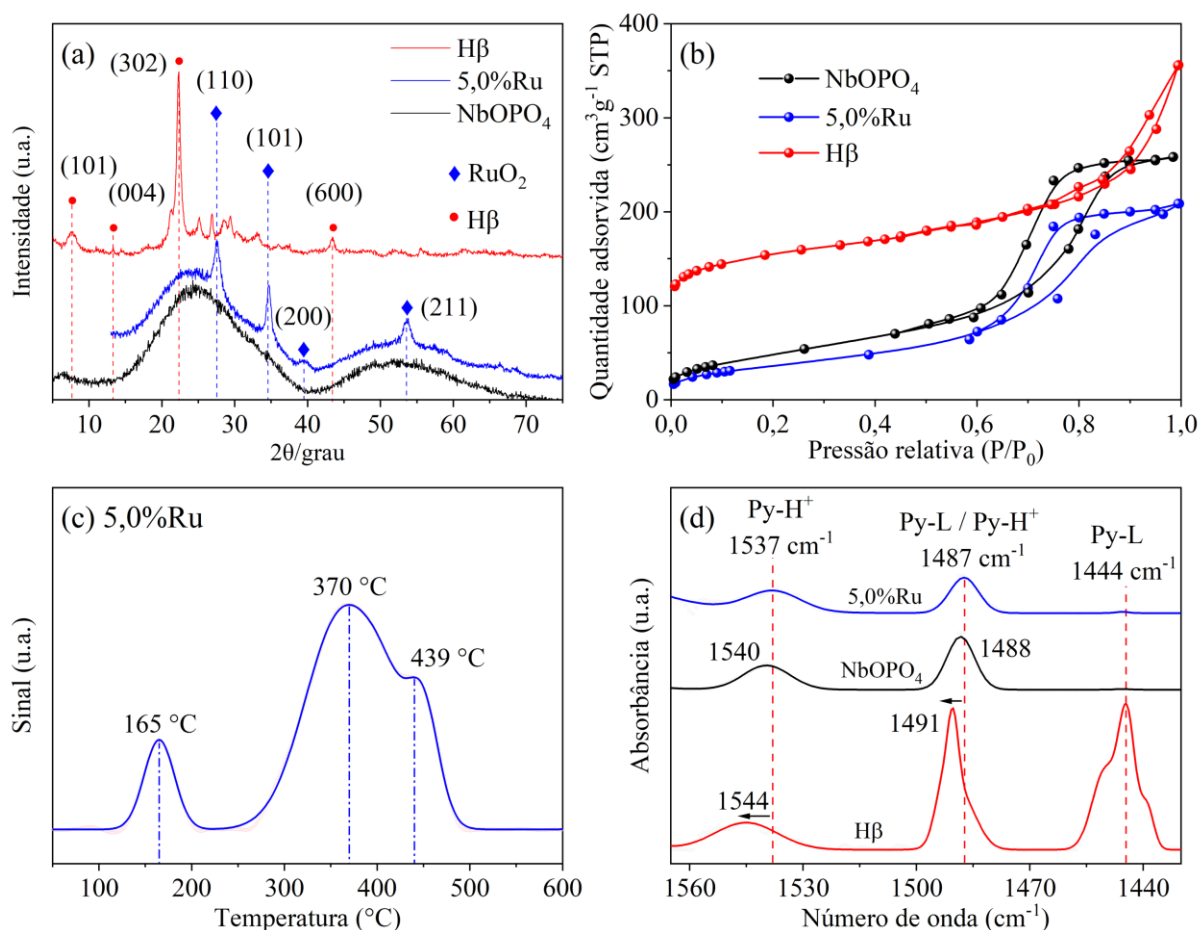


Figura 38. Padrões de (a) DRX, (b) isotermas de N₂, (c) perfis de TPR-H₂ e (d) espectro de FTIR com piridina quimissorvida nos sítios ácidos dos catalisadores usados nas reações para produção de SAF.

Os sítios ácidos dos catalisadores avaliados neste estudo foram caracterizados por quimissorção de piridina seguida pela análise de FTIR, conforme ilustrado na Figura 38(d). Os catalisadores 5,0%Ru e NbOPO₄ apresentaram uma banda próxima de 1538 cm⁻¹, atribuída à quimissorção da piridina nos sítios ácidos de Brønsted da superfície do catalisador (Nb-OH e P-OH), provavelmente em função da baixa temperatura de calcinação usada durante no processo de preparação. Em contraste, os sítios ácidos de Lewis (banda em torno de 1445 cm⁻¹) não foram detectados nesses catalisadores. Por outro lado, o espectro da zeólita Hβ evidenciou a presença de ambos os tipos de sítios ácidos (Brønsted e Lewis), como indicado pelas bandas localizadas em 1545 cm⁻¹ e 1446 cm⁻¹, respectivamente [111]. A diferença nas posições das bandas associadas aos sítios de Brønsted sugere que a zeólita Hβ possui sítios

ácidos mais fortes, uma vez que o ponto de máximo ocorre em números de onda mais elevados, em comparação aos catalisadores à base de nióbio [194].

A impregnação de Ru no NbOPO₄ resultou na redução do número de sítios ácidos de Brønsted, de 123,1 para 90,6 μmol/g, sugerindo que a formação de RuO₂ pode substituir os sítios hidroxila (–OH), originalmente presentes na superfície. A zeólita Hβ, por sua vez, apresentou quantidades expressivas de ambos os tipos de sítios ácidos, 140,2 μmol/g de sítios de H⁺ (Si-OH e Al-OH) e 357,4 μmol/g de sítios de L (Al³⁺). Nesta zeólita, a razão H⁺/L foi de 0,4 e indica uma predominância dos sítios de L na superfície da zeólita Hβ. Ademais, o número total de sítios ácidos na zeólita Hβ foi de quatro a cinco vezes superior ao observado nos catalisadores à base de nióbio, evidenciando que a zeólita Hβ apresenta a maior acidez dentre os catalisadores avaliados.

As imagens de MET do catalisador 5,0%Ru foram apresentadas na Figura 39. A micrografia em campo claro (Figura 39a) evidenciou a presença de grandes cristais na superfície do catalisador, com morfologias assemelhadas a agulhas [121], enquanto a imagem em campo escuro (Figura 39b) revelou que essas estruturas estão distribuídas por toda a superfície. Em determinadas regiões, observam-se planos cristalinos bem definidos, conforme ilustrado na Figura 39(c), com franjas de difração apresentando espaçamentos interplanares de 0,321 nm, correspondente ao plano (110) do RuO₂. Em outras áreas, apresentadas nas Figura 39(d, e, f), identificaram-se cristais de baixa cristalinidade, cujas franjas de difração exibem espaçamentos interplanares de 0,218 nm. Esse resultado é consistente com o pico amplo e de baixa intensidade observado em 34,7° no padrão de DRX. O catalisador 5,0%Ru empregado neste capítulo apresenta características morfológicas singulares, destacando a presença de grandes nanocristais de RuO₂, que quando reduzidos podem favorecer as reações de hidrogenação e desoxigenação, e consequentemente, reduzir a formação de hidrocarbonetos aromáticos nos produtos de HDO. Essas observações corroboram com as elevadas temperaturas de redução registradas na análise de TPR-H₂ (Figura 38c).

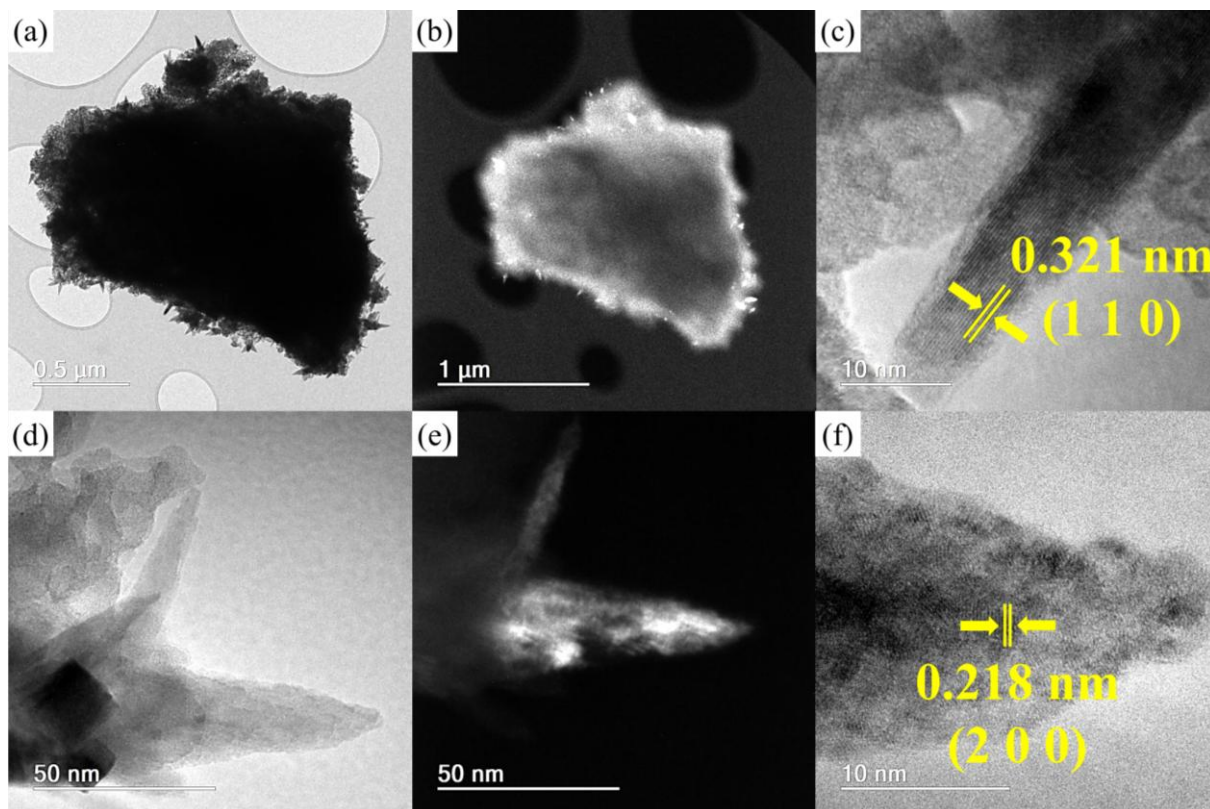


Figura 39. Micrografias de MET de (a) campo claro, (b, e) campo escuro e (c, d, f) alta resolução do catalisador 5,0%Ru.

5.3 Processo tandem de hidrodesoxigenação e isomerização

Neste trabalho, todas as reações foram conduzidas em batelada sob as condições reacionais de 350 °C, 4 MPa de H₂ com agitação de 400 rpm durante entre 2 e 5 horas, utilizando-se 10,0 g de LCC (cuja composição foi apresentada na Figura 30), 1,7 g do catalisador 5,0%Ru e 1,0 g dos catalisadores secundários (se houver), em um processo na livre de solventes (procedimento descrito no capítulo 2). O processo de ativação do catalisador (redução do RuO₂ em Ru⁰) foi realizado durante a própria reação, sem nenhuma etapa previa. Em todas as reações, observou-se a conversão completa (100%) do LCC em hidrocarbonetos, independentemente do catalisador secundário empregado ou do tempo de reação usado.

Os rendimentos de hidrocarbonetos e suas respectivas distribuições do número de átomos de carbono nos produtos obtidos usando o NbOPO₄ e a zeólita Hβ, como catalisadores secundários, foram apresentados na Figura 40. Observou-se a formação de uma grande variedade de compostos, com identificação de mais de 150 espécies distintas. Os

hidrocarbonetos foram sistematicamente classificados em suas respectivas classes, independentemente da contagem de átomos de carbono. Assim, os ciclohexanos englobam todos os cicloalcanos contendo anéis de seis membros, enquanto os ciclopentanos compreendem os cicloalcanos de cinco membros. Todos os hidrocarbonetos com cadeias alifáticas lineares e sem ramificações foram agrupados como lineares e todos os hidrocarbonetos com ramificações foram agrupados como ramificados. Adicionalmente, todos os compostos contendo ligações duplas não aromáticas foram agrupados sob a denominação de alcenos. Destaca-se que não foram detectados compostos pertencentes a outras classes nos produtos das reações, tais como fenóis ou hidrocarbonetos aromáticos.

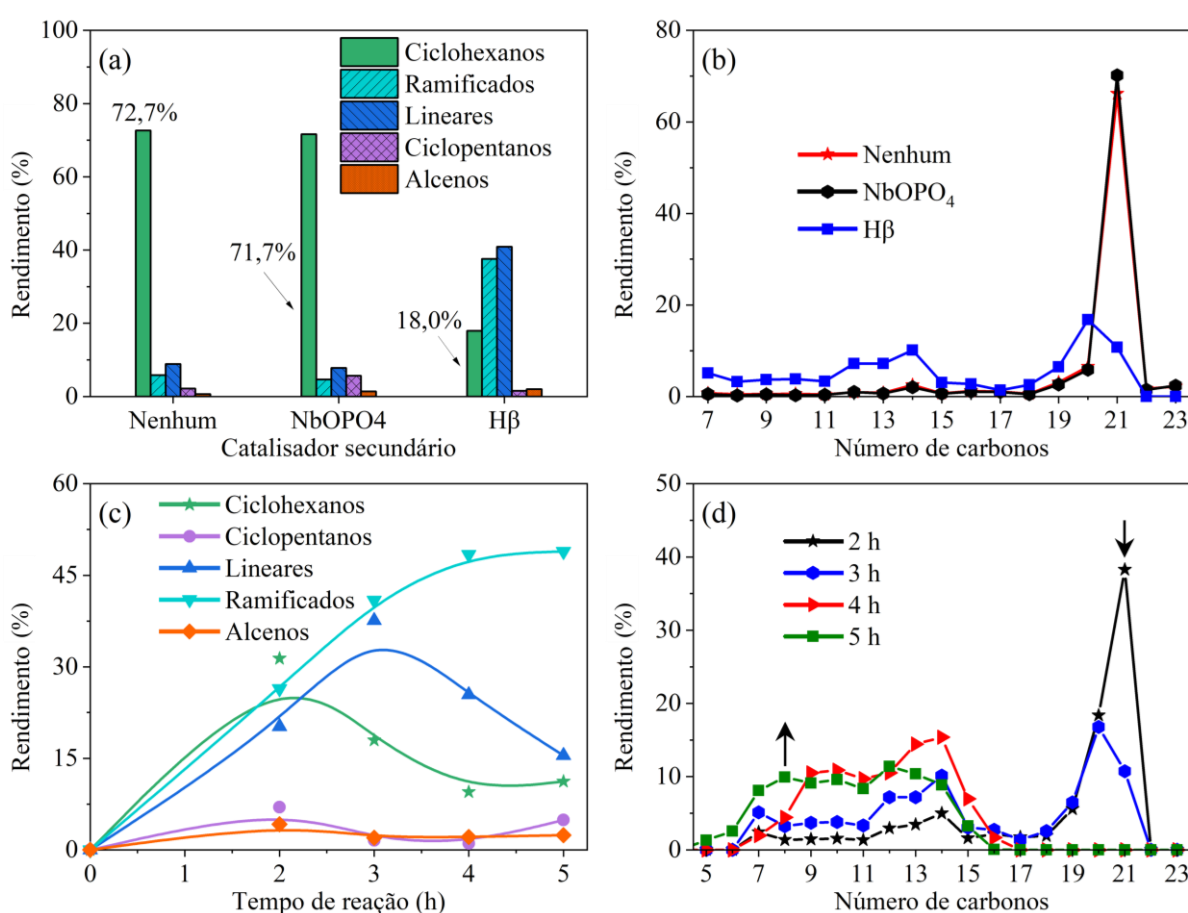


Figura 40. (a) Gráficos de rendimento e (b) curvas de distribuição do número de carbonos em função do catalisador secundário, (c) curvas de rendimento e de (d) distribuição do número de carbonos em função do tempo de reação. Condições reacionais: 350 °C, 4 MPa de H₂ e 400 rpm, utilizando-se 10,0 g de LCC e 1,7 g do catalisador 5,0%Ru e 1,0 g dos catalisadores secundários (se houver).

As diferenças no rendimento das classes de hidrocarbonetos resultantes da adição do NbOPO₄ ou da zeólita Hβ como catalisador secundário foram apresentadas na Figura 40(a). A reação realizada exclusivamente na presença do catalisador 5,6%Ru (Figura 40a) exibiu um elevado rendimento de cicloalcanos, de 72,7%, sendo o pentadecilciclohexano (C₂₁H₄₂) o

principal constituinte, com fração molar de 64,0%. Esse resultado evidencia a elevada eficiência do catalisador nas reações de HDO do LCC, promovendo a remoção completa dos átomos de oxigênio da estrutura dos compostos fenólicos e sua conversão em hidrocarbonetos saturados. Tal atividade catalítica pode ser atribuída a combinação do suporte de nióbio com as grandes estruturas de Ru. Neste catalisador, o suporte NbOPO₄ pode favorecer a adsorção eficiente dos compostos fenólicos em sua superfície e ainda reduzir a barreira energética para a clivagem da ligação C–O [11,30]. Enquanto o Ru, por sua vez, pode facilitar a ativação do hidrogênio e promover as reações de hidrogenação e hidrogenólise em sua superfície [25]. Complementarmente, a atividade de HDO na presença dos catalisadores de Ru foi avaliada no capítulo 4 desta tese. Essa sinergia catalítica impulsiona as reações de HDO, especialmente por meio dos mecanismos de tautomerização, mediados pelas propriedades oxofílicas do suporte de nióbio. A ausência da formação de hidrocarbonetos aromáticos sugere que a via de DDO é desfavorecida nessas condições reacionais, provavelmente em razão da predominância das grandes estruturas de Ru⁰, que favorecem as reações de hidrogenação [25]. Adicionalmente, caso os hidrocarbonetos aromáticos sejam formados, estes podem ser hidrogenados rapidamente na superfície das grandes partículas de Ru⁰.

Adicionalmente, o produto obtido na presença apenas do catalisador 5,0%Ru (Figura 40a) apresentou um rendimento de 8,9% de hidrocarbonetos ramificados, 5,8% de hidrocarbonetos lineares e 2,2% de ciclopentanos, estes últimos oriundos das reações de abertura de anel, craqueamento e isomerização do ciclohexano. Por outro lado, os alcenos, com rendimento de 0,7%, podem atuar como intermediários nessas reações. A formação dos produtos acíclicos pode ser atribuída à presença do Ru no catalisador, uma vez que este metal promove a quimissorção desidrogenativa para gerar espécies deficientes em hidrogênio, como olefinas ou carbocátions [27]. Essas espécies mais reativas podem ser facilmente ativadas para as reações de abertura de anel e craqueamento [73]. Os compostos resultantes das reações de abertura de anel mantêm a quantidade de átomos de carbono da matéria-prima original, enquanto os produtos de craqueamento apresentam um menor número de átomos de carbono.

As reações de isomerização dos ciclohexanos em ciclopentanos são favorecidas na presença dos sítios ácidos dos catalisadores [182]. Conforme foi apresentado anteriormente, os catalisadores à base de nióbio mostraram a presença exclusiva de sítios ácidos de Brønsted. A adsorção dos ciclohexanos nesses sítios pode favorecer a formação de carbocátions [147], os quais podem então passar por etapas de isomerização esquelética seguida de uma protonação, resultando na formação dos respectivos ciclopentanos [182]. A adição do NbOPO₄, como catalisador secundário (Figura 40a), pode intensificar essa rota reacional, elevando o

rendimento de ciclopentanos de 2,2% para 5,6%. Por outro lado, os rendimentos de hidrocarbonetos ramificados e lineares diminuíram em aproximadamente 1%, com a introdução de 1,0 g do catalisador adicional. Usando o NbOPO_4 como catalisador secundário, o rendimento de ciclohexanos permaneceu elevado, em 71,7%. Destaca-se que o pentadecilciclohexano ($\text{C}_{21}\text{H}_{44}$) permaneceu como o principal constituinte do produto, correspondendo a uma fração molar de 62,1%.

Na reação conduzida usando a zeólita H β como catalisador secundário, observou-se uma alteração significativa na composição dos produtos, conforme foi ilustrado na Figura 40(a). Nessas condições, o rendimento de ciclohexanos diminuiu substancialmente para 18,0%. Em contrapartida, os rendimentos de hidrocarbonetos ramificados e lineares aumentaram para 35,7% e 32,8%, respectivamente. O rendimento de ciclopentanos foi reduzido para 1,4%, enquanto o de alcenos aumentou para 1,7%. Entre os principais constituintes, o 4-metil-nonadecano ($\text{C}_{20}\text{H}_{42}$) apresentou a maior fração molar, correspondendo a 4,3%. Por outro lado, a fração molar de pentadecilciclohexano ($\text{C}_{21}\text{H}_{44}$) foi de apenas 1,2%. Esses resultados indicaram que a adição da zeólita H β ao sistema catalítico favoreceu de maneira efetiva as reações de abertura de anel e de craqueamento.

A zeólita H β empregada neste estudo demonstrou um maior teor de sítios ácidos de Lewis, entre os catalisadores avaliados, e a presença desses sítios pode promover a abstração dos íons hidreto dos hidrocarbonetos saturados por meio das etapas de desidrogenação, gerando alcenos e/ou carbocátions [69,78]. Os carbocátions, espécies altamente reativas, podem ser estabilizados tanto pelos sítios ácidos de Brønsted quanto pelos sítios ácidos de Lewis [78]. Esses intermediários facilitam o rearranjo esquelético da cadeia carbônica, originando diferentes configurações de ligação [75]. A carga gerada nesses intermediários pode se deslocar ao longo da cadeia carbônica [71], permitindo que as etapas de isomerização e cisão- β ocorram em diferentes posições, favorecidas pelos sítios ácidos de Brønsted presentes na zeólita [69,72]. Os carbocátions podem ser protonados ou desprotonados nesses sítios ácidos, resultando na formação de alcenos [70,71]. Além disso, podem ser hidrogenados a alcanos ou submetidos à hidrogenólise nas partículas de Ru altamente dispersas (conforme evidenciado na análise TPR- H_2). Os resultados deste estudo destacam o papel dos sítios ácidos de Lewis nas reações de craqueamento e isomerização. O menor rendimento de ciclopentano observado na presença da zeólita H β sugere que a isomerização do ciclohexano em ciclopentano é favorecida na presença de sítios ácidos de Brønsted, mais fracos, como os presentes no suporte de NbOPO_4 .

A estratégia adotada neste trabalho envolve a utilização simultânea de dois catalisadores, que geram um processo tandem de hidredesoxigenação seguida por isomerização e

craqueamento. Este processo resultou no aumento da produção de hidrocarbonetos saturados, e ainda isomerizados e com cadeias carbônicas menores, inibindo a formação de hidrocarbonetos aromáticos, observados quando usado apenas a zeólita H β . Os hidrocarbonetos aromáticos poderiam ser formados por meio das reações de ciclização ou de Diels-Alder, envolvendo olefinas e/ou carbocátions como intermediários reativos, o que não ocorreu e demonstrou a eficiência do processo desenvolvido [71,77,195].

A distribuição do número de átomos de carbono nos produtos obtidos com o NbOPO₄, a zeólita H β ou na ausência de catalisador secundário foi apresentada na Figura 40(b). Observou-se que, na ausência ou na presença do catalisador NbOPO₄, os produtos foram predominantemente compostos por hidrocarbonetos contendo 21 átomos de carbono. Em contraste, a utilização da zeólita H β alterou significativamente esse perfil, promovendo uma formação mais eficiente de compostos com menor cadeia carbônica. Na distribuição de produtos obtidos com a zeólita H β , foram identificados dois picos. O primeiro, correspondente a 14 átomos de carbono, pode ser atribuído à quebra das cadeias alifáticas dos constituintes do LCC ou dos hidrocarbonetos gerados contendo 21 átomos de carbono. O segundo pico, em 20 átomos de carbono, pode ser relacionado aos produtos de hidrogenólise do pentadecilciclohexano (C₂₁H₄₄) e aos compostos formados com as reações de abertura de anel. Esses resultados demonstram que a presença desta zeólita pode favorecer a produção de hidrocarbonetos menores, o que pode ser uma interessante alternativa para a produção de hidrocarbonetos na faixa dos SAFs (C₈ a C₁₆).

Para avaliar o progresso das reações de isomerização e craqueamento, as curvas de rendimento e a distribuição do número de átomos de carbono dos compostos presentes nos produtos obtidos entre 2 e 5 h de reação foram apresentadas na Figura 40(c, d). A maior taxa de HDO observada foi de 192,4 mmol/g_{Ru}/h para o experimento conduzido com 2 h, sem a detecção dos hidrocarbonetos aromáticos nos produtos. Isoladamente, tanto a zeólita H β quanto o NbOPO₄ não apresentaram atividade significativa de HDO, resultando predominantemente em produtos sólidos similares ao ilustrado na Figura 41(a). Essa baixa atividade pode ser atribuída à ausência dos metais hidrogenantes, essenciais para promover a hidrogenação das ligações C=C e a ruptura das ligações C–O dos compostos fenólicos. Na ausência desses metais, os produtos formados tendem à oligomerização ou polimerização. A presença do catalisador 5,0%Ru alterou significativamente a aparência visual e as propriedades dos produtos (Figura 41b), em comparação com o LCC original (Figura 31).

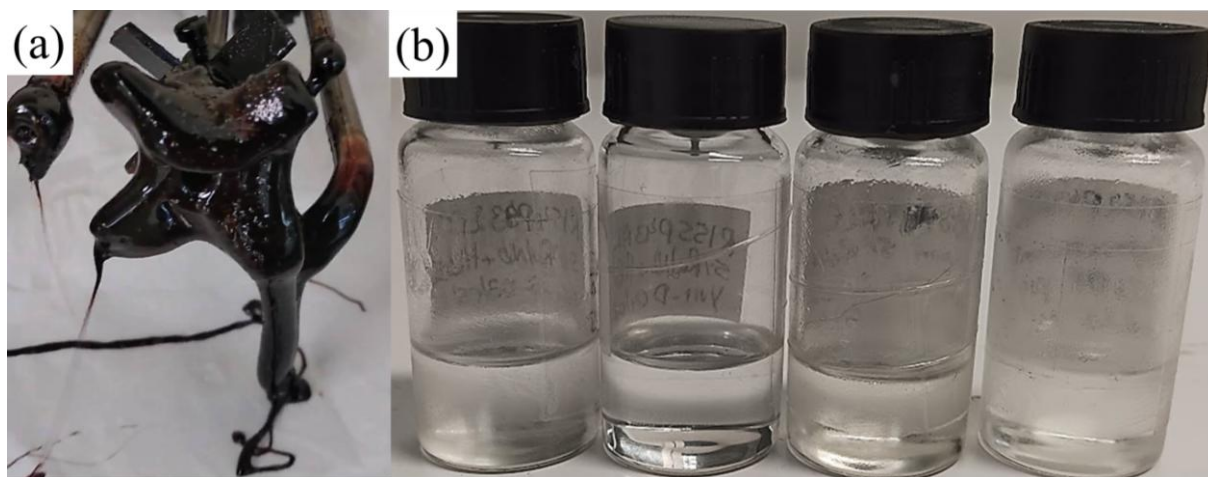


Figura 41. Foto do produto catalisador na ausência de catalisadores hidrogenantes e os dos produtos obtidos nas reações entre 2 e 5 horas.

O gráfico da distribuição do número de átomos de carbono dos produtos obtidos ao alterar o tempo de reação (Figura 41d) mostrou que o aumento do tempo pode resultar na redução do rendimento de hidrocarbonetos contendo 21 átomos de carbono. Nos experimentos com tempos de reação de 4 e 5 h, os maiores hidrocarbonetos formados apresentaram 16 átomos de carbono, e o pico máximo da distribuição deslocou-se de 14 para 12 átomos de carbono, respectivamente. Na reação conduzida por 5 h, o rendimento de hidrocarbonetos na faixa correspondente ao SAF (C_8 a C_{16}) atingiu 62,9%. Esse valor é considerado elevado, uma vez que reações de craqueamento e isomerização são necessárias para a produção de hidrocarbonetos lineares e ramificados a partir dos compostos cíclicos, perdendo carbono e massa como produtos gasosos. Esses resultados indicam que é possível controlar a composição das classes de compostos por meio da variação do tempo de reação. Ademais, a combinação do catalisador 5,0%Ru com a zeólita H β demonstrou eficiência excepcional na conversão completa do LCC em hidrocarbonetos ramificados, lineares e cíclicos, em um processo tandem (hidrodesoxigenação, isomerização e craqueamento), viabilizando a obtenção de frações apropriadas para o SAF (C_8 a C_{16}).

5.3.1 Caminhos reacionais para isomerização

Com base nas evidências experimentais e em estudos anteriores, as vias de reação para converter compostos fenólicos derivados do LCC em hidrocarbonetos foram ilustradas na Figura 42. Para maior clareza, o cardanol foi selecionado como a molécula representativa

principal devido à sua maior abundância no LCC, enquanto os demais constituintes devem seguir transformações análogas ou ser convertidos em intermediários do tipo cardanol. As etapas de HDO foram agrupadas, com destaque para a formação direta do pentadecilciclohexano ($C_{21}H_{42}$), já que o caminho de HDO foi representado na Figura 33. É importante ressaltar que o esquema fornece uma visão geral simplificada, pois mais de 150 produtos distintos são formados, destacando apenas as etapas de reação dominantes.

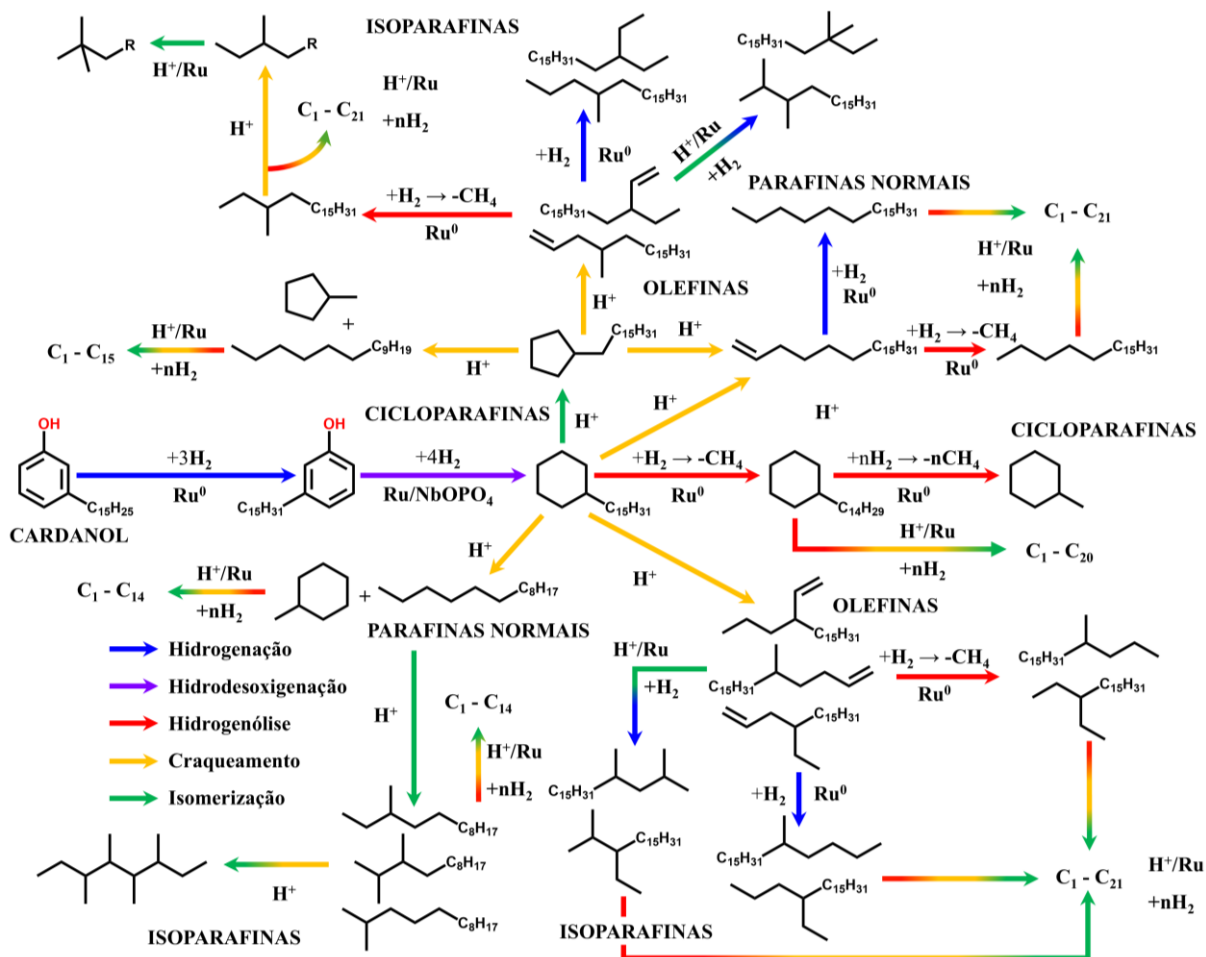


Figura 42. Caminhos reacionais para HDO, isomerização e craqueamento dos compostos presentes no LCC e nos produtos das reações na presença do catalisador $Ru/NbOPO_4$ (5,0%Ru) e da zeólita $H\beta$.

A etapa inicial da HDO do LCC sobre o catalisador $Ru/NbOPO_4$ envolveu a rápida hidrogenação das ligações duplas alifáticas no cardanol (Figura 42). Essa hidrogenação pode ocorrer facilmente, mesmo em temperaturas relativamente baixas, e consome de um a três mols de H_2 por mol de cardanol [196]. Uma vez que a cadeia alifática está totalmente saturada, podem ocorrer as vias de HDO subsequentes, incluindo a hidrogenação do anel aromático e a clivagem da ligação fenólica C–O [11,25,30], produzindo pentadecilciclohexano como o principal produto desoxigenado. Essa sequência ocorre de forma eficiente e, após 2 horas de reação, nenhum intermediário contendo oxigênio foi detectado, indicando uma completa HDO do

CNSL e sugerindo que as etapas seguintes de isomerização e craqueamento derivam dos hidrocarbonetos produzidos.

Após a formação do pentadecilciclohexano ($C_{21}H_{42}$), as reações de isomerização do anel podem ocorrer, obtendo-se derivados do ciclopentano, como o hexadecilciclopentano ($C_{21}H_{42}$), que foi identificado entre os produtos da reação [147,182]. Embora essa via ocorra em menor grau, a presença de sítios de ácido de Brønsted no catalisador Ru/NbOPO₄ e na zeólita H β pode promover esses rearranjos e, por fim, contribuir para a formação de uma ampla gama de hidrocarbonetos de cadeia aberta [147].

As cicloparafinas contendo anéis de cinco e seis membros podem sofrer abertura de anel, catalisada por sítios ácidos de Lewis e de Brønsted [69,78], gerando uma ampla distribuição de hidrocarbonetos [75]. Entre os produtos obtidos estão isoparafinas, como o 5-metilicosano ($C_{21}H_{44}$), e parafinas normais, como o heneicosano ($C_{21}H_{44}$), que compartilham o mesmo número de carbonos e podem se originar da isomerização e/ou hidrogenação de hidrocarbonetos olefinicos, como o 1-heneicoseno ($C_{21}H_{42}$). Dependendo da posição em que ocorre a etapa de cisão- β , uma única cicloparafina pode dar origem a múltiplos hidrocarbonetos [69,72]. Como as olefinas e os carbocátions são espécies altamente reativas, podem ocorrer reações de craqueamento a partir de reações de cisão- β , levando à formação de produtos menores que o original [17].

Na presença dos sítios Ru⁰, as olefinas podem sofrer hidrogenólise, consumindo um mol de H₂ para cada mol de CH₄ formado, ou podem ser facilmente hidrogenadas [25]. Essas reações encurtam a cadeia de carbono, produzindo hidrocarbonetos mais leves. Por outro lado, intermediários insaturados podem desencadear a isomerização esquelética em direção a estruturas termodinamicamente mais estáveis, aumentando assim o grau de ramificação [69–71,75,156].

Outra via de reação plausível envolve a clivagem da cadeia lateral alifática. Por exemplo, o tetradecano e o metilciclohexano podem ser formados a partir do pentadecilciclohexano, enquanto o hexadecilciclopentano pode produzir pentadecano e metilciclopentano [178]. A seletividade pronunciada em relação aos hidrocarbonetos C₁₄ e C₁₅, observada na Figura 40(d), corrobora essa via proposta. Além disso, a diminuição observada na seletividade de parafina normal com o aumento do tempo de reação indica que esses produtos podem subsequentemente sofrer isomerização esquelética para formar isoparafinas [70,71,75]. Dada a complexidade do sistema catalítico, capaz de promover simultaneamente craqueamento, hidrogenólise e isomerização, cada hidrocarboneto formado pode ser convertido novamente por meio dessas vias, gerando produtos adicionais [72]. Deve-se enfatizar que este esquema representa uma rede

de reações simplificada, pois mais de 150 compostos distintos foram detectados em uma única reação.

5.4 Caracterização do SAF de LCC

A formação de uma ampla gama de hidrocarbonetos a partir do LCC, incluindo cicloalcanos, lineares, ramificados e alcenos, é fundamental para o desenvolvimento dos SAFs. O controle preciso da composição dessas frações é essencial para evitar problemas operacionais. Hidrocarbonetos leves contribuem para a redução do ponto de congelamento, mas podem diminuir o ponto de fulgor, aumentando o risco de ignição e incêndio em baixas temperaturas. Por outro lado, hidrocarbonetos mais pesados tendem a elevar o ponto de fusão, afetando negativamente no comportamento a frio do combustível. Nesse contexto, a destilação se apresenta como uma estratégia valiosa para prever e ajustar as propriedades físico-químicas das frações de SAF. As curvas de SimDis, obtidas conforme a norma ASTM D2887 [197] e correlacionadas com a norma ASTM D86 [198], foram apresentadas na Figura 43. Essa estratégia permitiu alinhar os valores simulados aos reais e comparar as especificações dos biocombustíveis produzidos com o querosene de aviação fóssil (QAV fóssil).

A análise das curvas de destilação reais e simuladas para o querosene fóssil de aviação (QAV fóssil) evidenciaram comportamentos semelhantes, conforme ilustrado na Figura 43. Esse resultado comprovou a correlação entre as análises reais e simuladas na caracterização dos produtos. As curvas de destilação dos produtos obtidos (Figura 43) revelaram que as temperaturas de ebulição diminuíram à medida que o tempo de reação aumentou. Para tempos de reação de 2 e 3 h, 21,2% e 41,3% da massa dos produtos ficaram dentro da faixa de destilação dos SAFs (150 a 300 °C), respectivamente. Após 4 h de reação, a massa de SAF alcançou 70,4%, elevando-se para 74,0% com 5 h. Esses resultados indicam que o prolongamento do tempo de reação favoreceu a produção de SAF. No entanto, o aumento modesto de apenas 3,6% entre 4 e 5 h sugere que compostos mais leves estão sendo formados durante essas reações com maiores períodos, situando-se fora da faixa de destilação do SAF e correspondendo, portanto, as frações mais leves, como a biogasolina.

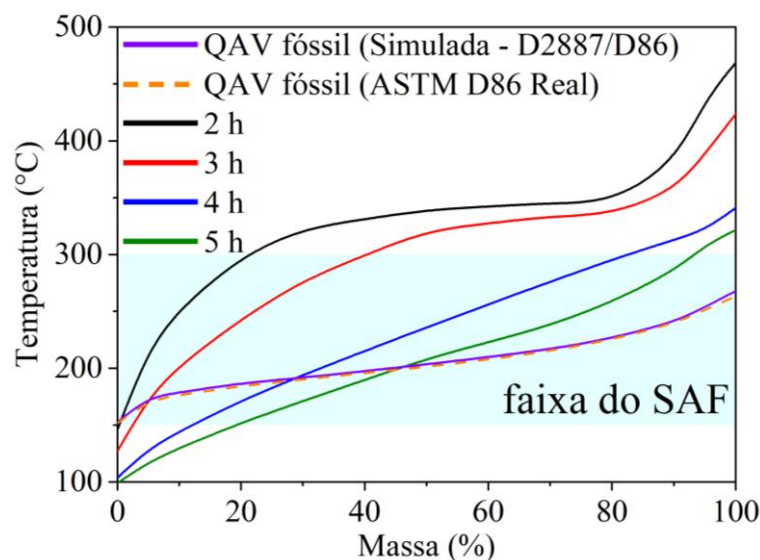


Figura 43. Curvas de destilação real (cor laranja, tracejado) e simuladas (cor roxa, contínua) do querosene de aviação fóssil e dos produtos obtidos no processo Tandem de HDO e isomerização do LCC. Condições reacionais: 350 °C, 4 MPa de H_2 e agitação de 400 rpm, usando 10,0 g de LCC, 1,7 g de 5,0%Ru e 1,0 g da zeólita H β .

Entre os produtos obtidos na presença da mistura do catalisador 5,0%Ru com a zeólita H β , a reação realizada com 5 h mostrou a maior massa recuperada (74,0% em massa) na faixa do SAF (entre 150 e 300 °C). Na Figura 44, a fração SAF produzida a partir do LCC foi comparada com o QAV fóssil, para identificar as similaridades entre ambas as frações. Os cromatogramas, a curva de SimDis, as propriedades físico-químicas e a composição da fração SAF obtida na reação de 5 h foram apresentadas na Figura 44. A composição dos hidrocarbonetos, analisados por CG-DIC (Figura 44c e Figura 44d), foi selecionada com base nos compostos contendo entre 8 e 16 átomos de carbono (faixa em azul na Figura 44a), enquanto a curva de SimDis (Figura 44b) foi obtida selecionando a faixa de destilação do SAF, de 150 a 300 °C. Adicionalmente, foram apresentadas as propriedades físico-químicas do QAV fóssil real (quadrado, em cor vermelha) e as calculadas com base nas equações reportadas no capítulo 2, para o QAV fóssil (triângulo, em cor azul) e para a fração de SAF de LCC (esfera, em cor verde). Como ambas as frações estão dentro da faixa do QAV, os erros nas medições demonstraram valores relativamente baixos.

A análise por CG-DIC do QAV fóssil (Figura 44a, linha em cor preta) revelou uma ampla variedade de hidrocarbonetos, concentrado predominante próximo do undecano ($n-C_{11}$). Esse cromatograma ilustrou uma série homóloga de compostos, variando do octano ($n-C_8$) ao hexadecano ($n-C_{16}$). Os picos observados correspondem aos hidrocarbonetos lineares, ramificados, cicloalcanos, arenos e olefinas. Por outro lado, o cromatograma do produto obtido após 5 h de reação, apresentado na Figura 44(a, linha em cor azul), mostrou a presença de compostos com cadeias carbônicas variando entre 5 e 16 átomos de carbono. Os picos de maior

intensidade indicam a predominância dos hidrocarbonetos lineares. Em contraste ao QAV fóssil, esse cromatograma evidencia uma predominância de hidrocarbonetos ramificados, com a ausência de arenos. O solvente utilizado para diluição da amostra foi o acetato de etila, e o pico do padrão interno (P.I.) corresponde ao sec-butilbenzeno.

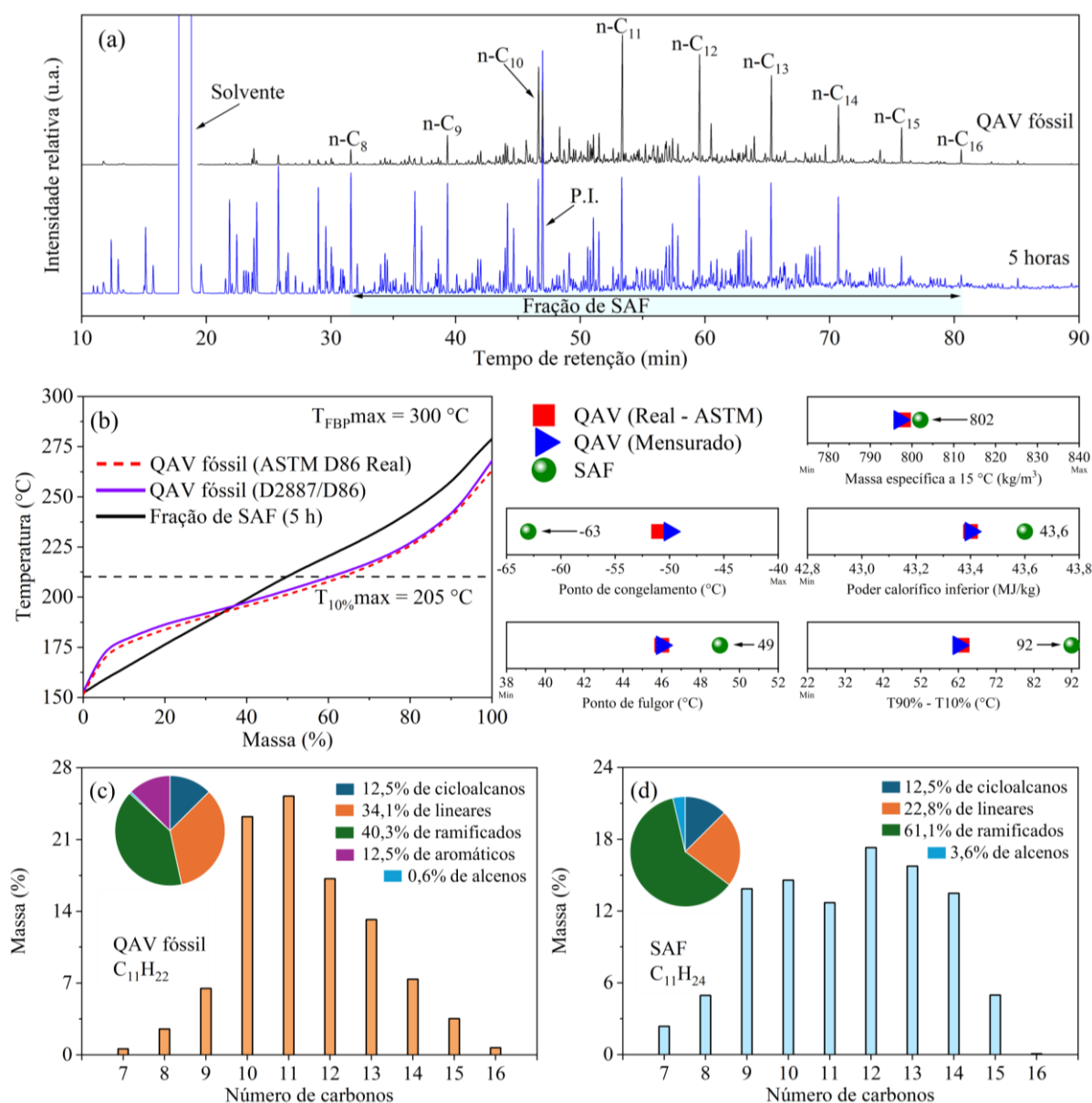


Figura 44. (a) Cromatograma obtido por CG-DIC; (b) curvas de destilação real (ASTM D86) e simulada (SimDis); e (c, d) composições em massa e propriedades físico-químicas, reais e calculadas, do (c) querosene de aviação fóssil (QAV) e da (d) fração de combustível sustentável de aviação (SAF) obtida a partir do LCC.

A curva de SimDis do SAF, obtido na reação de 5 h, juntamente com as curvas reais e simuladas do QAV fóssil, foram apresentadas na Figura 44(b). Todas as curvas de destilação (simuladas e reais) exibiram características semelhantes, no entanto, o SAF é identificado como sendo mais pesado, com um ponto de ebulição médio (T_{WABP} , do inglês *Weighted Average Boiling Point*) de 209,9 °C. Cada curva demonstra valores de $T_{10\%}$ e T_{FBP} (Ponto de Ebulição

Final) que se enquadram nas especificações máximas estabelecidas para o QAV fóssil e para o SAF, conforme descrito pela ASTM D7566. A grande semelhança entre a curva do biocombustível e a do combustível fóssil indica que o SAF desenvolvido a partir do LCC é um excelente candidato para uso em turbinas a jato.

O QAV fóssil é constituído por 40,3% em massa de hidrocarbonetos ramificados, 34,1% em massa de hidrocarbonetos lineares, 12,5% em massa de cicloalcanos, 12,5% em massa de arenos e 0,6% em massa de alcenos, com uma fórmula molecular média de $C_{11}H_{22}$, conforme ilustrado na Figura 44(c). Em contrapartida, a composição do SAF (apresentada na Figura 44d) inclui 61,1% em massa de hidrocarbonetos ramificados, 22,8% em massa de hidrocarbonetos lineares, 12,5% em massa de cicloalcanos e 3,6% em massa de alcenos, com uma fórmula molecular média de $C_{11}H_{24}$. As fórmulas moleculares e as composições são semelhantes, exceto pelo teor de hidrogênio (14,1% para o QAV fóssil e 14,4% para a fração de SAF, em massa), que está relacionado aos níveis mais baixos de hidrocarbonetos aromáticos. Além disso, o SAF produzido está dentro da especificação de cicloparafinas e hidrocarbonetos aromáticos, com valores máximos de 15,0% e 0,5% em massa, respectivamente, de acordo com a norma ASTM D7566. Neste trabalho, o rendimento de hidrocarbonetos líquidos alcançado foi de 80,7% em massa, enquanto o rendimento de SAF registrado foi de 59,7% em massa. Sendo valores consideravelmente altos, principalmente quando se tem a necessidade de promover as etapas de craqueamento para reduzir consideravelmente o tamanho das cadeias carbônicas, pela metade (pentadecilciclohexano – $C_{21}H_{42}$ e SAF – $C_{11}H_{24}$).

Com base na curva de destilação e na composição do QAV fóssil e da fração SAF obtida após 5 h de reação, as propriedades dos combustíveis foram estimadas e resumidas na Figura 44. Essa figura também apresenta os intervalos dos valores das especificações máximas (max) e mínimas (min), conforme estabelecido pela norma ASTM D7566. Os valores estimados (triângulo de cor azul para o QAV fóssil e esfera de cor verde para a fração de SAF) foram comparados aos valores determinados experimentalmente (quadrado de cor vermelha), obtidos pelas análises realizadas segundo as metodologias ASTM. Os resultados das propriedades do QAV fóssil experimental foram obtidos conforme as normas ASTM D3343 (teor de H%), D4529 (PCI), D4052 (densidade a 15°C), D93 (PF), D2386 (PC) e D86 ($T_{90\%}$ - $T_{10\%}$).

As propriedades do QAV fóssil estão em estreita concordância com as medições experimentais, apresentando erros mínimos (Figura 44). Todos os parâmetros avaliados para o QAV fóssil, conforme apresentado na Figura 44, encontram-se dentro da faixa especificada pela norma ASTM D7566. Ao comparar ambos os combustíveis de aviação (fóssil e renovável), foi observado que o teor de hidrogênio (H%) e a razão molar H/C foram superiores no

biocombustível (H% de 14,4% em massa e H/C de 2,01), quando comparado ao QAV fóssil (H% de 14,1% em massa e H/C de 1,95). Essa diferença observada pode ser atribuída à maior concentração de alcanos na fração SAF e à ausência de hidrocarbonetos aromáticos. A maior proporção de compostos saturados no SAF resultou em um PCI de 43,6 MJ/kg para essa fração, valor superior ao QAV fóssil (43,4 MJ/kg). Ressalta-se, contudo, que ambos os combustíveis atendem às especificações estabelecidas para os combustíveis de aviação.

Quando comparado os valores de densidade a 15°C, o maior valor foi observado no SAF (802 kg/m³) e pode ser atribuída à presença de compostos mais pesados, evidenciada pelo valor mais elevado de T_{WABP} , de 209,9 °C, em comparação ao QAV fóssil (densidade a 15 °C de 797 kg/m³ e T_{WABP} de 206,0 °C). O SAF apresenta ainda um ponto de fulgor de 49 °C, valor muito próximo ao do seu equivalente fóssil (46 °C). O ponto de congelamento calculado para o QAV fóssil foi de -50 °C, diferindo em apenas 1 °C do valor obtido experimentalmente. Em contraste, a fração SAF apresentou um ponto de congelamento significativamente inferior, de -63 °C, atribuído principalmente ao seu elevado teor de hidrocarbonetos ramificados, que corresponde a 61,1% em massa da sua composição total. Os valores de temperaturas de ebulição referentes a $T_{10\%}$, T_{FBP} e $T_{90\%}-T_{10\%}$ obtidos da curva de destilação do SAF mostraram estar em conformidade com as especificações estabelecidas pela norma ASTM D7566, conforme a Figura 44.

Esses resultados demonstraram a viabilidade da obtenção do SAF a partir de matérias-primas alternativas, como o LCC utilizado neste trabalho. O SAF produzido a partir dessa matéria-prima evidencia seu potencial como alternativa na mitigação dos efeitos das mudanças climáticas. O uso de matérias-primas residuais contribui para evitar as flutuações nos preços dos biocombustíveis, reduzir os custos de produção, promover a diversificação da matriz energética, minimizar o descarte inadequado desses resíduos e aumentar a disponibilidade de SAFs no mercado. Ademais, essa estratégia pode gerar renda adicional para pequenos agricultores e fornecedores, por meio da comercialização dessas matérias-primas para a produção de biocombustíveis. Os impactos do desenvolvimento de novas rotas tecnológicas abrangem aspectos sociais, econômicos e ambientais, ressaltando a importância dessas iniciativas, especialmente no contexto inicial da transição energética para fontes renováveis. Embora o volume de resíduos gerado ainda seja relativamente pequeno em comparação ao consumo global de combustíveis, a produção de biocombustíveis a partir de resíduos pode representar uma alternativa viável e em escala local. Este estudo reforça a relevância do desenvolvimento de novas rotas tecnológicas para a produção de SAFs a partir de matérias-primas residuais, conforme discutido ao longo desta tese.

5.5 Desativação dos catalisadores e balanço de massa

5.5.1 Formação de coque e lixiviação do Ru

A desativação dos catalisadores foi avaliada por meio da análise da formação de coque e da lixiviação do Ru, uma vez que o Ru constitui o principal sítio ativo responsável pela promoção das reações de HDO dos constituintes do LCC. As curvas TG e DTG das misturas de catalisadores foram apresentadas na Figura 45(a, b). A técnica de TG permite quantificar os depósitos carbonosos formados na superfície dos catalisadores, os quais podem bloquear ou envenenar os sítios ativos, comprometendo, assim, o desempenho catalítico.

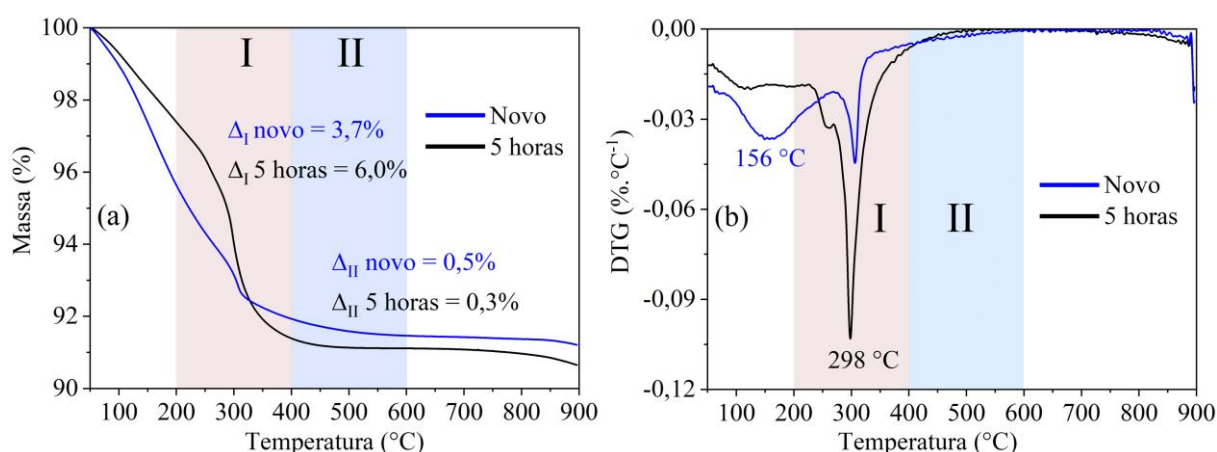


Figura 45. Curvas TG e DTG obtidas da análise da mistura de catalisadores 5,0%Ru e H β antes e após o processo Tandem de HDO e isomerização do LCC.

As curvas TG da mistura dos catalisadores, tanto novos quanto usados nas reações, apresentaram comportamentos semelhantes (Figura 45a). Observou-se um declínio característico da massa até aproximadamente 400 °C, após o qual as curvas se estabilizaram até 800 °C. Adicionalmente, as curvas DTG, apresentadas na Figura 45(b), revelaram dois picos distintos para o catalisador novo. O primeiro evento, em torno de 156 °C, provavelmente está associado à remoção dos compostos voláteis ou moléculas de água adsorvidas na superfície do catalisador. O segundo evento, observado em aproximadamente 306 °C, pode ser relacionado à queima dos compostos adsorvidos nos poros da zeólita [199]. Após a reação de 5 h, a curva DTG evidenciou o desaparecimento do evento em torno de 156 °C, enquanto o evento em 298 °C foi intensificado. Conforme mencionado anteriormente, esse evento a 298 °C pode estar relacionado à queima dos compostos localizados no interior dos poros desses catalisadores.

A primeira faixa de temperatura (I), entre 200 e 400 °C, pode ser relacionado a formação de coque mole no catalisador, enquanto a segunda faixa (II), entre 400 e 600 °C, pode ser associada à formação de coque duro [162,163]. Na fase I (Figura 45a), a perda de massa aumentou de 3,7% para 6,0% após 5 h de reação, indicando o acúmulo de aproximadamente 2,3% de coque mole na mistura de catalisadores. No entanto, não foi observada uma perda de massa significativa durante a faixa de formação de coque duro, e a curva DTG (Figura 45b) não apresentou picos correspondentes. Esses resultados indicam que os hidrocarbonetos podem estar sendo rapidamente hidrogenados na presença do catalisador 5,0%Ru, impedindo que as reações de polimerização levem à formação de coque duro.

A análise FRX indicou que o conteúdo inicial de Ru na mistura de catalisadores era de 3,10% em massa, enquanto o teor de Nb era de 29,20% em massa, resultando em uma razão atômica Nb/Ru de 9,48. Após a reação de 5 h, o conteúdo de Ru foi reduzido para 2,96% em massa e o teor de Nb para 28,06% em massa, mantendo-se a razão molar Nb/Ru praticamente constante, em 9,42. Esses resultados sugerem que não ocorreu lixiviação significativa do Ru após a reação, preservando-se a quantidade inicial do metal ativo. A redução da massa observada para o Ru e o Nb após a reação, de aproximadamente 4% para ambos, pode ser atribuída à presença de compostos adsorvidos nos catalisadores, tais como o coque mole. Em outras palavras, a formação de coque identificada na TG pode afetar a massa do catalisador avaliada por FRX, resultando nessa diminuição aparente. As quantidades de coque formadas, determinadas por TG, e a redução observada na massa de ambos os metais Ru e Nb apresentam valores semelhantes, sugerindo a formação de 2% a 4% da massa do catalisador como coque mole após a reação.

Os resultados obtidos por meio das análises TG e FRX demonstram uma elevada estabilidade da combinação do catalisador Ru/NbOPO₄ com a zeólita H β . As análises TG indicaram que a presença das grandes partículas de Ru⁰ podem inibir a formação de hidrocarbonetos aromáticos, reduzindo, consequentemente, a deposição de coque nos catalisadores. Em contrapartida, as análises de FRX mostram que, mesmo diante dessas grandes estruturas de Ru, não foi observada uma lixiviação significativa do metal, evidenciando a robustez dessas estruturas. Essa combinação de estabilidade e prevenção da formação de hidrocarbonetos aromáticos pode contribuir para uma vida útil mais longa da mistura dos catalisadores Ru/NbOPO₄ e H β .

5.5.2 Balanço de massa, carbono e rendimento de SAF

O balanço de massa e o rendimento de SAF calculado para a reação de maior desempenho na produção do biocombustível, foi conduzida sob as condições de 350 °C, 4 MPa de H₂, 400 rpm durante 5 h, utilizando 10,0 g de LCC, 1,7 g do catalisador 5,0%Ru e 1,0 g da zeólita H β . Nesta reação, foram obtidos 80,1% em massa de hidrocarbonetos líquidos, 12,7% em massa de produtos gasosos, 6,6% em massa de água e 0,6% em massa de produtos sólidos (coque). Considerando a fração de hidrocarbonetos na faixa do SAF (baseado na faixa de destilação de 150 a 300 °C), o rendimento neste processo foi de 59,2% em massa. As equações utilizadas para o cálculo dos balanços e rendimentos encontram-se descritas no capítulo 2. Esses resultados evidenciam o desenvolvimento de um processo promissor para a obtenção de SAF a partir do LCC, alcançando elevados rendimentos de hidrocarbonetos na faixa de destilação característica desse biocombustível, especialmente em uma única etapa.

5.6 Conclusões do capítulo

Este trabalho apresentou um processo tandem inédito de hidrodessoxigenação, isomerização e craqueamento para a produção do combustível sustentável de aviação (SAF) a partir do líquido da casca da castanha-de-caju (LCC). Esse processo foi conduzido em uma única etapa combinando as reações sequenciais de hidrodessoxigenação, isomerização e craqueamento, na ausência de solventes e ainda eliminando a etapa de ativação dos catalisadores, que ocorreu *in situ* durante a própria reação. A combinação do catalisador Ru/NbOPO₄ com a zeólita H β demonstrou uma elevada eficiência catalítica, alcançando conversão completa (dentro do limite de detecção) e seletividade total observada para hidrocarbonetos lineares, ramificados, cíclicos e olefinicos. Nestas reações, as grandes estruturas de Ru podem ter promovido os processos de hidrogenação e desidrogenação dos compostos fenólicos e hidrocarbonetos, enquanto a zeólita H β pode ter favorecido as reações de isomerização e craqueamento. Neste trabalho, o rendimento de hidrocarbonetos obtidos na faixa de C₈ a C₁₆, determinado pela análise cromatográfica, atingiu 62,9%, enquanto o rendimento de SAF, calculado a partir da curva de destilação e do rendimento de produtos

líquidos, foi de 59,2% em massa para a reação de 5 h. A caracterização da fração SAF indicou que suas propriedades físico-químicas atendem aos limites estabelecidos pela norma ASTM D7566, o que demonstrou a viabilidade da produção de SAF com propriedades semelhantes às dos combustíveis de aviação fósseis a partir do LCC, em um processo sustentável de única etapa.

6 CONCLUSÕES GERAIS

Nesta tese foram desenvolvidos e avaliados catalisadores de paládio, rutênio e níquel impregnados em fosfato de nióbio, e aplicados nas reações de desoxigenação do bio-óleo destilado de eucalipto e na hidrodessoxigenação (HDO) do líquido da casca da castanha-de-caju (LCC). Os catalisadores desenvolvidos apresentaram diferenças significativas, quando comparados entre eles, em termos da composição, dispersão metálica e morfologia, que influenciaram diretamente nas reações de desmetilação, desmetoxilação, transalquilação, hidrodessoxigenação, hidrogenólise, isomerização e craqueamento. Os resultados obtidos indicaram que a presença das grandes partículas de Ru^0 (formadas a partir da redução do RuO_2) favoreceu a atividade de hidrogenação, resultando em uma maior eficiência nas reações de HDO dos compostos fenólicos para formação de hidrocarbonetos saturados. Observou-se, portanto, uma clara correlação entre o tamanho das partículas metálicas e o rendimento para hidrocarbonetos saturados. As condições reacionais também desempenharam papel determinante na desoxigenação do bio-óleo, direcionando as reações para diferentes caminhos, como para a hidrogenação nas condições de temperatura de 300 °C e pressão de H_2 entre 3-4 MPa ou transalquilação nas condições de 350 °C e 1-2 MPa de H_2 . Além disso, a variação da composição e do conteúdo de metal no catalisador modularam fortemente a distribuição dos produtos, obtendo-se entre alquilfenóis (catalisador de níquel ou baixo conteúdo de Ru) e até hidrocarbonetos saturados (alto conteúdo de Ru). De modo geral, os hidrocarbonetos formados a partir do bio-óleo concentraram-se na faixa de cicloalcanos entre C_6 e C_9 , os quais, embora representem um avanço na conversão de bio-óleos reais, ainda contém limitações para aplicação direta como combustíveis sustentáveis de aviação (SAFs) ou biogasolina (devido à baixa octanagem). Esses resultados evidenciam a necessidade de etapas adicionais de (trans)alquilação visando adequar o perfil dos produtos às especificações de biocombustíveis avançados. Nas reações de HDO do LCC, o catalisador Ru/NbOPO_4 foi capaz de promover a conversão completa dos compostos fenólicos em hidrocarbonetos. Contudo, devido ao elevado número de átomos de carbono, os produtos foram predominantemente pesados, exigindo etapas adicionais de isomerização e craqueamento para uso como SAF. A estratégia do processo tandem de hidrodessoxigenação, isomerização e craqueamento, fundamentada na combinação do catalisador Ru/NbOPO_4 com a zeólita H β , demonstrou elevada eficiência no controle do tamanho das cadeias carbônicas e na modulação da composição dos hidrocarbonetos,

permitindo a obtenção de frações de combustíveis sustentáveis de aviação em conformidade direta com as especificações estabelecidas pela norma ASTM D7566. Em síntese, esta tese demonstrou o desenvolvimento de catalisadores e rotas catalíticas inéditas e inovadoras para a conversão de matérias-primas residuais, ricas em compostos fenólicos, em bio-hidrocarbonetos, demonstrando que a depender da composição das matérias-primas essas rotas catalíticas precisam ser adaptadas para a obtenção dos produtos desejados. Os resultados alcançados alinham-se ao conceito de economia circular, ao valorizar resíduos industriais (bio-óleo e o líquido da casca da castanha-de-caju) como matérias-primas promissoras, e contribuem para o avanço de tecnologias verdes e de baixo custo voltadas à diversificação da matriz energética e à mitigação das emissões de gases de efeito estufa.

REFERÊNCIAS

- [1] Gonzalez-Garay, A. *et al.* Unravelling the potential of sustainable aviation fuels to decarbonise the aviation sector. *Energy Environ. Sci.* 15 (2022) 3291–3309. <https://doi.org/10.1039/D1EE03437E>
- [2] Ng, K. S., Farooq, D. & Yang, A. Global biorenewable development strategies for sustainable aviation fuel production. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 150 (2021) 111502. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111502>
- [3] Webber, M. S. *et al.* Lignin deoxygenation for the production of sustainable aviation fuel blendstocks. *Nat. Mater.* 23 (2024) 1622–1638. <https://doi.org/10.1038/s41563-024-02024-6>
- [4] Owen, B., Lee, D. S. & Lim, L. Flying into the Future: Aviation Emissions Scenarios to 2050. *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 2255–2260. <https://doi.org/10.1021/es902530z>
- [5] Stone, M. L. *et al.* Continuous hydrodeoxygenation of lignin to jet-range aromatic hydrocarbons. *Joule* 6 (2022) 2324–2337. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2022.08.005>
- [6] Watson, M. J. *et al.* Sustainable aviation fuel technologies, costs, emissions, policies, and markets: A critical review. *J. Clean. Prod.* 449 (2024) 141472. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2024.141472>
- [7] Figueirêdo, M. B., Hita, I., Deuss, P. J., Venderbosch, R. H. & Heeres, H. J. Pyrolytic lignin: a promising biorefinery feedstock for the production of fuels and valuable chemicals. *Green Chem.* 24 (2022) 4680–4702. <https://doi.org/10.1039/D2GC00302C>
- [8] Hu, B. *et al.* Advances on the fast pyrolysis of biomass for the selective preparation of phenolic compounds. *Fuel Process. Technol.* 237 (2022) 107465. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2022.107465>
- [9] Lan, X., Hensen, E. J. M. & Weber, T. Hydrodeoxygenation of guaiacol over Ni₂P/SiO₂—reaction mechanism and catalyst deactivation. *Appl. Catal. A Gen.* 550 (2018) 57–66. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.10.018>
- [10] Zhang, J., Sun, J. & Wang, Y. Recent advances in the selective catalytic hydrodeoxygenation of lignin-derived oxygenates to arenes. *Green Chem.* 22 (2020) 1072–1098. <https://doi.org/10.1039/C9GC02762A>
- [11] Xia, Q. *et al.* Direct hydrodeoxygenation of raw woody biomass into liquid alkanes. *Nat. Commun.* 7 (2016) 11162. <https://doi.org/10.1038/ncomms11162>
- [12] Zasypalov, G. *et al.* Hydrodeoxygenation of guaiacol over halloysite nanotubes decorated with Ru nanoparticles: Effect of alumina acid etching on catalytic behavior and reaction pathways. *Appl. Catal. B Environ.* 342 (2024) <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.123425>
- [13] Zhu, X., Lobban, L. L., Mallinson, R. G. & Resasco, D. E. Bifunctional transalkylation and hydrodeoxygenation of anisole over a Pt/HBeta catalyst. *J. Catal.* 281 (2011) 21–29. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.03.030>
- [14] Peters, J. E., Carpenter, J. R. & Dayton, D. C. Anisole and Guaiacol Hydrodeoxygenation Reaction Pathways over Selected Catalysts. *Energy & Fuels* 29 (2015) 909–916. <https://doi.org/10.1021/ef502551p>
- [15] Mishra, R. K., Jaya Prasanna Kumar, D., Sankannavar, R., Binnal, P. & Mohanty, K. Hydro-deoxygenation of pyrolytic oil derived from pyrolysis of lignocellulosic biomass: A review. *Fuel* 360 (2024) 130473. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.130473>
- [16] Shu, R. *et al.* A review on the catalytic hydrodeoxygenation of lignin-derived phenolic compounds and the conversion of raw lignin to hydrocarbon liquid fuels. *Biomass and*

- Bioenergy 132 (2020) 105432. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.105432>
- [17] Echeandia, S. *et al.* Enhancement of phenol hydrodeoxygenation over Pd catalysts supported on mixed HY zeolite and Al₂O₃. An approach to O-removal from bio-oils. *Fuel* 117 (2014) 1061–1073. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.10.011>
- [18] Jing, Y., Dong, L., Guo, Y., Liu, X. & Wang, Y. Chemicals from Lignin: A Review of Catalytic Conversion Involving Hydrogen. *ChemSusChem* 13 (2020) 4181–4198. <https://doi.org/10.1002/cssc.201903174>
- [19] Teles, C. A. *et al.* The Effect of Metal Type on Hydrodeoxygenation of Phenol Over Silica Supported Catalysts. *Catal. Letters* 146 (2016) 1848–1857. <https://doi.org/10.1007/s10562-016-1815-5>
- [20] Teles, C. A. *et al.* Hydrodeoxygenation of Lignin-Derived Compound Mixtures on Pd-Supported on Various Oxides. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 9 (2021) 12870–12884. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c03720>
- [21] Barrios, A. M. *et al.* Hydrodeoxygenation of phenol over niobia supported Pd catalyst. *Catal. Today* 302 (2018) 115–124. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.03.034>
- [22] de Souza, P. M. *et al.* Hydrodeoxygenation of Phenol over Pd Catalysts. Effect of Support on Reaction Mechanism and Catalyst Deactivation. *ACS Catal.* 7 (2017) 2058–2073. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b02022>
- [23] Yang, Z. *et al.* Efficient hydrodeoxygenation of phenolic compounds and raw lignin-oil under a temperature-controlled phase-transfer catalysis. *Fuel* 291 (2021) 120091. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.120091>
- [24] Stokłosa, A., Kurek, S. S. & Laskowska, B. Binding Energy and the Heat of Chemisorption on Metallic Catalysts — A Thermodynamic Aspect. *Adsorpt. Sci. Technol.* 23 (2005) 161–172. <https://doi.org/10.1260/0263617054037790>
- [25] Nelson, R. C. *et al.* Experimental and Theoretical Insights into the Hydrogen-Efficient Direct Hydrodeoxygenation Mechanism of Phenol over Ru/TiO₂. *ACS Catal.* 5 (2015) 6509–6523. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b01554>
- [26] Almithn, A. & Hibbitts, D. Comparing Rate and Mechanism of Ethane Hydrogenolysis on Transition-Metal Catalysts. *J. Phys. Chem. C* 123 (2019) 5421–5432. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b11070>
- [27] Sinfelt, J. H. Specificity in Catalytic Hydrogenolysis by Metals. in *Advances in Catalysis* 23 (1973) 91–119. [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(08\)60299-0](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(08)60299-0)
- [28] Teles, C. A. *et al.* Catalytic upgrading of biomass pyrolysis vapors and model compounds using niobia supported Pd catalyst. *Appl. Catal. B Environ.* 238 (2018) 38–50. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.06.073>
- [29] Teles, C. A. *et al.* Hydrodeoxygenation of Phenol over Zirconia-Supported Catalysts: The Effect of Metal Type on Reaction Mechanism and Catalyst Deactivation. *ChemCatChem* 9 (2017) 2850–2863. <https://doi.org/10.1002/cctc.201700047>
- [30] Shao, Y. *et al.* Selective production of arenes via direct lignin upgrading over a niobium-based catalyst. *Nat. Commun.* 8 (2017) 16104. <https://doi.org/10.1038/ncomms16104>
- [31] Kepp, K. P. A Quantitative Scale of Oxophilicity and Thiophilicity. *Inorg. Chem.* 55 (2016) 9461–9470. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b01702>
- [32] Valle, B., Palos, R., Bilbao, J. & Gayubo, A. G. Role of zeolite properties in bio-oil deoxygenation and hydrocarbons production by catalytic cracking. *Fuel Process. Technol.* 227 (2022) 107130. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2021.107130>
- [33] Lahijani, P. *et al.* Upgrading biomass-derived pyrolysis bio-oil to bio-jet fuel through catalytic cracking and hydrodeoxygenation: A review of recent progress. *Energy Convers. Manag.* 268 (2022) 115956. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.115956>
- [34] Resende, K. A., Noronha, F. B. & Hori, C. E. Hydrodeoxygenation of phenol over

- metal supported niobia catalysts. *Renew. Energy* 149 (2020) 198–207.
<https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.12.061>
- [35] de Souza Garrido, G. *et al.* The role of vanadium oxide species on the performance of Pd/VOx/SiO₂ catalysts for HDO of phenol. *J. Catal.* 425 (2023) 155–169.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2023.06.016>
- [36] Heard, C. J., Hu, C., Skoglundh, M., Creaser, D. & Grönbeck, H. Kinetic Regimes in Ethylene Hydrogenation over Transition-Metal Surfaces. *ACS Catal.* 6 (2016) 3277–3286.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.5b02708>
- [37] Bjelić, A., Grilc, M., Huš, M. & Likozar, B. Hydrogenation and hydrodeoxygenation of aromatic lignin monomers over Cu/C, Ni/C, Pd/C, Pt/C, Rh/C and Ru/C catalysts: Mechanisms, reaction micro-kinetic modelling and quantitative structure-activity relationships. *Chem. Eng. J.* 359 (2019) 305–320. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.107>
- [38] Ambursa, M. M. *et al.* A review on catalytic hydrodeoxygenation of lignin to transportation fuels by using nickel-based catalysts. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 138 (2021) 110667. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110667>
- [39] Zhao, C., He, J., Lemonidou, A. A., Li, X. & Lercher, J. A. Aqueous-phase hydrodeoxygenation of bio-derived phenols to cycloalkanes. *J. Catal.* 280 (2011) 8–16.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.02.001>
- [40] Dong, L. *et al.* Size-dependent catalytic performance of ruthenium nanoparticles in the hydrogenolysis of a β -O-4 lignin model compound. *Catal. Sci. Technol.* 8 (2018) 735–745.
<https://doi.org/10.1039/C7CY02014G>
- [41] Guo, T., Xia, Q., Shao, Y., Liu, X. & Wang, Y. Direct deoxygenation of lignin model compounds into aromatic hydrocarbons through hydrogen transfer reaction. *Appl. Catal. A Gen.* 547 (2017) 30–36. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.07.050>
- [42] Nowak, I. & Ziolek, M. Niobium Compounds: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis. *Chem. Rev.* 99 (1999) 3603–3624.
<https://doi.org/10.1021/cr9800208>
- [43] Xia, Q. *et al.* Cooperative catalysis for the direct hydrodeoxygenation of vegetable oils into diesel-range alkanes over Pd/NbOPO₄. *Chem. Commun.* 52 (2016) 5160–5163.
<https://doi.org/10.1039/C5CC10419J>
- [44] Kang, S., Miao, R., Guo, J. & Fu, J. Sustainable production of fuels and chemicals from biomass over niobium based catalysts: A review. *Catal. Today* 10 (2021) 61–76.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.10.029>
- [45] Tanabe, K. & Okazaki, S. Various reactions catalyzed by niobium compounds and materials. *Appl. Catal. A Gen.* 133 (1995) 191–218. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(95\)00205-7](https://doi.org/10.1016/0926-860X(95)00205-7)
- [46] Guo, Y., Jing, Y., Xia, Q. & Wang, Y. NbO_x-Based Catalysts for the Activation of C–O and C–C Bonds in the Valorization of Waste Carbon Resources. *Acc. Chem. Res.* 55 (2022) 1301–1312. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.2c00097>
- [47] Guan, W., Chen, X., Tsang, C. W., Hu, H. & Liang, C. Highly Dispersed Rh/NbO_x Invoking High Catalytic Performances for the Valorization of Lignin Monophenols and Lignin Oil into Aromatics. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 9 (2021) 3529–3541.
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c08478>
- [48] Fang, Q. *et al.* Low temperature catalytic conversion of oligomers derived from lignin in pubescens on Pd/NbOPO₄. *Appl. Catal. B Environ.* 263 (2020) 118325.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118325>
- [49] He, J. *et al.* Mechanistic study on the depolymerization of typical lignin-derived oligomers catalyzed by Pd/NbOPO₄. *Mol. Catal.* 528 (2022) 112500.
<https://doi.org/10.1016/j.mcat.2022.112500>
- [50] Jogi, R. *et al.* Liquefaction of lignocellulosic biomass into phenolic monomers and

- dimers over multifunctional Pd/NbOPO₄ catalyst. *Renew. Energy* 233 (2024) 121148. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2024.121148>
- [51] Li, J., Lv, X., Wang, Y., Li, Q. & Hu, C. Hydrotreatment Upgrading of Bio-oil from Torrefaction of *Pubescens* in Alcohol over Pd/NbOPO₄. *ACS Omega* 3 (2018) 4836–4846. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b00180>
- [52] Rosa, Y. G., Oliveira, H. dos S. & Pasa, V. M. D. Solvent-free upgrading of eucalyptus bio-oil over Pd/NbOPO₄ for biofuel production. *Fuel* 404 (2026) 136145. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2025.136145>
- [53] Dong, L. *et al.* Mechanisms of Caromatic-C bonds cleavage in lignin over NbOx-supported Ru catalyst. *J. Catal.* 394 (2021) 94–103. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2021.01.001>
- [54] Hao, J. *et al.* A novel and efficient catalytic system composed of Ru-NbOPO₄ and decane for the hydrodeoxygenation of polycarbonate waste into cycloalkane fuels. *Fuel Process. Technol.* 273 (2025) 108223. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2025.108223>
- [55] Zhao, H. *et al.* An efficient bifunctional Ru-NbOPO₄ catalyst for the hydrodeoxygenation of aromatic ethers, phenols and real bio-oil. *Appl. Catal. A Gen.* 591 (2020) 117378. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.117378>
- [56] Mani, M., Kadam, G. G., Konwar, L. J. & Panda, A. B. Ru-supported mesoporous melamine polymers as efficient catalysts for selective hydrogenation of aqueous 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-bis-(hydroxymethyl)furan. *Biomass Convers. Biorefinery* 14 (2024) 6267–6284. <https://doi.org/10.1007/s13399-022-02768-8>
- [57] Mani, M. *et al.* Continuous hydrocyclization of aqueous levulinic acid to γ -valerolactone over bi-functional Ru/NbOPO₄/SBA-15 catalyst under mild conditions. *Appl. Catal. A Gen.* 643 (2022) 118744. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2022.118744>
- [58] Xi, J. *et al.* Direct conversion of cellulose into sorbitol with high yield by a novel mesoporous niobium phosphate supported Ruthenium bifunctional catalyst. *Appl. Catal. A Gen.* 459 (2013) 52–58. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.03.047>
- [59] Dong, L. *et al.* Breaking the Limit of Lignin Monomer Production via Cleavage of Interunit Carbon–Carbon Linkages. *Chem* 5 (2019) 1521–1536. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2019.03.007>
- [60] Yang, F. *et al.* Size Dependence of Vapor Phase Hydrodeoxygenation of m -Cresol on Ni/SiO₂ Catalysts. *ACS Catal.* 8 (2018) 1672–1682. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b04097>
- [61] ASTM. Specification for Aviation Turbine Fuel Containing Synthesized Hydrocarbons. *Annual Book of ASTM Standards* (2022) 1–16. <https://doi.org/10.1520/D7566-22>
- [62] Tan, E. C. *et al.* Conceptual process design and economics for the production of high-octane gasoline blendstock via indirect liquefaction of biomass through methanol/dimethyl ether intermediates. *Biofuels, Bioprod. Biorefining* 10 (2016) 17–35. <https://doi.org/10.1002/bbb.1611>
- [63] Ghosh, P., Hickey, K. J. & Jaffe, S. B. Development of a Detailed Gasoline Composition-Based Octane Model. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 337–345. <https://doi.org/10.1021/ie050811h>
- [64] Scaldaferri, C. A. & Pasa, V. M. D. Production of jet fuel and green diesel range biohydrocarbons by hydroprocessing of soybean oil over niobium phosphate catalyst. *Fuel* 245 (2019) 458–466. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.01.179>
- [65] Zhang, J. & Zhao, C. A new approach for bio-jet fuel generation from palm oil and limonene in the absence of hydrogen. *Chem. Commun.* 51 (2015) 17249–17252. <https://doi.org/10.1039/C5CC06601H>
- [66] Karatzos, S., van Dyk, J. S., McMillan, J. D. & Saddler, J. Drop-in biofuel production via conventional (lipid/fatty acid) and advanced (biomass) routes. Part I. *Biofuels, Bioprod.*

- Biorefining 11 (2017) 344–362. <https://doi.org/10.1002/bbb.1746>
- [67] Oh, Y.-K., Hwang, K.-R., Kim, C., Kim, J. R. & Lee, J.-S. Recent developments and key barriers to advanced biofuels: A short review. *Bioresour. Technol.* 257 (2018) 320–333. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.02.089>
- [68] Scaldaferri, C. A. & Pasa, V. M. D. Green diesel production from upgrading of cashew nut shell liquid. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 111 (2019) 303–313. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.04.057>
- [69] Corma, A. & Orchillés, A. V. Current views on the mechanism of catalytic cracking. *Microporous Mesoporous Mater.* 35–36 (2000) 21–30. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(99\)00205-X](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(99)00205-X)
- [70] Cheng, G. *et al.* On the product and transition-state shape selectivities in 2-heptene isomerization. *Chem. Phys. Lett.* 812 (2023) 140263. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2022.140263>
- [71] Abbot, J. & Wojciechowski, B. W. Catalytic cracking and skeletal isomerization of n - Hexene on ZSM-5 Zeolite. *Can. J. Chem. Eng.* 63 (1985) 451–461. <https://doi.org/10.1002/cjce.5450630314>
- [72] Weitkamp, J., Jacobs, P. A. & Martens, J. A. Isomerization and hydrocracking of C9 through C16 n-alkanes on Pt/HZSM-5 zeolite. *Appl. Catal.* 8 (1983) 123–141. [https://doi.org/10.1016/0166-9834\(83\)80058-X](https://doi.org/10.1016/0166-9834(83)80058-X)
- [73] Kustov, L. M., Vasina, T. V., Masloboishchikova, O. V., Khelkovskaya-Sergeeva, E. G. & Zeuthen, P. Cyclohexane ring opening on metal-oxide catalysts. in *Studies in Surface Science and Catalysis* 130 A (2000).227–232. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(00\)80961-1](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(00)80961-1)
- [74] Yan, J. *et al.* Upcycling polyolefins to methane-free liquid fuel by a Ru1-ZrO2 catalyst. *Nat. Commun.* 16 (2025) 2800. <https://doi.org/10.1038/s41467-025-57998-x>
- [75] Ono, Y. A survey of the mechanism in catalytic isomerization of alkanes. *Catal. Today* 81 (2003) 3–16. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(03\)00097-X](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(03)00097-X)
- [76] Chen, Y.-K., Hsieh, C.-H. & Wang, W.-C. The production of renewable aviation fuel from waste cooking oil. Part II: Catalytic hydro-cracking/isomerization of hydro-processed alkanes into jet fuel range products. *Renew. Energy* 157 (2020) 731–740. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.04.154>
- [77] Gault, F. G. Mechanisms of Skeletal Isomerization of Hydrocarbons on Metals. in *Advances in Catalysis* 30 (1981).1–95. [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(08\)60325-9](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(08)60325-9)
- [78] Kissin, Y. V. CHEMICAL MECHANISMS OF CATALYTIC CRACKING OVER SOLID ACIDIC CATALYSTS: ALKANES AND ALKENES. *Catal. Rev.* 43 (2001) 85–146. <https://doi.org/10.1081/CR-100104387>
- [79] Ramos, M. J., Gómez, J. P., Dorado, F., Sánchez, P. & Valverde, J. L. Hydroisomerization of a refinery naphtha stream over platinum zeolite-based catalysts. *Chem. Eng. J.* 126 (2007) 13–21. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.08.026>
- [80] Scaldaferri, C. A. & Pasa, V. M. D. Hydrogen-free process to convert lipids into bio-jet fuel and green diesel over niobium phosphate catalyst in one-step. *Chem. Eng. J.* 370 (2019) 98–109. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.03.063>
- [81] Silva Freitas, L. N., de Sousa, F. P., Rodrigues de Carvalho, A. & Pasa, V. M. D. Study of direct synthesis of bio-hydrocarbons from macauba oils using zeolites as catalysts. *Fuel* 287 (2021) 119472. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119472>
- [82] Music, D., Breunung, J., Mráz, S. & Schneider, J. M. Role of RuO 3 for the formation of RuO 2 nanorods. *Appl. Phys. Lett.* 100 (2012) 033108. <https://doi.org/10.1063/1.3677665>
- [83] de Saint Laumer, J. *et al.* Prediction of response factors for gas chromatography with flame ionization detection: Algorithm improvement, extension to silylated compounds, and application to the quantification of metabolites. *J. Sep. Sci.* 38 (2015) 3209–3217.

<https://doi.org/10.1002/jssc.201500106>

- [84] Huang, Y.-F. & Lo, S.-L. Predicting heating value of lignocellulosic biomass based on elemental analysis. *Energy* 191 (2020) 116501. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.116501>
- [85] Astm. Standard Test Method for Heat of Combustion of Liquid Hydrocarbon Fuels by Bomb Calorimeter. ASTM D 240-92 (reapproved 1997) (1997) 144–151. <https://doi.org/10.1520/D0240-19.2>
- [86] Cookson, D. J., Iliopoulos, P. & Smith, B. E. Composition-property relations for jet and diesel fuels of variable boiling range. *Fuel* 74 (1995) 70–78. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(94\)P4333-W](https://doi.org/10.1016/0016-2361(94)P4333-W)
- [87] Shu, R. *et al.* Efficient catalytic hydrodeoxygenation of phenolic compounds and bio-oil over highly dispersed Ru/TiO₂. *Fuel Process. Technol.* 184 (2019) 12–18. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.11.004>
- [88] Qiu, B. *et al.* Research progress in the preparation of high-quality liquid fuels and chemicals by catalytic pyrolysis of biomass: A review. *Energy Convers. Manag.* 261 (2022) 115647. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.115647>
- [89] Wang, X., Arai, M., Wu, Q., Zhang, C. & Zhao, F. Hydrodeoxygenation of lignin-derived phenolics – a review on the active sites of supported metal catalysts. *Green Chem.* 22 (2020) 8140–8168. <https://doi.org/10.1039/D0GC02610G>
- [90] Kumar, A., Jindal, M., Maharana, S. & Thallada, B. Lignin Biorefinery: New Horizons in Catalytic Hydrodeoxygenation for the Production of Chemicals. *Energy & Fuels* 35 (2021) 16965–16994. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c01651>
- [91] Zhou, Q., Zarei, A., De Girolamo, A., Yan, Y. & Zhang, L. Catalytic performance of scrap tyre char for the upgrading of eucalyptus pyrolysis derived bio-oil via cracking and deoxygenation. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 139 (2019) 167–176. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.02.001>
- [92] 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. *Appl. Catal. A Gen.* 407 (2011) 1–19. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.08.046>
- [93] Hu, X. *et al.* Polymerization on heating up of bio-oil: A model compound study. *AIChE J.* 59 (2013) 888–900. <https://doi.org/10.1002/aic.13857>
- [94] Bykova, M. V. *et al.* Ni-based sol–gel catalysts as promising systems for crude bio-oil upgrading: Guaiacol hydrodeoxygenation study. *Appl. Catal. B Environ.* 113–114 (2012) 296–307. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.11.051>
- [95] Fiorio, M. S., Butzge, J. C. & Apel, M. A. Chemical composition, production, biological properties, and patent registrations of Eucalyptus spp. pyroligneous extract: A systematic review. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 190 (2025) 107155. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2025.107155>
- [96] Prauchner, M. J., Pasa, V. M. D., Otani, C. & Otani, S. Characterization and Thermal Polymerization of Eucalyptus Tar Pitches. *Energy & Fuels* 15 (2001) 449–454. <https://doi.org/10.1021/ef000196o>
- [97] Amândio, M. S. T., Pereira, J. M., Rocha, J. M. S., Serafim, L. S. & Xavier, A. M. R. B. Getting Value from Pulp and Paper Industry Wastes: On the Way to Sustainability and Circular Economy. *Energies* 15 (2022) 4105. <https://doi.org/10.3390/en15114105>
- [98] Morya, R. *et al.* Recent advances in black liquor valorization. *Bioresour. Technol.* 350 (2022) 126916. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.126916>
- [99] Gao, X. *et al.* Hydrodeoxygenation of lignin-derived phenols into cycloalkanes by atomically dispersed Pt-polyoxometalate catalysts. *Appl. Catal. B Environ. Energy* 352 (2024) 124059. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2024.124059>
- [100] Zhang, X. *et al.* Hydrodeoxygenation of lignin-derived phenolic compounds to hydrocarbons over Ni/SiO₂–ZrO₂ catalysts. *Bioresour. Technol.* 134 (2013) 73–80.

<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.02.039>

[101] Shu, R. *et al.* Upgrading phenolic compounds and bio-oil through hydrodeoxygenation using highly dispersed Pt/TiO₂ catalyst. *Fuel* 239 (2019) 1083–1090.

<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.11.107>

[102] Insyani, R. *et al.* Improved hydrodeoxygenation of lignin-derived oxygenates and biomass pyrolysis oil into hydrocarbon fuels using titania-supported nickel phosphide catalysts. *Energy Convers. Manag.* 266 (2022) 115822.

<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.115822>

[103] He, C. *et al.* Selective hydrodeoxygenation of monophenolics from lignin bio-oil for preparing cyclohexanol and its derivatives over Ni-Co/Al₂O₃-MgO catalyst. *Ind. Crops Prod.* 202 (2023) 117045. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.117045>

[104] Yang, M., Liang, H., Yuan, Q., Yao, S. & Wang, C. In-situ hydrodeoxygenation of heavy bio-oil over Ce/Fe-based catalysts on different carriers in methanol solvent. *Energy* 320 (2025) 135438. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2025.135438>

[105] Wang, T. *et al.* Porous Pd-PdO Nanotubes for Methanol Electrooxidation. *Adv. Funct. Mater.* 30 (2020) 1–10. <https://doi.org/10.1002/adfm.202000534>

[106] de Souza, P. M., Nie, L., Borges, L. E. P., Noronha, F. B. & Resasco, D. E. Role of Oxophilic Supports in the Selective Hydrodeoxygenation of m-Cresol on Pd Catalysts. *Catal. Letters* 144 (2014) 2005–2011. <https://doi.org/10.1007/s10562-014-1337-y>

[107] Noronha, F. ., Aranda, D. A. ., Ordine, A. . & Schmal, M. The promoting effect of Nb₂O₅ addition to Pd/Al₂O₃ catalysts on propane oxidation. *Catal. Today* 57 (2000) 275–282. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00337-5](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00337-5)

[108] Xia, Q.-N. *et al.* Pd/NbOPO₄ Multifunctional Catalyst for the Direct Production of Liquid Alkanes from Aldol Adducts of Furans. *Angew. Chemie Int. Ed.* 53 (2014) 9755–9760. <https://doi.org/10.1002/anie.201403440>

[109] Brijaldo, M. H., Rojas, H. A., Martínez, J. J. & Passos, F. B. Effect of support on acetic acid decomposition over palladium catalysts. *J. Catal.* 331 (2015) 63–75.

<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.08.019>

[110] Xu, H. & Li, H. Regulating the crystal phase of Pd/Nb₂O₅ for vanillin selective HDO at room temperature. *J. Catal.* 423 (2023) 105–117. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2023.04.010>

[111] Emeis, C. A. Determination of integrated molar extinction coefficients for infrared absorption bands of pyridine adsorbed on solid acid catalysts. *J. Catal.* 141 (1993) 347–354. <https://doi.org/10.1006/jcat.1993.1145>

[112] Priolkar, K. R. *et al.* Formation of Ce_{1-x}Pd_xO_{2-δ} Solid Solution in Combustion-Synthesized Pd/CeO₂ Catalyst: XRD, XPS, and EXAFS Investigation. *Chem. Mater.* 14 (2002) 2120–2128. <https://doi.org/10.1021/cm0103895>

[113] Kibis, L. S., Simanenko, A. A., Stadnichenko, A. I., Zaikovskii, V. I. & Boronin, A. I. Probing of Pd⁴⁺ Species in a PdO_x-CeO₂ System by X-Ray Photoelectron Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* 125 (2021) 20845–20854. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c04646>

[114] Xia, Q., Xia, Y., Xi, J., Liu, X. & Wang, Y. Energy-efficient production of 1-octanol from biomass-derived furfural-acetone in water. *Green Chem.* 17 (2015) 4411–4417.

<https://doi.org/10.1039/C5GC01119A>

[115] Liu, D. *et al.* One-pot solvent-free sequential synthesis of high-density polycycloalkanes fuels from lignin-derivatives over laminated NbOPO₄ catalyst. *Fuel* 360 (2024) 130570. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.130570>

[116] Kibis, L. S., Stadnichenko, A. I., Koscheev, S. V., Zaikovskii, V. I. & Boronin, A. I. Highly Oxidized Palladium Nanoparticles Comprising Pd⁴⁺ Species: Spectroscopic and Structural Aspects, Thermal Stability, and Reactivity. *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 19342–19348. <https://doi.org/10.1021/jp305166k>

[117] Zhuang, G., Chen, Y., Zhuang, Z., Yu, Y. & Yu, J. Oxygen vacancies in metal oxides:

- recent progress towards advanced catalyst design. *Sci. China Mater.* 63 (2020) 2089–2118. <https://doi.org/10.1007/s40843-020-1305-6>
- [118] Jonsson, R. *et al.* Gas-Phase Phosphorous Poisoning of a Pt/Ba/Al₂O₃ NO_x Storage Catalyst. *Catalysts* 8 (2018) 155. <https://doi.org/10.3390/catal8040155>
- [119] Jiang, R., Tran, D. T., Li, J. & Chu, D. Ru@RuO₂ Core-Shell Nanorods: A Highly Active and Stable Bifunctional Catalyst for Oxygen Evolution and Hydrogen Evolution Reactions. *ENERGY Environ. Mater.* 2 (2019) 201–208. <https://doi.org/10.1002/eem2.12031>
- [120] Jeon, S. *et al.* RuO₂ Nanorods on Electrospun Carbon Nanofibers for Supercapacitors. *ACS Appl. Nano Mater.* 3 (2020) 3847–3858. <https://doi.org/10.1021/acsanm.0c00579>
- [121] Lian, H.-B., Lee, K.-Y., Chen, K.-Y. & Huang, Y.-S. Growth of needle-like RuO₂ nanocrystals on carbon nanotubes and their field emission characteristics. *Diam. Relat. Mater.* 18 (2009) 541–543. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2008.10.054>
- [122] Khoury, C. G. & Vo-Dinh, T. Gold Nanostars For Surface-Enhanced Raman Scattering: Synthesis, Characterization and Optimization. *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 18849–18859. <https://doi.org/10.1021/jp8054747>
- [123] Atta, S., Rangan, S. & Fabris, L. Highly Tunable Growth and Etching of Silica Shells on Surfactant-Free Gold Nanostars. *ChemNanoMat* 6 (2020) 53–57. <https://doi.org/10.1002/cnma.201900459>
- [124] Thommes, M. *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 87 (2015) 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
- [125] Jehng, J. M. & Wachs, I. E. Structural chemistry and Raman spectra of niobium oxides. *Chem. Mater.* 3 (1991) 100–107. <https://doi.org/10.1021/cm00013a025>
- [126] Lima, S. *et al.* Valorization of olive mill waste fractions and production of furfural and 5-hydroxymethylfurfural by heterogeneous catalysis over Nb₂O₅, NbOPO₄ and TiO₂-PO₄ catalysts. *Chem. Eng. J.* 497 (2024) 154654. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.154654>
- [127] HARDCASTLE, F. & WACHS, I. Determination of niobium-oxygen bond distances and bond orders by Raman spectroscopy. *Solid State Ionics* 45 (1991) 201–213. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(91\)90153-3](https://doi.org/10.1016/0167-2738(91)90153-3)
- [128] Lima, S., García-López, E. I., Adawy, A., Marci, G. & Scargiali, F. Valorisation of *Chlorella* sp. biomass in 5-HMF through a two-step conversion in the presence of Nb₂O₅ and NbOPO₄ and optimisation through reactive extraction. *Chem. Eng. J.* 471 (2023) 144583. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.144583>
- [129] Korotcov, A. V., Huang, Y.-S., Tiong, K.-K. & Tsai, D.-S. Raman scattering characterization of well-aligned RuO₂ and IrO₂ nanocrystals. *J. Raman Spectrosc.* 38 (2007) 737–749. <https://doi.org/10.1002/jrs.1655>
- [130] Kim, M. H. *et al.* Growth direction determination of a single RuO₂ nanowire by polarized Raman spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010) 21–24. <https://doi.org/10.1063/1.3435475>
- [131] Chen, C. C. *et al.* The growth and characterization of well aligned RuO₂ nanorods on sapphire substrates. *J. Phys. Condens. Matter* 16 (2004) 8475–8484. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/16/47/002>
- [132] Khani, Y. *et al.* Al-MIL-53 metal-organic framework supported Ru catalyst for selective hydrodeoxygenation of lignin-derived phenols into cyclohexane. *Chem. Eng. J.* 490 (2024) 151637. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.151637>
- [133] Wang, F. *et al.* Catalytic behavior of supported Ru nanoparticles on the (101) and (001) facets of anatase TiO₂. *RSC Adv.* 4 (2014) 10834–10840. <https://doi.org/10.1039/c3ra47076h>
- [134] Wang, X., Liu, Y. & Wu, Z. Highly active NbOPO₄ supported Cu-Ce catalyst for

- NH₃-SCR reaction with superior sulfur resistance. *Chem. Eng. J.* 382 (2020) 122941. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122941>
- [135] Sawhill, S. Thiophene hydrodesulfurization over supported nickel phosphide catalysts. *J. Catal.* 215 (2003) 208–219. [https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(03\)00018-6](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(03)00018-6)
- [136] Liu, H., Liu, Z. & Feng, L. Bonding state synergy of the NiF₂/Ni₂P hybrid with the co-existence of covalent and ionic bonds and the application of this hybrid as a robust catalyst for the energy-relevant electrooxidation of water and urea. *Nanoscale* 11 (2019) 16017–16025. <https://doi.org/10.1039/C9NR05204F>
- [137] Menezes, P. W. *et al.* Uncovering the Nature of Active Species of Nickel Phosphide Catalysts in High-Performance Electrochemical Overall Water Splitting. *ACS Catal.* 7 (2017) 103–109. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b02666>
- [138] Chen, T. *et al.* Three-Dimensional Ni₂P Nanoarray: An Efficient Catalyst Electrode for Sensitive and Selective Nonenzymatic Glucose Sensing with High Specificity. *Anal. Chem.* 88 (2016) 7885–7889. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.6b02216>
- [139] Li, M., Miura, H. & Shishido, T. Phosphorus-Enhanced Ru/TiO₂ Catalysts: A Leap in Selective CO₂ to CO Conversion. *Energy & Fuels* 38 (2024) 10050–10061. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.4c00666>
- [140] Luo, Z., Wang, Y., He, M. & Zhao, C. Precise oxygen scission of lignin derived aryl ethers to quantitatively produce aromatic hydrocarbons in water. *Green Chem.* 18 (2016) 433–441. <https://doi.org/10.1039/C5GC01790D>
- [141] Song, C. *et al.* Size dependence of structural parameters in fcc and hcp Ru nanoparticles, revealed by Rietveld refinement analysis of high-energy X-ray diffraction data. *Sci. Rep.* 6 (2016) 31400. <https://doi.org/10.1038/srep31400>
- [142] Zhong, S. *et al.* Lattice expansion in ruthenium nanozymes improves catalytic activity and electro-responsiveness for boosting cancer therapy. *Nat. Commun.* 15 (2024) 8097. <https://doi.org/10.1038/s41467-024-52277-7>
- [143] Runnebaum, R. C., Lobo-Lapidus, R. J., Nimmanwudipong, T., Block, D. E. & Gates, B. C. Conversion of Anisole Catalyzed by Platinum Supported on Alumina: The Reaction Network. *Energy & Fuels* 25 (2011) 4776–4785. <https://doi.org/10.1021/ef2010699>
- [144] Zhou, H. *et al.* Hydrogenolysis Cleavage of the C sp²–C sp³ Bond over a Metal-Free NbOPO₄ Catalyst. *ACS Catal.* 12 (2022) 4806–4812. <https://doi.org/10.1021/acscatal.2c00034>
- [145] Orita, H. & Itoh, N. Simulation of phenol formation from benzene with a Pd membrane reactor: ab initio periodic density functional study. *Appl. Catal. A Gen.* 258 (2004) 17–23. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2003.08.001>
- [146] Zhu, X., Nie, L., Lobban, L. L., Mallinson, R. G. & Resasco, D. E. Efficient Conversion of m-Cresol to Aromatics on a Bifunctional Pt/HBeta Catalyst. *Energy & Fuels* 28 (2014) 4104–4111. <https://doi.org/10.1021/ef500768r>
- [147] Abbot, J. Active sites and intermediates for isomerization and cracking of cyclohexane on HY. *J. Catal.* 123 (1990) 383–395. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(90\)90137-9](https://doi.org/10.1016/0021-9517(90)90137-9)
- [148] Stuart, B. H. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. (2004). <https://doi.org/10.1002/0470011149>
- [149] Ma, D., Lu, S., Liu, X., Guo, Y. & Wang, Y. Depolymerization and hydrodeoxygenation of lignin to aromatic hydrocarbons with a Ru catalyst on a variety of Nb-based supports. *Chinese J. Catal.* 40 (2019) 609–617. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(19\)63317-6](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(19)63317-6)
- [150] Zhu, X., Mallinson, R. G. & Resasco, D. E. Role of transalkylation reactions in the conversion of anisole over HZSM-5. *Appl. Catal. A Gen.* 379 (2010) 172–181. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.03.018>
- [151] Hart, A., Patel, H. & Onwudili, J. A. Sustainable aviation fuel-range intermediates

- from self-aldol condensation of cyclohexanone using low-cost niobium phosphate catalyst. *J. Clean. Prod.* 508 (2025) 145597. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2025.145597>
- [152] Lorenzo, D., Santos, A., Simón, E. & Romero, A. Kinetic of Alkali Catalyzed Self-Condensation of Cyclohexanone. *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 2257–2265. <https://doi.org/10.1021/ie303213p>
- [153] Xia, Q. *et al.* Selective One-Pot Production of High-Grade Diesel-Range Alkanes from Furfural and 2-Methylfuran over Pd/NbOPO 4. *ChemSusChem* 10 (2017) 747–753. <https://doi.org/10.1002/cssc.201601522>
- [154] Shen, Z. *et al.* Bifunctional Pt/H β catalyzed alkylation and hydrodeoxygenation of phenol and cyclohexanol in one-pot to synthesize high-density fuels. *Fuel* 334 (2023) 126634. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126634>
- [155] MIKI, Y. The selectivity in ring opening of cyclohexane and methylcyclopentane over a nickel-alumina catalyst. *J. Catal.* 49 (1977) 278–284. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(77\)90267-6](https://doi.org/10.1016/0021-9517(77)90267-6)
- [156] Corma, A., Mocholi, F., Orchilles, V., Koermer, G. S. & Madon, R. J. Methylcyclohexane and methylcyclohexene cracking over zeolite Y catalysts. *Appl. Catal.* 67 (1990) 307–324. [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)84453-X](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)84453-X)
- [157] Fascella, S., Cavallotti, C., Rota, R. & Carrà, S. Quantum Chemistry Investigation of Key Reactions Involved in the Formation of Naphthalene and Indene. *J. Phys. Chem. A* 108 (2004) 3829–3843. <https://doi.org/10.1021/jp037518k>
- [158] Mebel, A. M., Landera, A. & Kaiser, R. I. Formation Mechanisms of Naphthalene and Indene: From the Interstellar Medium to Combustion Flames. *J. Phys. Chem. A* 121 (2017) 901–926. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.6b09735>
- [159] Mebel, A. M., Georgievskii, Y., Jasper, A. W. & Klippenstein, S. J. Pressure-dependent rate constants for PAH growth: formation of indene and its conversion to naphthalene. *Faraday Discuss.* 195 (2016) 637–670. <https://doi.org/10.1039/C6FD00111D>
- [160] Chen, Q. & Froment, G. F. Thermal cracking of substituted aromatic hydrocarbons. II. Kinetic study of the thermal cracking of n-propylbenzene and ethylbenzene. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 21 (1991) 51–77. [https://doi.org/10.1016/0165-2370\(91\)80015-Z](https://doi.org/10.1016/0165-2370(91)80015-Z)
- [161] Cordero-Lanzac, T. *et al.* Revealing the pathways of catalyst deactivation by coke during the hydrodeoxygenation of raw bio-oil. *Appl. Catal. B Environ.* 239 (2018) 513–524. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.07.073>
- [162] Gou, M.-L. *et al.* Coking and deactivation behavior of ZSM-5 during the isomerization of styrene oxide to phenylacetaldehyde. *Catal. Commun.* 98 (2017) 116–120. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2017.04.035>
- [163] Zhang, H., Shao, S., Xiao, R., Shen, D. & Zeng, J. Characterization of Coke Deposition in the Catalytic Fast Pyrolysis of Biomass Derivates. *Energy & Fuels* 28 (2014) 52–57. <https://doi.org/10.1021/ef401458y>
- [164] Liu, C. *et al.* Novel Nonstoichiometric Niobium Oxide Anode Material with Rich Oxygen Vacancies for Advanced Lithium-Ion Capacitors. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 15 (2023) 5387–5398. <https://doi.org/10.1021/acsami.2c22206>
- [165] Li, C. *et al.* Self-Accommodation Induced Electronic Metal–Support Interaction on Ruthenium Site for Alkaline Hydrogen Evolution Reaction. *Adv. Mater.* 35 (2023) 1–9. <https://doi.org/10.1002/adma.202301369>
- [166] Gao, J. S. & Tian, Z. Q. Surface Raman spectroscopic studies of ruthenium, rhodium and palladium electrodes deposited on glassy carbon substrates. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 53 (1997) 1595–1600. [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(96\)01855-0](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(96)01855-0)
- [167] Martínez Tejada, L. M., Muñoz, A., Centeno, M. A. & Odriozola, J. A. In-situ Raman spectroscopy study of Ru/TiO₂ catalyst in the selective methanation of CO. *J. Raman*

- Spectrosc. 47 (2016) 189–197. <https://doi.org/10.1002/jrs.4774>
- [168] Morgan, D. J. Resolving ruthenium: XPS studies of common ruthenium materials. *Surf. Interface Anal.* 47 (2015) 1072–1079. <https://doi.org/10.1002/sia.5852>
- [169] Schoonover, J. R., Ni, J., Roecker, L., White, P. S. & Meyer, T. J. Structural and Resonance Raman Studies of an Oxygen-Evolving Catalyst. Crystal Structure of $[(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Ru}^{\text{III}}\text{ORu}^{\text{IV}}(\text{OH})(\text{bpy})_2](\text{ClO}_4)_4$. *Inorg. Chem.* 35 (1996) 5885–5892. <https://doi.org/10.1021/ic960348o>
- [170] Caillol, S. The future of cardanol as small giant for biobased aromatic polymers and additives. *Eur. Polym. J.* 193 (2023) 112096. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2023.112096>
- [171] Mgaya, J. *et al.* Cashew nut shell: a potential bio-resource for the production of bio-sourced chemicals, materials and fuels. *Green Chem.* 21 (2019) 1186–1201. <https://doi.org/10.1039/C8GC02972E>
- [172] Zhao, Y., Guo, X. & Fang, Y. Coprocessing of cashew nut shell liquid and phenol model compounds with VGO in a pilot-scale FCC riser. *Energy* 307 (2024) 132764. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2024.132764>
- [173] Anilkumar, P. **Cashew Nut Shell Liquid**. *Cashew Nut Shell Liquid: A Goldfield for Functional Materials* (2017). <https://doi.org/10.1007/978-3-319-47455-7>
- [174] Mazzetto, S. E., Lomonaco, D. & Mele, G. Óleo da castanha de caju: oportunidades e desafios no contexto do desenvolvimento e sustentabilidade industrial. *Quim. Nova* 32 (2009) 732–741. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000300017>
- [175] Subbarao, C. N. ., Krishna Prasad, K. M. . & Prasad, V. S. R. . Review on Applications, Extraction, Isolation and Analysis of Cashew Nut Shell Liquid (CNSL). 06 (2011) 21–41.
- [176] Gedam, P. H. & Sampathkumaran, P. S. Cashew nut shell liquid: Extraction, chemistry and applications. *Prog. Org. Coatings* 14 (1986) 115–157. [https://doi.org/10.1016/0033-0655\(86\)80009-7](https://doi.org/10.1016/0033-0655(86)80009-7)
- [177] Rodrigues, F. H. A., Souza, J. R. R., França, F. C. F., Ricardo, N. M. P. S. & Feitosa, J. P. A. Thermal Oligomerisation of Cardanol. *e-Polymers* 6 (2006) 1–14. <https://doi.org/10.1515/epoly.2006.6.1.1027>
- [178] Singh, H. *et al.* Magnetically Recoverable Ni/NiO Catalyst for Hydrogenation of Cashew Nut Shell Oil to Value-Added Products. *Energy & Fuels* 33 (2019) 5332–5342. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b00663>
- [179] Hapsari, M. T., Trisunaryanti, W., Falah, I. I. & Permata, M. L. Coating of Pd and Co on Mordenite for a Catalyst of Hydrotreating of Cashew Nut Shell Liquid into Biofuel. *Indones. J. Chem.* 20 (2020) 1092. <https://doi.org/10.22146/ijc.48633>
- [180] Wang, X. *et al.* Chlorine-Modified Ru/TiO₂ Catalyst for Selective Guaiacol Hydrodeoxygenation. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 9 (2021) 3083–3094. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c07292>
- [181] Lomonaco, D., Maia, F. J. N. & Mazzetto, S. E. Thermal evaluation of cashew nutshell liquid as new bioadditives for poly(methyl methacrylate). *J. Therm. Anal. Calorim.* 111 (2013) 619–626. <https://doi.org/10.1007/s10973-012-2383-6>
- [182] Campelo, J. M., Garcia, A., Gutierrez, J. M., Luna, D. & Marinas, J. M. Skeletal isomerization of cyclohexene on AlPO₄ catalysts. *Can. J. Chem.* 61 (1983) 2567–2571. <https://doi.org/10.1139/v83-442>
- [183] Madhusudhan, V., Sivasamban, M. A., Vaidyeswaran, R. & Rao, M. B. Kinetics of hydrogenation of cardanol. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 20 (1981) 625–629. <https://doi.org/10.1021/i200015a007>
- [184] de Souza, P. M. *et al.* Role of Keto Intermediates in the Hydrodeoxygenation of Phenol over Pd on Oxophilic Supports. *ACS Catal.* 5 (2015) 1318–1329.

<https://doi.org/10.1021/cs501853t>

- [185] Zhang, J., Sun, J., Sudduth, B., Pereira Hernandez, X. & Wang, Y. Liquid-phase hydrodeoxygenation of lignin-derived phenolics on Pd/Fe: A mechanistic study. *Catal. Today* 339 (2020) 305–311. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.12.027>
- [186] Li, L., Dong, L., Liu, X., Guo, Y. & Wang, Y. Selective production of ethylbenzene from lignin oil over FeOx modified Ru/Nb2O5 catalyst. *Appl. Catal. B Environ.* 260 (2020) 118143. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118143>
- [187] Riazi, M. R. ***Characterization and Properties of Petroleum Fractions***. (2007). <https://doi.org/10.1520/MNL50-EB>
- [188] Keller, C. L., Doppalapudi, K. R., Woodroffe, J.-D. & Harvey, B. G. Solvent-free dehydration, cyclization, and hydrogenation of linalool with a dual heterogeneous catalyst system to generate a high-performance sustainable aviation fuel. *Commun. Chem.* 5 (2022) 113. <https://doi.org/10.1038/s42004-022-00725-0>
- [189] Hassan, M., Pfaender, H. & Mavris, D. N. Feasibility Analysis of Aviation CO₂ Emission Goals Under Uncertainty. in *17th AIAA Aviation Technology, Integration, and Operations Conference* (2017).1–8. <https://doi.org/10.2514/6.2017-3267>
- [190] Abrantes, I., Ferreira, A. F., Silva, A. & Costa, M. Sustainable aviation fuels and imminent technologies - CO₂ emissions evolution towards 2050. *J. Clean. Prod.* 313 (2021) 127937. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127937>
- [191] TIAN, R. *et al.* Synthesis of the hierarchical Fe-substituted porous HBeta zeolite and the exploration of its catalytic performance. *J. Fuel Chem. Technol.* 47 (2019) 1476–1485. [https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(19\)30059-3](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(19)30059-3)
- [192] Cambor, M. A., Corma, A. & Valencia, S. Characterization of nanocrystalline zeolite Beta. *Microporous Mesoporous Mater.* 25 (1998) 59–74. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(98\)00172-3](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(98)00172-3)
- [193] Lanza, R., Järås, S. G. & Canu, P. Partial oxidation of methane over supported ruthenium catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* 325 (2007) 57–67. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.03.005>
- [194] PARRY, E. An infrared study of pyridine adsorbed on acidic solids. Characterization of surface acidity. *J. Catal.* 2 (1963) 371–379. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(63\)90102-7](https://doi.org/10.1016/0021-9517(63)90102-7)
- [195] Sousa, F. P., Silva, L. N., de Rezende, D. B., de Oliveira, L. C. A. & Pasa, V. M. D. Simultaneous deoxygenation, cracking and isomerization of palm kernel oil and palm olein over beta zeolite to produce biogasoline, green diesel and biojet-fuel. *Fuel* 223 (2018) 149–156. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.03.020>
- [196] Patil, B. R., Bari, A. H., Pinjari, D. V. & Pandit, A. B. Kinetic Modelling of Hydrogenation of Cardanol over Pd/C Catalyst. *Indian Chem. Eng.* 60 (2018) 88–103. <https://doi.org/10.1080/00194506.2017.1301224>
- [197] Drews, A. Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography. in *Manual on Hydrocarbon Analysis, 6th Edition* (2023).444-444–11. <https://doi.org/10.1520/D2887-23>
- [198] Test Method for Distillation of Petroleum Products and Liquid Fuels at Atmospheric Pressure. (2023) <https://doi.org/10.1520/D0086-23AE02>
- [199] Wang, X. *et al.* Study on the deactivation process of dimethyl ether carbonylation reaction over Mordenite catalyst. *Fuel* 286 (2021) 119480. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119480>

APÊNDICE A

Resultados complementares

Reações com o bio-óleo

Tabela A1. Composição completa do bio-óleo de eucaliptos destilado.

Número	Composto	C	H	O	Fração molar (%)
1	3-Metil-1,2-ciclopentanodiona	6	8	2	1,8
2	3-Metilfenol	7	8	1	0,9
3	2-Metoxifenol	7	8	2	1,0
4	Maltol	6	6	3	5,5
5	Catecol	6	6	2	2,2
6	Creosol	8	10	2	6,6
7	3-Metoxi-1,2-benzenodiol	7	8	3	7,3
8	4-Etil-2-metoxifenol	9	12	2	3,3
9	2,6-Dimetoxifenol	8	10	3	46,0
10	Eugenol	10	12	2	1,2
11	2,4-Dimetoxifenol	8	10	3	1,4
12	2-Metoxi-4-propilfenol	10	14	2	2,0
13	1,2,3-Trimetoxi-5-metilbenzeno	10	14	3	0,9
14	2,6-Dimetoxi-4-metilfenol	9	12	3	14,6
15	2,6-Dimetoxi-4-etilfenol	10	14	3	4,2
16	2,6-Dimetoxi-4-propilfenol	11	16	3	1,0

Tabela A2. Composição completa do produto de desoxigenação do bio-óleo na presença do suporte de NbOPO₄.

Número	Tempo de retenção (min)	Composto	C	H	O	Área (%)
1	17,807	Ciclopentanona	5	8	1	0,1
2	20,466	2-Metil-ciclopentanona	6	10	1	0,8
3	20,814	3-Metil-ciclopentanona	6	10	1	0,3
4	23,591	Ciclohexanona	6	10	1	0,4
5	24,223	2-metil-2-Ciclopenten-1-ona	6	8	1	0,4
6	24,422	Butirolactona	4	6	2	0,6
7	28,057	Fenol	6	6	1	2,2
8	31,788	2-Metil-fenol	7	8	1	1,6
9	32,736	3-Metil-fenol,	7	8	1	3,8
10	33,710	2-Metoxi-fenol	7	8	2	8,9
11	36,432	2,5-Dimetil-fenol	8	10	1	3,0
12	37,380	2,3-dimetil-fenol	8	10	1	3,9
13	38,231	2-Metoxi-5-metilfenol	8	10	2	2,7
14	38,675	3,4-dimetil-fenol	8	10	1	5,2
15	38,890	Creosol	8	10	2	4,0
16	40,810	2-Etil-5-metil-fenol	9	12	1	1,3
17	41,741	2-Etil-4-metil-fenol	9	12	1	4,1
18	42,236	3-Metoxi-1,2-Benzenodiol	7	8	3	15,7
19	42,901	4-Etil-2-metoxi-fenol	9	12	2	5,1
20	44,378	Álcool 3-metoxibenzeno	8	10	2	3,5
21	45,910	2,6-Dimetoxi-fenol	8	10	3	18,8
22	46,450	3,4-Dimetoxi-fenol	8	10	3	3,2
23	46,633	2-metoxi-4-propil-fenol	10	14	2	1,8
24	49,537	1,2,3-Trimetoxibenzeno	9	12	3	5,0
25	49,820	1-(2,3,4-Trihidroxifenil)-etanona	8	8	4	2,0
26	52,398	5-terc-butilpirogallol	10	14	3	1,8

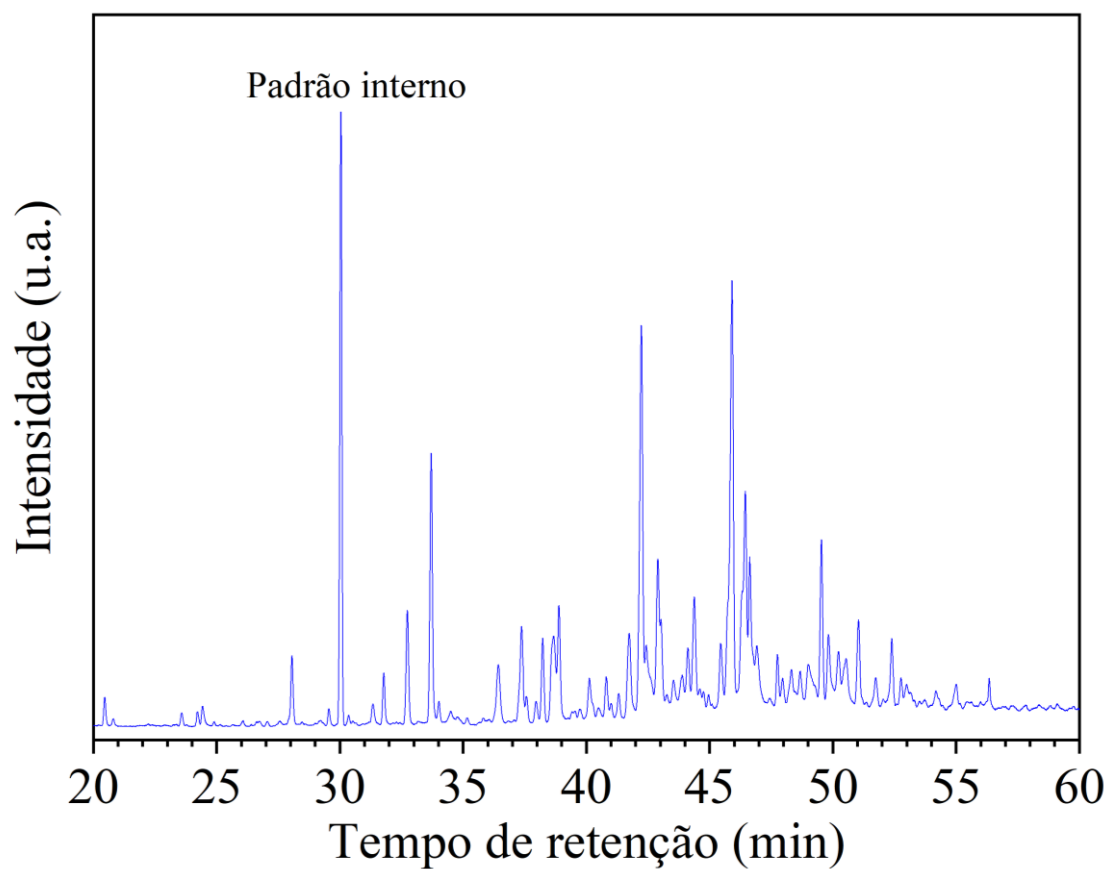


Figura A1. Cromatograma de CG-EM do produto obtido na desoxigenação do bio-óleo na presença do suporte de NbOPO_4 .

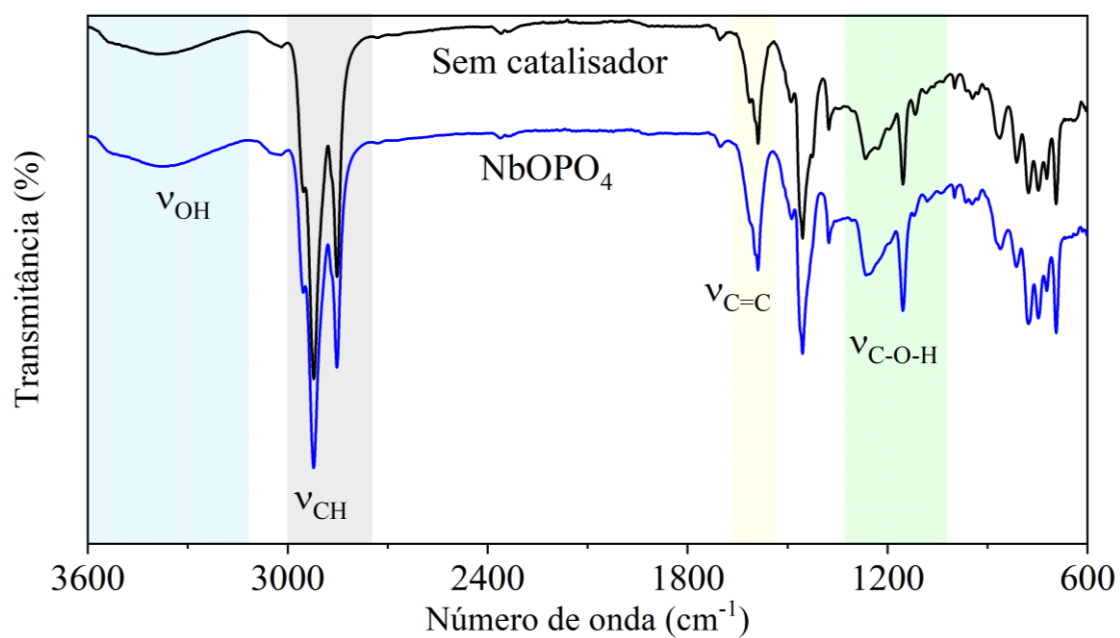
Reações com o LCC na presença do NbOPO₄ (sem metal)

Figura A2. Espectro de FTIR após a reação de hidrotratamento do LCC com e sem o suporte de NbOPO₄.

Produção acadêmica durante o doutorado

Artigo publicado

Artigo intitulado “*Solvent-free upgrading of eucalyptus bio-oil over Pd/NbOPO₄ for biofuel production*” publicado na revista *Fuel*, cujo **fator de impacto** na data desta tese foi de **7,5**.

Link para o artigo: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2025.136145>

Fuel 404 (2026) 136145



Contents lists available at ScienceDirect

Fuel

journal homepage: www.elsevier.com/locate/fuel



Full Length Article

Solvent-free upgrading of eucalyptus bio-oil over Pd/NbOPO₄ for biofuel production

Yuri Gontijo Rosa , Henrique dos Santos Oliveira, Vânia Márcia Duarte Pasa ^{*}

Chemistry Department, Universidade Federal de Minas Gerais, Av. Antônio Carlos 6627, Pampulha, Belo Horizonte, MG CEP 31270-901, Brazil

ARTICLE INFO Keywords: Wood tar Waste Pyrolysis Niobium phosphate Transalkylation Hydrodeoxygenation	ABSTRACT Bio-oils derived from lignocellulosic biomass offer a sustainable, abundant, and cost-effective alternative for fuel and industrial decarbonization. However, their high oxygen content and tendency to undergo polymerization reactions present challenges for the use of these raw materials. This work demonstrates that Pd/NbOPO₄ catalyst can convert 100 % of the compounds present in eucalyptus bio-oil through a solvent-free process, thereby avoiding polymerization reactions. Under optimized conditions, the catalyst achieved a selectivity of 66.9 % and a yield of 53.0 mol% for hydrocarbons, while decreasing the oxygen content by 83.1 %. The product presented a lower heating value of 39.8 MJ/kg, representing a 53.5 % increase over the original bio-oil. The catalyst's performance arises from the effect of Pd hydrogenation activity and the C-O bond cleavage properties of NbOPO₄, enabling both demethoxylation/demethylation, transalkylation and hydrodeoxygenation. This solvent-free approach simplifies bio-oil upgrading, reduces the waste generated, and presents a process for producing biofuels and other higher-value chemicals with potential industrial applications.
--	--

Artigos submetidos ou a serem submetidos

Estão em processo de submissão 3 outros artigos relacionados ao tema da tese, de conversão de compostos fenólicos em hidrocarbonetos, sendo eles:

Artigo 2 – Single-step sustainable aviation fuel production from cashew nut shell liquid over Ru/NbOPO₄ and HBeta catalysts

Artigo 3 – In-situ activation of RuO_2 nanocrystals supported on NbOPO_4 for solvent-free transalkylation and hydrodeoxygenation of eucalyptus bio-oil

Artigo 4 – Solvent-free hydrodeoxygenation of cashew nut shell liquid over Ru/NbOPO_4 toward renewable marine-range hydrocarbons

Outro artigo usando o catalisador Ru/NbOPO_4 nas reações de desoxigenação do óleo de fritura residual também foi desenvolvido durante este período do doutorado e será submetido para publicação.

Artigo 5 – Fast solvent-free hydroprocessing of waste cooking oil to produce green diesel over Ru/NbOPO_4 catalysts

Deposito de patente enviada para o INPI

Durante esta tese, foi depositado uma patente para produção de biocombustíveis usando o catalisador NiPNb , intitulada “CATALISADORES BIMETÁLICOS, PROCESSOS DE DESOXIGENAÇÃO E USO” cujo processo é BR 10 2025 000140 3.



06/01/2025 870250000703
10:48

29409162330076025

Pedido nacional de Invenção, Modelo de Utilidade, Certificado de Adição de Invenção e entrada na fase nacional do PCT

Número do Processo: BR 10 2025 000140 3

Dados do Depositante (71)

Depositante 1 de 1

Nome ou Razão Social: UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Tipo de Pessoa: Pessoa Jurídica

CPF/CNPJ: 17217985000104

Nacionalidade: Brasileira

Qualificação Jurídica: Instituição de Ensino e Pesquisa

Endereço: Av. Antônio Carlos, 6627 - Unidade Administrativa II - 2º andar- sala 2011

Cidade: Belo Horizonte

Estado: MG

CEP: 31270-901

País: Brasil

Telefone: (31) 3409-6430

Fax:

Outros dois processos de avaliação para depósito de patentes estão sendo realizados na CTIT da UFMG, sendo eles:

NI 70/2025 – Processo de produção de biocombustível a partir de matérias primas lignocelulósicas (óleos ou gorduras de origem animal ou vegetal e bio-óleo) empregando catalisadores combinados ou não com óxidos metálicos;

NI 71/2025 – Catalisador de fosfato de nióbio (NbOPO₄) impregnado com nanoestruturas de RuO₂ em formas de bastões, agulhas e estrelas e o seu processo de obtenção. Uso do catalisador em processos de produção de compostos fenólicos alquilados (aditivos antioxidantes) e biocombustíveis.

Prêmios e entrevistas

Durante a tese de doutorado, o autor foi vencedor de dois prêmios de trabalho destaque no 2º Congresso de bioquerosene de aviação e hidrocarbonetos sustentáveis para aviação e 11º congresso brasileiro de P&D em petróleo e gás.



Premiação RBQAV

Certificamos que o trabalho “PRODUÇÃO DE BIOHIDROCARBONETOS A PARTIR DO LÍQUIDO DA CASCA DA CASTANHA-DE-CAJU (LCC)” de autoria Rosa, Y.G.; Pasa, V.M.D.; Oliveira, H.S. apresentado por Yuri Gontijo Rosa foi premiado como melhor trabalho na modalidade pôster no 2º Congresso da Rede Brasileira de Bioquerosene e Hidrocarbonetos Sustentáveis para Aviação (2º Congresso RBQAV) no período de 16 a 18 de maio de 2022 em Natal-RN.

Agradeço a sua presença e até o próximo congresso!

Amanda Gondim
Coordenadora RBQAV



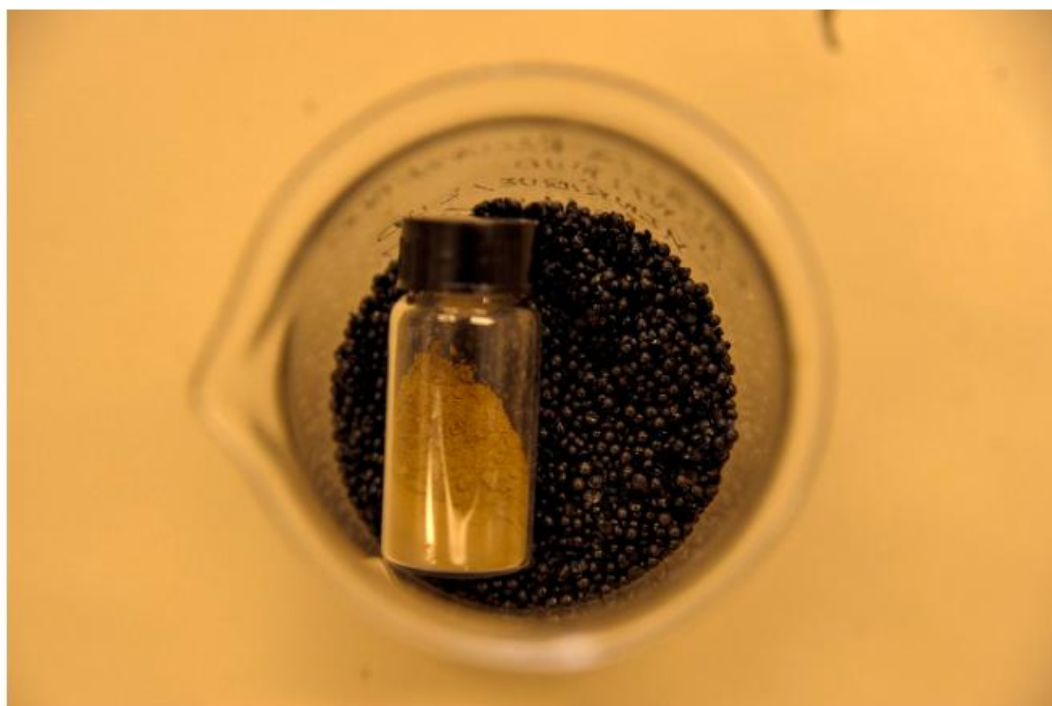
A patente depositada rendeu duas entrevistas para a TV UFMG, que saiu no YouTube (<https://www.youtube.com/watch?v=homMbzsI40>) e no site da UFMG (<https://ufmg.br/comunicacao/noticias/grupo-da-quimica-desenvolve-tecnologia-que-transforma-oleos-descartaveis-em-combustiveis-sustentaveis>), o que gerou bastante repercussão.

Grupo da Química desenvolve tecnologia que transforma óleos descartáveis em combustíveis sustentáveis

Catalisador gera produto que neutraliza a emissão de gases causadores do efeito estufa

quarta-feira, 26 de fevereiro 2025, às 08h34

atualizado em quarta-feira, 26 de fevereiro 2025, às 16h52



Catalisador no formato de pó e adaptado para a forma de esferas, o que possibilita o uso na planta-piloto em condições próximas às industriais

Foto: Jebs Lima | UFMG

Com a grande repercussão do projeto desenvolvido com o catalisador da patente e com o escalonamento da tecnologia em um reator de fluxo contínuo, este trabalho gerou uma entrevista para o Jornal Nacional na TV Globo (<https://g1.globo.com/jornal-nacional/noticia/2025/03/20/pesquisadores-brasileiros-desenvolvem-produto-que-pode-aumentar-oferta-de-combustivel-menos-poluente-para-aviacao.ghml>), que no outro dia, também foi apresentado no MG TV.

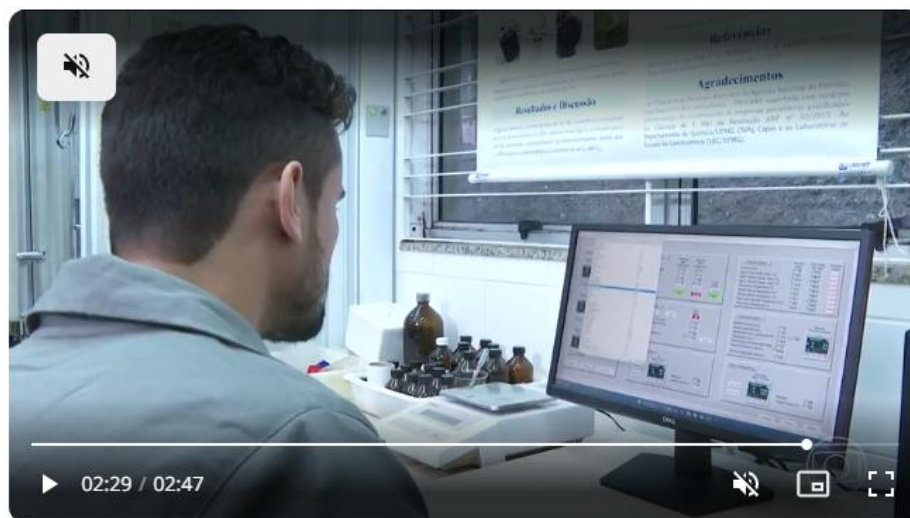
JORNAL NACIONAL

Pesquisadores brasileiros desenvolvem produto que pode aumentar oferta de combustível menos poluente para aviação

O Combustível Sustentável de Aviação já é usado em alguns países da Europa e da América do Norte. Ele reduz a emissão de gás carbônico entre 70% e 90% em comparação ao querosene de aviação.

Por Jornal Nacional

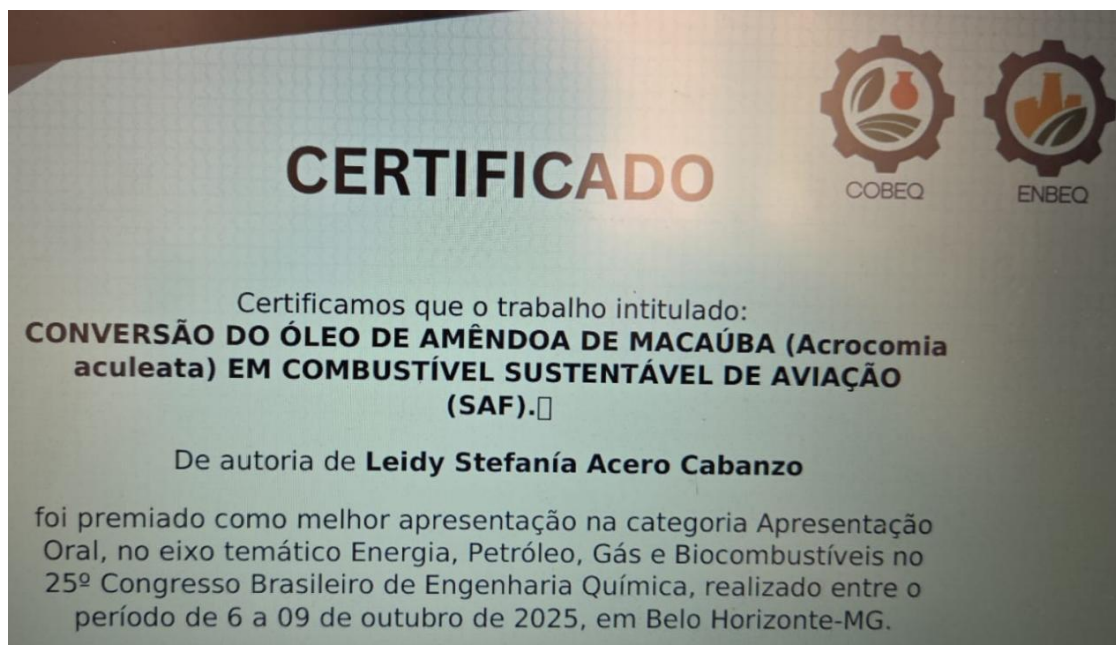
20/03/2025 21h40 · Atualizado há 3 meses



Pesquisadores brasileiros desenvolveram um produto que pode aumentar a oferta de combustível menos poluente para aviação

Trabalho da mestrandia Leidy Stefanía Acero Cabanzo, coorientada pelo doutorando, intitulado **“CONVERSÃO DO ÓLEO DE AMÊNDOA DE MACAÚBA (*Acrocomia aculeata*) EM COMBUSTÍVEL SUSTENTÁVEL DE AVIAÇÃO (SAF)”** foi premiado como melhor apresentação oral da área de energia, petróleo, gás e biocombustíveis no 25º Congresso Brasileiro de Engenharia Química, que ocorreu em Belo Horizonte – MG entre os dias 06 e 10 de outubro de 2025 (foi realizado o pedido

de correção/inclusão dos nomes dos outros autores no certificado do prêmio, que ainda será enviado).



Criação da startup NSGreen Fuels (edital NAVE)

Com o potencial do catalisador desenvolvido e com a tecnologia para escalonamento, foi criada uma startup chamada de **NSGreen Fuels** (<https://www.linkedin.com/company/nsgreen-fuels/>) que tem como foco a produção de biocombustíveis avançados a partir de matérias-primas de baixa qualidade e sem tratamento prévio. O projeto desenvolvido com base no catalisador proposto nesta tese tem grande relevância, que levou o segundo lugar no edital NAVE publicado pela ANP (<https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/tecnologia-meio-ambiente/nave-edital>).

RESULTADO FINAL - Edital de Chamamento Púb

IDENTIFICAÇÃO				1ª FASE DE SELEÇÃO										
ID	Macro Tema	Desafio	CNPJ	Nota Critério 1	Nota Critério 2 (ELIMINATÓRIO)	Nota Critério 3 (ELIMINATÓRIO)	Nota Critério 4	Nota Critério 5	Nota Critério 6	Nota Critério 7	Nota Critério 8	Nota Critério 9	MÉDIA FASE 1	STATUS APÓS A FASE 1
127	M3 - TECNOLOGIAS EM TRANSFORMAÇÃO DIGITAL	DESAFIO 44 - MRV DE CARBONO: FERRAMENTAS PARA MONITORAMENTO E VERIFICAÇÃO EM ESCALA	24.204.553/0001-24	4,5	5,0	4,5	4,5	5,0	4,0	5,0	4,5	4,5	4,625	Habilitado para Fase 2
331	M1 - TECNOLOGIAS PARA EXPLORAÇÃO, PRODUÇÃO, REFINO E DESCOMISSIONAMENTO	DESAFIO 3 - INOVAÇÃO EM CATALISADORES PARA BIOCOMBUSTÍVEIS E E-FUELS	57.872.588/0001-90	5,0	5,0	4,0	3,0	1,0	3,5	5,0	4,5	5,0	3,950	Habilitado para Fase 2
173	M1 - TECNOLOGIAS PARA EXPLORAÇÃO, PRODUÇÃO, REFINO E DESCOMISSIONAMENTO	DESAFIO 15 - NANOTECNOLOGIA E NANOROBÓTICA PARA SOLUÇÃO DE PROBLEMAS DE FLOW ASSURANCE EM SISTEMAS PETROLÍFEROS	56.418.947/0001-71	5,0	4,3	5,0	3,0	2,7	3,3	4,0	5,0	5,0	4,100	Habilitado para Fase 2
170	M5 - TECNOLOGIAS PARA CONFIABILIDADE DE SISTEMAS, SEGURANÇA OPERACIONAL E PROTEÇÃO AMBIENTAL	DESAFIO 59 - GAMIFICAÇÃO PARA TREINAMENTOS DE SEGURANÇA OPERACIONAL COM USO DE TÉCNICAS COMPUTACIONAIS	47.206.241/0001-55	5,0	5,0	4,0	3,0	5,0	4,0	5,0	4,0	5,0	4,350	Habilitado para Fase 2

blico 1ª Edição do NAVE - Programa ANP de Empreendedorismo - 30/05/2025

		2ª FASE DE SELEÇÃO												3ª FASE DE SELEÇÃO		
1	COMENTÁRIOS	Nota Ponderada Critério 1	Nota Ponderada Critério 2	Nota Ponderada Critério 3	Nota Ponderada Critério 4	Nota Ponderada Critério 5	Nota Ponderada Critério 6	Soma Notas Ponderadas de 1 a 6	Nota Ponderada Critério 7	Nota Ponderada Critério 8	Soma Notas Ponderadas de 7 a 8	MÉDIA FINAL	STATUS APÓS A FASE 2	COMENTÁRIOS	APROVADOS PARA CONTRATAÇÃO?	HOUE RECURSO?
	ra	2,250	0,500	0,450	0,475	0,425	0,400	4,500	3,150	1,500	4,650	4,575	Habilitado para Fase 3	Classificado dentro do orçamento disponível do programa	APROVADO	NÃO
	ra	2,200	0,420	0,460	0,420	0,440	0,400	4,340	3,360	1,260	4,620	4,480	Habilitado para Fase 3	Classificado dentro do orçamento disponível do programa	APROVADO	NÃO
ra		2,125	0,425	0,425	0,400	0,450	0,400	4,225	3,150	1,275	4,425	4,325	Habilitado para Fase 3	Classificado dentro do orçamento disponível do programa	APROVADO	NÃO
ra		2,333	0,400	0,333	0,433	0,400	0,433	4,333	2,800	1,200	4,000	4,167	Habilitado para Fase 3	Classificado dentro do orçamento disponível do programa	APROVADO	NÃO

Trabalhos enviados para congressos

2º Congresso da Rede Brasileira de Biocombustíveis e Hidrocarbonetos Sustentáveis para Aviação – Natal/RN no período de 16 a 18 de maio de 2022;



Produção de Biohidrocarbonetos a partir do Líquido da Casca da Castanha-de-Caju (LCC)

Yuri G. Rosa, Henrique S. Oliveira, Vânia M. D. Pasa (UFMG, vmdpasa@gmail.com).

Área 2: Processos de produção, rotas tecnológicas e catalisadores.

11º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás – Belém/PA no período de 10 a 12 de novembro de 2022;



TÍTULO DO TRABALHO:

Conversão do Líquido da Casca da Castanha-de-Caju (LCC) em Hidrocarbonetos na faixa do Diesel Verde

AUTORES:

Yuri Gontijo Rosa
Henrique dos Santos Oliveira
Vânia Márcia Duarte Pasa

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal de Minas Gerais

5º Encontro de Catálise da Regional 2 – Rio de Janeiro/RJ no período de 09 a 10 de março de 2023;



SBCat
Regional RJ, MG e ES
5º Encontro de Catálise - 2023



09 e 10 de Março de 2023 – Rio de Janeiro – RJ - Brasil

Conversão do Óleo da Amêndoa da Macaúba em Combustíveis Sustentáveis Para Aviação

Leidy S. A. Cabanzo¹, Jordi G.P. Dhondt¹, Yuri G. Rosa^{1*}, Henrique S. Oliveira¹, Vânia M. D. Pasa¹

¹Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Química, Laboratório de Ensaios de Combustíveis, 6627 – Av. Antônio Carlos, Belo Horizonte, MG 31270-901, Brazil. [*yuri-gontijo@hotmail.com](mailto:yuri-gontijo@hotmail.com)



SBCat
Regional RJ, MG e ES
5º Encontro de Catálise - 2023



09 e 10 de Março de 2023 – Rio de Janeiro – RJ - Brasil

Desoxigenação do Óleo de Fritura Residual na presença de Nióbio

Yuri G. Rosa¹, Victor M. Soares¹, Henrique S. Oliveira¹, Vânia M. D. Pasa¹

¹Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Química, Laboratório de Ensaios de Combustíveis, 6627 Avenida Antônio Carlos, Belo Horizonte, MG 31270-901, Brasil. Email: Yuri-gontijo@hotmail.com

22º Congresso Brasileiro de Catálise – Bento Gonçalves/RS no período de 25 a 29 de setembro de 2023;



Hidrodessoxigenação e Alquilação Simultâneas de Compostos Fenólicos sobre Pd/NbOPO₄ e H-Beta para Produção de Biogasolina

Yuri G. Rosa¹, Victor M. Soares¹, Henrique S. Oliveira¹, Vânia M. D. Pasa¹

¹Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Química, Laboratório de Ensaios de Combustíveis, 6627 Avenida Antônio Carlos, Belo Horizonte, MG 31270-901, Brasil. e-mail: Yuri-gontijo@hotmail.com

24º Congresso Brasileiro de Engenharia Química – Salvador/BA no período de 01 a 04 de outubro de 2023;



DESOXIGENAÇÃO DO ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA PARA PRODUÇÃO DE BIOQUEROSENE, DIESEL VERDE E BIOGLP

Y.G. ROSA¹, V. M. SOARES¹, H dos S. OLIVEIRA¹, V.M.D. PASA¹

¹Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Química – Laboratório de Ensaios de Combustíveis (LEC/UFGM)

E-mail para contato: prh1.lufmg@gmail.com

3º Congresso da Rede Brasileira de Biocombustíveis e Hidrocarbonetos Sustentáveis para Aviação – Foz do Iguaçu/PR no período de 17 a 19 de junho de 2024;



3º Congresso da Rede Brasileira de Biocombustíveis e Hidrocarbonetos Sustentáveis para Aviação

Desoxigenação sem Solvente de Compostos Fenólicos

Yuri G. Rosa, Henrique S. Oliveira, Vânia M. D. Pasa (UFGM, yuri-gontijo@hotmail.com)

Área 2: Processos de produção, rotas tecnológicas e catalisadores.

Avaliação dos programas de Recursos Humanos da ANP – 2022 e 2024



PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS LÍQUIDOS E GASOSOS A PARTIR DO ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA

YURI GONTIJO ROSA (Nível bolsa – DSC)

Bolsista PRH-ANP 1.1, UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS (UFGM)

VÂNIA MÁRCIA DUARTE PASA e HENRIQUE DOS SANTOS OLIVEIRA



Avaliação
do Programa de
Recursos Humanos
da ANP – 2024

PRODUÇÃO EM ÚNICA ETAPA DE BIOHIDROCARBONETOS PARA SAF A PARTIR DO LÍQUIDO DA CASCA DA CASTANHA-DE-CAJU (LCC)

YURI GONTIJO ROSA (Nível bolsa – DSC)

Bolsista PRH-ANP 1.1, UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS (UFMG)

HENRIQUE DOS SANTOS OLIVEIRA e VÂNIA MÁRCIA DUARTE PASA

48ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – Campinas/SP no período de 8 a 11 de junho de 2025

Avaliação da Desoxigenação (DO) do Líquido da Casca da Castanha-de-Caju (LCC) a partir da Espectroscopia na Região do Infravermelho Médio (FTIR)

Mayra P. Fonseca (IC)¹, Yuri G. Rosa (PG)^{1*}, Henrique O. Santos (PQ)¹, Vânia M. D. Pasa (PQ)¹.

mayrapf.ufmg@gmail.com; Yuri-gontijo@hotmail.com.

¹Departamento de Química, UFMG.

Palavras Chave: Desoxigenação, Isomerização, FTIR, Biocombustível, Sustentabilidade.

Conversão do Óleo da Polpa de Macaúba em Hidrocarbonetos na Faixa de Querosene de Aviação

Ludmila T. Damasceno ^{*}(IC),¹ Yuri G. Rosa (PQ),² Henrique S. Oliveira (PQ),² Vânia M. D. Pasa (PG),¹.

ludmilatls@ufmg.br

¹Departamento de Química, UFMG

Palavras Chave: Desoxigenação, Isomerização, Bioquerosene, Aviação, Sustentabilidade.

25º Congresso Brasileiro de Engenharia Química – Belo Horizonte/MG no período de 6 a 10 de outubro de 2025

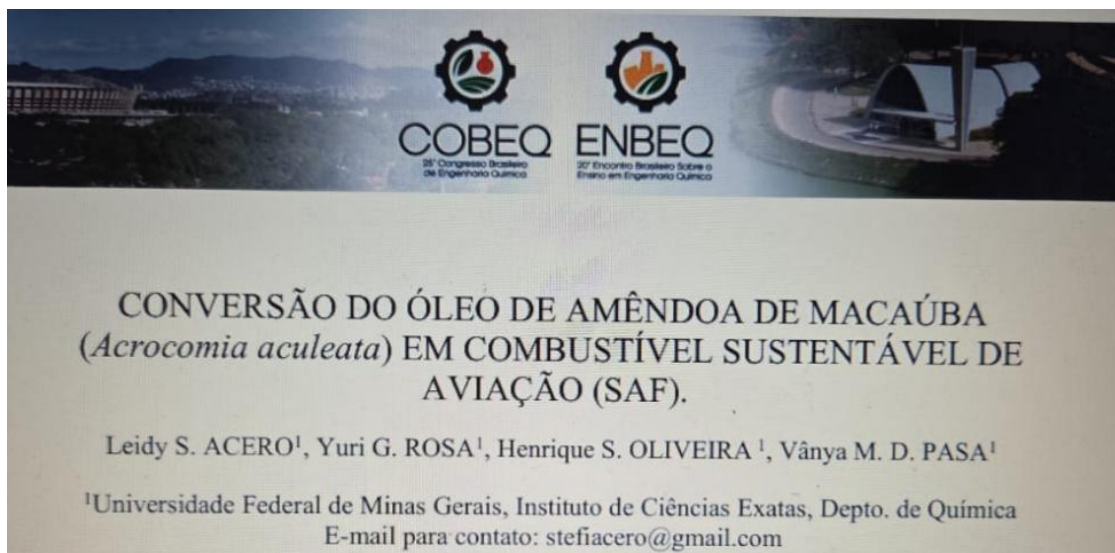


Obtenção de biogasolina a partir do coprocessamento do líquido da casca da castanha-de-caju (LCC) com o bio-óleo de eucaliptos destilado

Y.G. ROSA¹, H dos S. OLIVEIRA, V.M.D. PASA¹

¹Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Química
E-mail para contato: yuri-gontijo@hotmail.com

Trabalho apresentado pela mestrandia Leidy Stefanía Acero Cabanzo no 25º Congresso Brasileiro de Engenharia Química – Belo Horizonte/MG no período de 6 a 10 de outubro de 2025.



Coorientação de alunos de iniciação científica

Durante o período do doutorado, o doutorando pode ajudar a coorientar 5 alunos de iniciação científica que trabalharam diretamente nos trabalhos da tese e em outros trabalhos que foram apresentados em congressos pelos estudantes de iniciação científica.

Victor Muniz Soares – Período de 2022 a 2023;
Jordi Georges Petrus Dhondt – Período de 2022 a 2023;
Leidy Stefania Acero Cabanzo – Período de 2022 a 2023;
Mayra Possole da Fonseca – Período de 2024 a 2025;
Ludmila Teles Damasceno Camarão – Período de 2024 a 2025.

Informações adicionais sobre o autor

E-mail: yuri-gontijo@hotmail.com

Contato: (31) 99247-2981

Lattes: <http://lattes.cnpq.br/9983542426210375>

Orcid iD: <https://orcid.org/0000-0002-7084-7739>

ResearchGate: <https://www.researchgate.net/profile/Yuri-Rosa>

LinkedIn: <https://www.linkedin.com/in/yurir/>

Scopus: <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=59913900700>